Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 20 (1947)

Heft:

Artikel: Die Struktur des Ozon-Moleküls

Autor: Melcher, D.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111798

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 28.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Die Struktur des Ozon-Moleküls

von D. Melcher.

(22. XII. 1946.)

Zusammenfassung: Es wurde nach dem Ramanspektrum reinen flüssigen Ozons gesucht. Als Ergebnis zeigten sich trotz extrem langen Belichtungszeiten keine Raman-Linien. Diese Tatsache wird auf Grund der aus Elektronenbeugungsversuchen bekannten geometrischen Konfiguration des Moleküls diskutiert.

1. Einleitung.

Die Frage nach der Struktur des Ozons beschäftigte in den letzten zwanzig Jahren verschiedentlich die Physik und die physikalische Chemie, so dass die Zahl der darüber erschienenen Publikationen beträchtlich ist, hoffte man doch mit ihrer restlosen Abklärung eine tiefere Einsicht in das gesamte Problem der Sauerstoff-Dreielektronen-Bindung zu erhalten. Trotzdem die Ergebnisse sorgfältig ausgeführter Absorptionsmessungen im ultraroten Spektralgebiete vorliegen, ist es bis heute noch nicht möglich die Grundschwingungen des Moleküls vollkommen eindeutig festzulegen. Es schien daher gerechtfertigt, eine solche Zuordnung mit Hilfe des Ramaneffektes zu versuchen. Eine diesbezügliche Untersuchung war allerdings schon im Jahre 1932 und 1934 von Sutherland und Gerhard¹)²) an einem flüssigen O₃-O₂-Gemisch ohne Erfolg durchgeführt worden. Inzwischen hatte sich herausgestellt, dass auch reines flüssiges O₃ bei vorsichtiger Bearbeitung nicht so explosiv ist, wie man früher glaubte, und es wurde daher in der vorliegenden Arbeit ausschliesslich das Streulicht reinen flüssigen Ozons untersucht.

¹⁾ G. SUTHERLAND und S. L. GERHARD, Nature 130, 241 (1932).

²⁾ G. Sutherland und S. L. Gerhard, Proc. Roy. Soc. A. 141, 515 (1934).

2. Theoretische Betrachtung über den Ramaneffekt¹).

Während das Vorhandensein der reinen Schwingungsfrequenzen im ultraroten Spektrum an die Bedingung geknüpft ist, dass die durch eine einfallende elektromagnetische Welle erzwungene Schwingung von solcher Art ist, dass dabei das permanente elektrische Moment des Moleküls sich ändert, ist für das Auftreten einer Ramanfrequenz die Änderung des induzierten elektrischen Momentes notwendige Bedingung. Daraus lassen sich die Auswahlregeln, welche aus den theoretisch möglichen Schwingungsformen die sogenannten ramanaktiven bezeichnen, besonders im Falle einfacher Moleküle, leicht bestimmen.

Es sei M_i die i^{te} Komponente eines durch ein elektrisches Feld E der einfallenden Lichtwelle induzierten elektrischen Momentes, das mit den k Komponenten E_k durch den Polarisierbarkeitstensor α_{ik} verknüpft ist:

$$M_i = \sum_k \alpha_{i\,k} E_k$$
 .

Das α_{ik} ist eine Funktion der Normalkoordinate q und bedeutet den Polarisierbarkeitstensor der Elektronenwolke eines Moleküls bei festgehaltenen Kernen. Beim Übergang eines Moleküls vom Schwingungszustande mit der Quantenzahl v' in den Zustand der Quantenzahl v kann dann und nur dann die charakteristische Ramanfrequenz ausgestrahlt werden, wenn die Matrix

$$(\alpha_{ik})_{vv'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{ik}(q) \, \Psi_v(q) \, \Psi_{v'}^*(q) \, dq \neq 0 \, \text{ ist.}$$

Dabei ist die Eigenfunktion Ψ_v des v^{ten} Zustandes das Produkt der einzelnen Eigenfunktionen Ψ_{v_j} $(j=1,\ldots,3n-6)$ des harmonischen Oszillators, welche jede nur von je einer einzigen Koordinate q_j abhängt: $\Psi_v = \Psi_{v_1} \cdot \Psi_{v_2} \cdot \ldots \cdot \Psi_{v_{3n-6}}$. (n = Anzahl der Atome im Molekül).

Machen wir nun für $\alpha_{ik}(q)$ mit Placzek den Ansatz

$$\alpha_{ik}(q) = (\alpha_{ik})_0 + \Delta \alpha_{ik},$$

wobei $(\alpha_{ik})_0$ den Polarisierbarkeitstensor für q=0 bedeutet, so liefert dieser Letztere, als von q unabhängige Grösse, zusammen mit den orthogonalen Eigenfunktionen $\Psi_v \Psi_v^*$ keinen Beitrag zur

¹⁾ G. Placzek, Z. f. Phys. 70, 84 (1931).

Matrix $(\alpha_{ik})_{vv'}$, währenddem der Ausdruck $\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \alpha_{ik}(q) \, \Psi_v(q) \, \Psi_{v'}^*(q) \, dq$ unmittelbar für den Ramaneffekt verantwortlich ist. Ist nun der Integrand I eine ungerade Funktion der q, d. h. I(q) = -I(-q), so ist das Integral von $-\infty$ bis $+\infty$ = Null und der Übergang ist ramaninaktiv. I kann aus zwei Gründen eine ungerade Funktion werden:

- a) Ψ_v $\Psi_{v'}^*$ sei gerade, d. h. Δv_j (die Differenz zweier Quantenzahlen) sei gerade, aber gleichzeitig sei zufolge einer gewissen Molekülsymmetrie $\alpha_{ik}(q) = -\alpha_{ik}(-q)$, so ist I eine ungerade Funktion von q.
- b) $\Psi_v \Psi_{v'}^*$ sei ungerade, d. h. Δv_j sei ungerade und gleichzeitig auch noch zufolge der Molekülsymmetrie $\alpha_{ik}(q) = \alpha_{ik}(-q)$, so ist I eine ungerade Funktion von q.

Placzek¹) hat nun die Symmetrien der 32 Kristallklassen daraufhin untersucht, wie sich in jedem einzelnen Falle die $\alpha_{ik}(q)$ bei Ausübung einer Deckoperation transformieren. Daraus lassen sich unter der Voraussetzung, dass $\Delta v_i = 1$ (also wie unter b) ungerade) sei, die Auswahlregeln für den Ramaneffekt bei gegebener Molekülsymmetrie angeben. Dabei ist aber zu beachten, dass erstens in I ein Ψ_{v_j} auch zufälligerweise Null werden könnte, und dass zweitens keine Angaben über die Intensität eines gemäss den obigen Auswahlregeln ramanaktiven Überganges gemacht werden können.

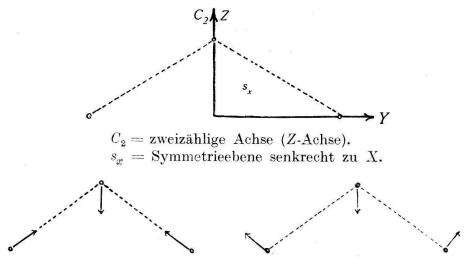
Die Ergebnisse der Placzek'schen Untersuchung kann man nun auf das Ozon-Molekül anwenden. Der folgenden Betrachtung werden die Resultate eines von Shand und Spurr²) ausgeführten Experimentes zugrunde gelegt. Diese Autoren haben die Molekülform mit Hilfe eines Elektronenbeugungsversuches an gasförmigem O³ festgelegt und finden einen Valenzwinkel von $127^{\circ} \pm 3^{\circ}$ und einen mittleren Abstand zwischen dem zentralen und den äusseren Atomen von 1,25 ± 0,02 ÅE. Diese Daten stehen zwar im Widerspruch zu einer von Adel und Dennison³) ausgeführten Ultrarot-Banden-Analyse, welche aus der Rotationsstruktur einer bestimmten Bande einen Valenzwinkel von 34° erhalten. Es steht jedoch als Resultat aller neueren Untersuchungen fest, dass für das Ozon-Molekül nur eine gewinkelte Struktur mit der Form eines gleichschenkligen Dreieckes in Frage kommt, so dass man sich im Sinne der Betrach-

¹⁾ PLACZEK, l. c.

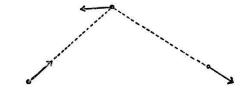
²) W. Shand and R. A. Spurr, J. Am. Chem. Soc. 65, 179 (1943).

³⁾ A. Adel und D. M. Dennison, J. Chem. Phys. 14, 379 (1946).

tung Placzeks auf die Kristallklasse C_{2v} beschränken kann, was folgendes ergibt:



Zwei ultrarotaktive Schwingungen in der Y-Z-Ebene, $M_z \neq 0$. Beide sind ramanaktiv: $\alpha_{ik} = 0$, aber $\alpha_{ii} \neq 0$.



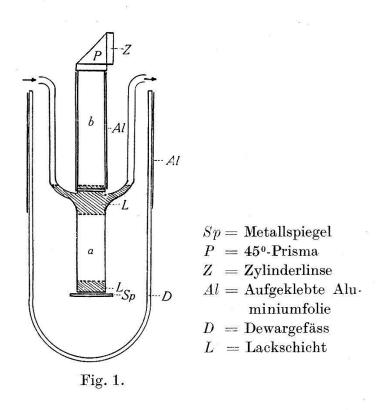
Eine ultrarot-aktive Schwingung in der Y-Z-Ebene, $\mathbf{M}_y \neq 0$, $\alpha_{xz} \neq 0$, also ramanaktiv.

Als Ergebnis dieser Betrachtung kann zusammenfassend gesagt werden, dass bei der in unserem Falle vorliegenden Molekülsymmetrie die Raman-Linien aller drei Grundschwingungen mit den obigen rein geometrisch abgeleiteten Auswahlregeln verträglich sind, und dass sie im Streuspektrum erwartet werden können. Neben dem Einfluss der Symmetrieeigenschaften eines Moleküls auf die Änderung der Polarisierbarkeit der Kernbewegung liegt aber auch noch ein solcher der Bindungstypen vor. Sind nämlich die Atome jonogen gebunden, so steht das Bindungselektron in erster Näherung nur unter der Einwirkung des ihm zugehörigen Kernes und die Polarisierbarkeit ist weitgehend unabhängig von den Abstandsveränderungen, die bei den Schwingungen auftreten. So zeigen z. B. Salze, deren jonogene Bindung eindeutig feststeht, keine Ramanstreuung. Meistens hat hingegen die Molekülbindung auch eine homöopolare Komponente, wodurch das Auftreten von Ramanlinien wieder möglich wird. So treten beim HCl, das zu 83 % homöopolare Bindung aufweist, die Ramanlinien noch auf, während sie beim HF, das nur noch 40% homöopolaren Charakter hat, fehlen.

3. Versuchsanordnung.

- a) Verflüssigung des Ozons: Als Ozongeneratoren dienten drei Berthelot-Rohre, die parallel an einer Sauerstoffbombe lagen. Der über P₂O₅ vorgetrocknete Sauerstoff durchströmte erst die zur Erreichung einer bessern Ausbeute in festem CO2 eingebetteten und mit einer Wechselspannung eines Induktoriums betriebenen Ozonisatoren, dann, zwecks weiterer Ausfrierung von noch vorhandener Feuchtigkeit, eine ebenfalls mit festem CO2 gekühlte Falle und endlich das in flüssigen Sauerstoff eingetauchte Verflüssigungsgefäss. In diesem wurde das Ozon mit Licht bestrahlt. Die Durchflussmenge war vorerst mit Hilfe eines photometrisch ausgewerteten Absorptionsversuches in einem Quarzgefäss (unter Beobachtung der im Ultravioletten liegenden Hartley-Bande) auf eine optimale Ausbeute einreguliert worden. Die drei Ozonisatoren, von denen jeder eine Entladungsfläche von ca. 150 cm² hatte, lieferten in 5 Stunden 6 cm³ flüssiges O₃. Trotzdem das den flüssigen Sauerstoff enthaltende unversilberte Dewargefäss oben mit einer dicken Filzschicht abgeschlossen war, häuften sich im Verlaufe von ca. zwanzig Stunden soviele Eiskristalle an, dass das Gefäss zur Reinigung entleert und damit auch das flüssige O₃ erneuert werden musste. Das mittels der eben beschriebenen Verflüssigungsmethode angereicherte Ozon scheint weitgehend von eventuell mitverflüssigtem Sauerstoff frei zu sein. Enthielte es nämlich einen wesentlichen O₂-Anteil, so müsste die um 1550 cm⁻¹ verschobene O₂-Ramanlinie bei der in dieser Untersuchung verwendeten Belichtungszeit von 90 Stunden beobachtet werden können. Dies war aber nicht der Fall. Im Gegensatz dazu erschienen sie bei Sutherland und GERHARD (l. c.), die mit einer Mischung von 30% O3 und 60% O2 arbeiteten, schon nach 10 Stunden.
- b) Das Absorptionsgefäss (siehe Fig. 1): Es bestand aus einem 17 cm hohen Rohr aus Quarzglas von 12 mm lichter Weite und war in zwei Teile a und b unterteilt. Der untere Teil a war 7 cm hoch und diente als eigentlicher O₃-Behälter. Er trug je ein Zu- und Abflussrohr für den ozonisierten Sauerstoff. Das Abflussrohr war direkt mit der Atmosphäre in Verbindung, sodass das flüssige Ozon während der ganzen Belichtungsdauer unter Atmosphärendruck stand. Der obere Teil b war zur Vermeidung von Wasserbeschlägen evakuiert und abgeschmolzen. Die Zwischenwand und der obere Abschluss von b bestanden aus planparallelen aufgeschmolzenen

Quarzplatten. Auf dem Letztern war ein 45°-Prisma aufgekittet, durch welches das senkrecht nach oben fallende Streulicht auf den horizontal stehenden Spektralapparat gerichtet wurde. Das Prisma trug ferner eine mit Kanadabalsam aufgekittete Zylinderlinse. Damit auch das nach unten fallende Streulicht in den Spektralapparat gelange, war am untern Ende von a ein Metallspiegel befestigt, der aber wegen der direkten Berührung mit dem flüssigen Sauerstoff nicht mit Kanadabalsam, sondern mit Zementit längs des Bodenrandes von a gekittet werden musste. Es wurde darauf Wert gelegt, dass in Anbetracht der langen Belichtungszeiten, jeder Einfall von ungestreutem, also an Glasoberflächen reflektiertem



Licht, möglichst eliminiert sei. Zu diesem Zwecke war der untere Teil des Verflüssigungsgefässes, wo sich der Metallspiegel befand, sowie die bei der freien Ozonoberfläche einmündenden Röhren mit einer schützenden Schicht aus schwarzem Lack von je ca. 1 cm Höhe versehen. Ferner trug der Teil b eine bis an die Metallfassung des Prismas reichende Hülle von reflektierender Aluminiumfolie, die gleichzeitig das Streulicht am Austritt aus b verhindern sollte. Ausserdem war der ganze obere Teil des Devargefässes ebenfalls durch eine aufgeklebte Folie gegen das einfallende Quecksilberlicht abgeschirmt, um unnötige Reflexionen und damit ein Auftreffen dieses vom Ozon nicht gestreuten Lichtes auf den Metallspiegel zu verhindern.

c) Lichtquelle und Spektralapparat (gesamte Versuchsanordnung siehe Fig. 2).

Drei senkrecht brennende Hg-Gleichstromlampen waren mit Hilfe von Kondensorlinsen (D/f=1,0-1,2) auf A abgebildet. Zwei Ventilatoren dienten zur Kühlung der Lampen, sowie zur Trockenhaltung der Wände des Dewargefässes. Da das Ozon einerseits im Ultravioletten eine bis 3600 AE reichende Absorptionsbande (Hugginsbande) besitzt, anderseits ab 4300 AE bereits die Chappuisbande (Maximum bei 6010 AE) merklich absorbiert, kommt als Erregerfrequenz für die Ramanlinien nur die violette Hg-Linie von

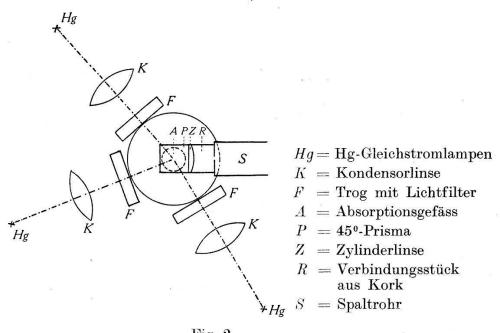


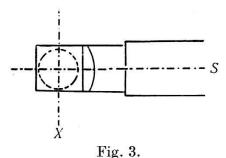
Fig. 2. Versuchsanordnung von oben.

4047 AE in Frage. Dies hat den Nachteil, dass etwaige in der Nähe von 4300 AE liegende Streulinien durch den Untergrund der starken blauen Hg-Linie überdeckt werden. Ein Lichtfilter von 2,5 cm Dicke, bestehend aus einer Lösung von 1,25 gr metallischem Jod in 1 Liter CCl₄, unterdrückt den blauen Untergrund auch in der Nähe der blauen Hg-Linie fast vollständig. Der verwendete Spektralapparat der Firma Schmidt & Haensch mit drehbarem Prisma hatte ein Öffnungsverhältnis von 1:7,3, und der Spalt befand sich in 5 mm Abstand von der Zylinderlinse und war mit dieser durch ein Korkröhrchen verbunden, dessen Randkurve der Oberfläche der Linse angepasst war. So konnte ein seitlicher Eintritt von diffusem Streulicht verunmöglicht werden. Die Dispersion des Spektralapparates betrug in der Nähe der beobachteten Frequenzen 32 AE pro mm. Als photographisches Aufnahmematerial wurden die in

D. Melcher.

diesem Spektralgebiete besonders empfindlichen und durch ca. 5-stündige Einwirkung einer Hg-Dampf-Atmosphäre sensibilisierten Gelatine-Silberbromid-Platten der Firma Lumière verwendet.

d) Justierung der Apparatur: Das Verflüssigungsgefäss war an den beiden Zuleitungsröhren so gehaltert, dass es sowohl um die Achse des Spaltrohres des Spektralapparates, als auch um die horizontal liegende und senkrecht darauf stehende Achse X (siehe Fig. 3) gedreht werden konnte. Zur Erleichterung der Justierung war am untern Ende des Verflüssigungsgefässes (zwischen a und dem Metallspiegel in Fig. 1) ein Fadenkreuz (das übrigens nach der Justierung wieder entfernt wurde) angebracht. Dieses Fadenkreuz betrachtete man durch ein horizontiertes Fernrohr, welches auf die



Spaltrohr S und Verflüssigungsgefäss von oben.

Zylinderlinse gerichtet wurde. Bei genügendem Abstand zwischen Objekt und Fernrohr, konnte sowohl das Fadenkreuz als auch der innere Rand des Metallringes, welcher das 45°-Prisma trug, beobachtet werden. Das ganze Gefäss wurde dann so um X gedreht, dass die Mitte des Fadenkreuzes in das Zentrum des genannten Metallringes zu liegen kam. Damit stand das Gefäss parallel zur Spaltebene des vorher horizontierten Spektralapparates und musste nun noch unter Zuhilfenahme eines Lotes solange um die Achse S gedreht werden, bis die Achse der Zylinderlinse parallel zum Spalt stand. Schliesslich beleuchtete man den Metallspiegel (Fig. 1) mittels einer seitlich aufgestellten diffusen Lichtquelle. Unter Beobachtung der Objektivlinse des Spektralapparates konnte dieser nun noch seitlich (horizontal!) leicht verschoben werden, bis die genannte Linse maximal ausgeleuchtet war. Dadurch hatte man eine Kontrolle, dass die Achse des Spektralapparates auch mit der des zur Justierung benötigten Fernrohres übereinstimmte.

4. Versuchsergebnisse und deren Diskussion.

Trotz 90-stündiger Belichtungszeit konnten weder bei den Aufnahmen mit Lichtfilter, als auch bei denjenigen ohne Filter keine Spuren von Ramanlinien festgestellt werden. Es wurde also das

Ergebnis der Untersuchungen an Ozon-Sauerstoffgemischen von Sutherland und Gerhard (l. c.) hier an reinem Ozon bestätigt.

Dieses Fehlen der Ramanlinien kann nun reell sein, oder aber auf der Unzulänglichkeit der Versuchsbedingungen beruhen. Wie aus den Intensitätsverhältnissen der ultraroten Schwingungsbanden ersichtlich ist¹), kommen, wie übrigens fast alle bisherigen Bearbeiter des Problems feststellen, nur folgende vier Frequenzen als Grundschwingungen in Frage: 710 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹, 1710 cm⁻¹ und 2105 cm⁻¹. Die zur eingestrahlten Primärfrequenz von 4047 AE gehörigen rotverschobenen Ramanlinien, die ja sehr viel intensiver als die blauverschobenen wären, würden beziehungsweise bei 4166,3 AE, 4225,0 AE, 4353,1 AE und 4430,0 AE liegen. Man sieht also, dass die beiden letztgenannten Linien bereits in ein Spektralgebiet fallen, in dem die Absorption der Chappuisbande des Ozons wirksam wird, und ihr Fehlen im gestreuten Licht lässt höchstens auf nicht übermässig grosse Intensitäten schliessen. Die beiden in die Absorptionslücke fallenden Frequenzen, 710 cm⁻¹ und 1040 cm⁻¹ sind dadurch ausgezeichnet, dass ihnen mit grosser Wahrscheinlichkeit je eine symmetrische Grundschwingung zugeordnet werden muss. Jakolewa und Kondratjew²) haben nämlich die Frequenz 1040 cm⁻¹ als Schwingungsterm im kurzwelligen Teil der im Ültraviolett liegenden Hugginsbande nachgewiesen. Eberhardt und Shand³) dehnten diese Untersuchungen auf das langwellige Ende desselben Bandensystems aus und konnten die beobachteten Bandenkanten durch eine Formel darstellen, welche die Frequenzen 710 cm⁻¹ und 1040 cm⁻¹ als Schwingungsterme enthält. Berechnet man hingegen die Eigenschwingungen des Ozon-Moleküls unter Zugrundelegung der Moleküldaten von Shand und Spurr (l. c.) und des üblichen Kraftansatzes von Mecke⁴), so lassen sich nicht beide oben genannten Frequenzen als Grundschwingungen darstellen. Glockler und Matlak⁵) haben diese Diskrepanz der Theorie mit dem Experiment eliminiert, indem sie in ihrem Ansatz eine vierte Kraftkonstante einführten, welche einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen Rechnung trägt. Dadurch wird die Annahme, dass es sich bei den beiden Frequenzen, die auch im ultraroten Spektralgebiet mit der relativ grössten Intensität auftreten, um die beiden symmetrischen Grundschwingungen handelt, auch mit der Theorie vereinbar. Bei der im

¹⁾ G. Hettner, R. Polmann und H. J. Schumacher, Z. f. Phys. 91, 372 (1934).

²) A. Jakolewa und V. Kondratjew, Phys. Z. d. Sowjetunion 9, 106 (1936).

³⁾ W. H. EBERHARDT und W. SHAND, J. Chem. Phys. 14, 525 (1946).

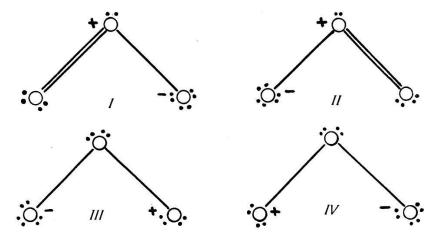
⁴⁾ R. MECKE, EUCKEN-WOLF, Hand- und Jahrbuch d. phys. Chemie 9, II, 352.

⁵) G. GLOCKLER und G. MATLAK, J. Chem. Phys. 14, 531 (1946).

vorliegenden Experiment eingestrahlten Wellenlänge von 4047 AE müssten also beide genannten Ramanlinien, sofern sie mit wesentlicher Intensität auftreten, beobachtbar sein.

Will man nun annehmen, dass dieses negativ ausgefallene Experiment durch eine spezifische Eigenschaft des Moleküls bedingt sei, so muss dies auf Grund des Strukturmodells diskutiert werden. Dabei ist ein Vergleich des Ozons mit dem Schwefeldioxyd, welches die gleiche Anzahl Valenzelektronen hat, naheliegend.

Die Struktur des Ozonmoleküls lässt sich nach Shand und Spurr (l. c.) durch Resonanz zwischen den folgenden vier Typen darstellen:



Aus der offenbar sehr geringen Ramanaktivität muss man auf eine kleine Polarisierbarkeit des Moleküls schliessen. Diese Eigenschaft lässt sich am ehesten dadurch erklären, dass die im O₃ auftretenden Sauerstoffbindungen nur wenig Doppelbindungscharakter aufweisen, was unter zu Grundelegung der obigen Strukturen von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus abschätzen lässt:

- a) Das elektrische Moment beträgt gemäss den Messungen von Lewis und Smyth¹) 0,49·10⁻¹⁸ elst. E. (Dieser Wert wurde an einem flüssigen O₂—O₃-Gemisch gemessen und ist daher wahrscheinlich etwas zu gross). Berechnet man das Dipolmoment anderseits aus der Strukturgruppe I, II (die Gruppe III, IV liefert keinen Beitrag) und der Shand'schen Werte für den Valenzwinkel und den mittleren Atomabstand (127° bzw. 1,25 ÅE), so ergeben sich 2,68·10⁻¹⁸ elst. E. Der Anteil von Struktur I, II ist also maximal 18%, d. h. die Sauerstoffbindungen haben im Ozonmolekül rund 9% Doppelbindungscharakter.
- b) Legt man der Abschätzung die Additivität der Kovalenzradien nach Pauling²) zu Grunde, so ergibt sich für die Struktur I, II

¹⁾ G. L. Lewis und P. C. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 61, 3063 (1939).

²) L. Pauling, The nature of the chemical bond Cornell University Press, 1939 p. 157.

ein Beitrag von 30%, d. h. der Doppelbindungscharakter beträgt 15%. Dabei wurden für die Werte in der Minimalbedingung für das Potential V

$$\frac{\partial V}{\partial D} = x_1 k_1 (D - D_1) + x_1 k_2 (D - D_2) + x_2 k_2 (D - D_3) + x_2 k_2 (D - D_4) = 0$$
 eingesetzt:

 $k_1 = \text{Kraftkonstante für die Doppelbindung,}$

 $k_2 = \text{Kraftkonstante für die Einfachbindung.}$

 $x_1 = \text{Gewicht der Struktur I, II}$

 $x_2 = \text{Gewicht der Struktur III, IV.}$

 \overline{D} = experimentell ermittelter Atomabstand = 1,25 ÅE.

 $D_1 = 0 = 0^+$ Abstand = 1,127 ÅE (nach Pauling)

 $D_2 = 0^+ - 0^- \text{ Abstand} = 1,334 \text{ ÅE}$

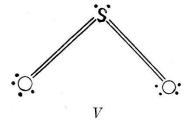
 $D_3 = 0 - 0^+ \text{ Abstand} = 1,307 \text{ ÅE}$

 $D_4 = 0 - 0^-$ Abstand = 1,327 ÅE

mit den Nebenbedingungen: $k_1:k_2=3:1, x_1+x_2=1.$

Der erhaltene Wert von rund 15% bestätigt die Grössenordnung des aus dem Dipolmoment erhaltenen Anteil an Doppelbindungscharakter.

Anmerkung: Der hier verwendete 0-0 Radius (0,66 ÅE) ist verschieden von dem von Shand und Spurr verwendeten (0,74 ÅE), aus Messungen am H_2O_2 , weshalb die Verschiedenheit der errechneten Doppelbindungsanteile verständlich ist (die genannten Autoren geben 30% an).



Das Schwefeldioxyd zeigt im Gegensatz zum Ozon keine anormalen Eigenschaften. Insbesondere ist es ramanaktiv und seine Grundschwingungen können durch das übliche Valenzkraftmodell mit drei Kraftkonstanten dargestellt werden. Die konstruierbaren Strukturtypen sind dieselben wie beim O₃. Da zudem noch die 3-d-Bahn zur Verfügung steht, darf im Prinzip auch eine Struktur V mit zwei Doppelbindungen und ohne formale Ladungen angeschrieben werden. Pauling¹) ordnet dem Molekül die zu I, II analogen Strukturen zu. Berechnet man das Dipolmoment, welches von I, II erwartet würde (Valenzwinkel 120°, Atomabstand 1,43 ÅE²)), so ergeben sich 3,4·10⁻¹⁸ elst. E., während das Experiment³) den

¹⁾ L. Pauling, The nature of the chemical bond 229 (1939).

²) V. Schomaker und D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1270 (1940).

³) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455 (1926).

Wert von 1,61·10⁻¹⁸ elst. E. feststellt. Der Typus I, II ist also mit ca. 48% am Gesamtmolekül beteiligt, und der Doppelbindungscharakter der Schwefel-Sauerstoffbindung muss sich im SO₂ auf mindestens 24% belaufen. Eventuell kann auch noch Struktur V einen weiteren Beitrag liefern.

Eine Abschätzung mittels Kovalenzradius kann hier nicht gemacht werden, da dieser für die S=S-Bindung im $^1\Delta$ -Zustand nicht bekannt ist. Setzt man den spektroskopischen Wert⁴) von 0,95 ÅE (aus dem S₂ im $^3\Sigma$ -Zustand) ein, so ergibt sich eine S=O-Distanz, welche bereits grösser ist, als die experimentellen 1,43 ÅE des SO₂, was auf einen starken Beitrag von S=O-Bindungen hindeutet.

Im Ozonmolekül weist also die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung bedeutend weniger Doppelbindungscharakter auf, als die Schwefel-Sauerstoff-Bindung im ramanaktiven SO₂. Daraus wird eine schwache Polarisierbarkeit und als Folge davon eine geringe Ramanaktivität plausibel. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die gegebenen Abschätzungen nur qualitativen Charakter haben.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Edgar Meyer, unter dessen Leitung die obige Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für viele wertvolle Ratschläge und für wohlwollendes Interesse zu herzlichem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

⁴) G. Herzberg, Molekülspektren I, Steinkopf Dresden 1939 p. 340.