

EIN NEUES DREHPRISMENVERFAHREN ZUR PHOTOGRAPHISCHEN

ERMITTLUNG DER DISPERSION

AND

APPLICATIONS OF RAMAN SPECTRA TO CHEMISTRY

Thesis by

THOMAS F. ANDERSON

In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Pasadena, California

1936

ABSTRACT

I

Ein Drehprismenverfahren zur Ermittlung der Dispersion

An inexpensive ultraviolet spectrograph using concave mirrors instead of lenses is described. After trial determinations of the known dispersions of quartz and KCl, the instrument was used to determine the dispersion of CsCl to 2265\AA . Refractive index results are good to one unit in the fourth decimal place.

II

Applications of Raman Spectra to Chemistry

A. The Raman Spectra and Molecular Constants of Phosphorus Trifluoride and Phosphine.

The Raman frequencies of PF_3 and PH_3 are reported together with the molecular constants and entropies of PH_3 , PF_3 , PCl_3 , AsF_3 , and AsCl_3 . From these data ΔF_{298}° is calculated for PH_3 and PCl_3 together with S_{298}° for P(s, white).

B. The Entropy of Phosphorus.

A more accurate value of S_{298}° for P(s, white) is calculated using recent electron diffraction and Raman spectrum results for P_4 . This leads to a more accurate value of ΔF_{298}° for PCl_3 .

C. The Raman Spectrum of Arsenic Trichloride.

It is pointed out that the assignment of frequencies of AsCl_3 made in an article by Brodskii and Sack is contradicted by polarization experiments. From this it follows that a central force treatment alone does not suffice for the treatment of the AsCl_3 type of molecule as Brodskii and Sack assert.

D. The Raman Spectrum of Deuterium.

The Raman spectrum of D_2 is reported. From the frequencies of the two rotation lines and the one vibration line observed it is concluded that the potential function for D_2 is the same as that for H_2 . This suggests that M-D potential functions are equal to those for M-H.

E. The Raman Spectrum of Tetraethyl Silane. Vibrational Resonance in Tetraalkyls.

The Raman spectrum of $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ is reported. The presence of extra lines in its spectrum and in the spectra of other tetraalkyls is ascribed to vibrational resonance between various modes of vibration of the tetrahedral molecule. Quantum mechanical treatments of the effects are given in some detail.

PART I

EIN DREHPRISMENVERFAHREN ZUR ERMITTLUNG DER DISPERSION

Ein neues Drehprismenverfahren zur photographischen Ermittlung der Dispersion.

11. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen¹⁾.

Von Peter Wulff und Thomas F. Anderson in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1935.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man die Dispersion eines Prismas im Sichtbaren und Ultravioletten mit einer Hohlspiegeloptik aus einer einzigen photographischen Registrierung bestimmen kann. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, daß jede reell abgebildete Spektrallinie infolge kontinuierlicher Drehung des Prismas während der Aufnahme einmal durch ihr Minimum der Ablenkung wandert und dort eine scharfe Kante im Photogramm hinterläßt. Es wurden nach diesem Verfahren Kontrollmessungen an Quarz und KCl vorgenommen und neue Messungen am CsCl ausgeführt und Genauigkeiten von einer Einheit der 4. Dezimale im Brechungsindex erreicht.

1. Einleitung.

Im Rahmen der „Refraktometrischen Untersuchungen“²⁾, und zwar speziell derjenigen an kristallisierten Stoffen erschien es sehr erwünscht, die Untersuchung der Lichtbrechung, die bisher hauptsächlich im sichtbaren Teil des Spektrums durchgeführt worden war, auch ins Ultraviolett auszudehnen. Eine, hinsichtlich Vorbehandlung des zu untersuchenden Materials so einfache Methodik, wie die interferometrische Prüfung der Übereinstimmung der Brechungsindizes von Kristall und Einbettungsflüssigkeit (vgl. 1, 2 und 3) ist wegen ihrer visuellen Natur und wegen der Undurchlässigkeit der meisten Einbettungsflüssigkeiten für ultraviolettes Licht leider nur im sichtbaren Gebiet zu gebrauchen. So ist man für das Ultraviolett auf die Herstellung von Prismen mit polierten Flächen angewiesen. Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß man dabei keineswegs an die ursprünglich von F. F. Martens³⁾ eingeschlagene Methodik gebunden ist, die nicht nach dem Prinzip des Minimums der Ablenkung arbeitet und infolgedessen die Kenntnis der Winkel zwischen Prismenfläche

¹⁾ Zugleich XLI. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen“. Die früheren hier zitierten Mitteilungen werden im folgenden mit Ziffern angegeben. Diese beziehen sich auf folgende Arbeiten: 1. P. Wulff, ZS. f. Elektrochem. **34**, 611, 1928, zugleich VI. 2. Derselbe, ZS. f. Krist. **77**, 61, 1931, zugleich XV. 3. Derselbe u. A. Heigl, ebenda, S. 84, zugleich XVI. 8. Derselbe u. D. Schaller, ebenda **87**, 43, 1934, zugleich XXVII. 10. P. Wulff, ZS. f. phys. Chem. (B) **25**, 177, 1934, zugleich XXXVIII. — ²⁾ Eine Zusammenstellung der „Refraktometrischen Untersuchungen“ von K. Fajans und Mitarbeitern findet sich am Anfang der XXX. Mitteilung, ZS. f. phys. Chem. (B) **24**, 103, 1934. — ³⁾ F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 604, 1901.

und einfallendem Strahl, sowie einer Reihe weiterer Apparaturkonstanten zur Voraussetzung hat.

2. Grundlage des Verfahrens.

Die Ermittlung der Dispersion eines Prismas durch eine einzige photographische Aufnahme ist bei Spektrographen mit Quarzlinsen unmöglich, weil bei notwendigerweise schiefgestellter und insbesondere meist noch gekrümmter Aufnahmeschicht einerseits die Ermittlung von Winkel und Abstand eines jeden Bereiches der Aufnahmeschicht zur optischen Achse des abbildenden Systems schwierig ist, andererseits die Dispersion der Linsen im Kollimator eine Parallelrichtung der Strahlen bestenfalls nur weniger Wellenlängen ermöglicht. Alle durch Linsendispersion bedingten Schwierigkeiten fallen bei Gebrauch von Hohlspiegeln fort. Man muß aber bei feststehendem optischen System auch in diesem Falle noch den Einfallswinkel des Lichtes ins Prisma, dessen brechenden Winkel, sowie mehrere Apparaturkonstanten (z. B. des Schichtträgers Entfernung und Winkel zum abbildenden Spiegel) kennen.

Die Zahl dieser zum Teil schwer zu ermittelnden Konstanten kann man (unter gleichzeitiger Vereinfachung der Auswertung der Aufnahmen) auf eine einzige vermindern, wenn

man den Objektivspiegel H_2 mit seinem Mittelpunkt auf der Peripherie eines Kreises vom Durchmesser seiner Brennweite f (in Fig. 1 strichpunktiert) tangential anordnet. Dann werden alle unter beliebigem (kleinem) Einfallswinkel in den sphärischen Hohlspiegel parallel einfallenden Strahlen in erster Näherung je nach der Wellenlänge in einem Brennpunkt auf der Peripherie des Kreises vereinigt.

Gelingt es, jede Spektrallinie in Minimumstellung zu photographieren (vgl. weiter unten), so ergeben die (durch Division mit dem Durchmesser des Kreises) errechneten Winkelwerte die Änderungen des Austrittswinkels aus dem Prisma für die verschiedenen monochromatischen, zuerst parallelen und dann vom reflektierenden Spiegel H_2 (in Fig. 1) konvergent gemachten

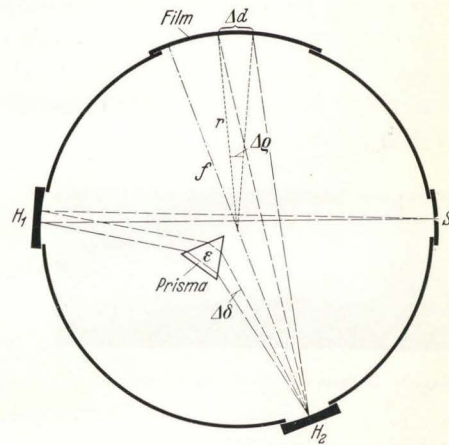


Fig. 1. Grundriß der spektrographischen Anordnung.

Strahlenbündel. Wenn man also den Objektivspiegel und einen photographischen Film entsprechend der schematischen Fig. 1 anordnet, erhält man ein Spektrogramm, in dem die ausgemessenen Abstände der Spektrallinien nach Division durch die Brennweite des Hohlspiegels, des einzigen apparativen Parameters, die Änderungen der Ablenkungswinkel mit der Dispersion ergeben.

Man macht sich das leicht klar, wenn man an Stelle des Strahlenbündels die geometrischen Verhältnisse jedes im Mittelpunkt des Hohlspiegels reflektierten Strahles für beliebige Wellenlängen zur Konstruktion der reellen Spaltbilder auf der Photoschicht benutzt, wie das für zwei Strahlen, die verschiedenen Wellenlängen angehören sollen (verschieden lang gestrichelt), in Fig. 1 ausgeführt ist. Dabei ist, wenn man vom Einfluß der Dispersion und des brechenden Winkels absieht, rein geometrisch zu erwarten, daß das Spektrum um so ausgedehnter ist, je größer das Prisma bzw. der Hohlspiegel gewählt wird. Doch sind der Vergrößerung des Hohlspiegels Grenzen gesetzt, wenn man eine gute Abbildung und einfache Gesetzmäßigkeit für die Lage der Spektrallinien erzielen will. Um nun das Verfahren des Minimums der Ablenkung anwenden zu können, ist es bei fest-

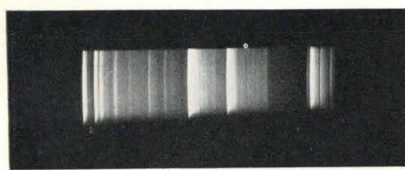


Fig. 2. Drehspektrogramm des Cd-Funkens.

stehender Photoschicht und Spiegelkollimatoreinrichtung (Spalt S und Hohlspiegel H_1 und H_2) nur notwendig, das Prisma sich drehen zu lassen, wobei jede in der Brennebene des Spiegels H_2 abgebildete Spektrallinie einen Hin- und Hergang bis zum Minimum ihrer Ablenkung auf dem Film beschreibt. Diese Hin- und Hergänge bewirken auf dem Film ein breites Belichtungsband, das aber, wie die Reproduktion einer Aufnahme in Fig. 2 (Cd-Funken zwischen 3404 und 2265 \AA) zeigt, scharfe, exakt vermeßbare Kanten besitzt. In den Winkelstellungen des Minimums der Ablenkung nämlich hält sich jede Spektrallinie bei ihrer Wanderung am längsten auf, und erzeugt also in diesem Umkehrpunkt die stärkste Schwärzung innerhalb des überall geschwärzten Belichtungsbandes. Ist nun für *eine* Wellenlänge der Brechungsindex des Prismas bekannt, so kann mit Hilfe des brechenden Winkels desselben leicht der Ablenkungswinkel berechnet werden. Unter Bezugnahme auf diesen einen bekannten Absolutwert ermöglichen dann die scharfen Kanten im Spektrogramm die Auswertung der gesamten Dispersion, die somit durch *eine einzige Aufnahme* bestimmt werden kann.

Die hier beschriebene Anordnung ist besonders für die Ermittlung von Ultraviolettdispersionen geeignet, wenn einer oder mehrere Brechungsindizes des betreffenden Prismas im Sichtbaren gemessen worden sind, was auf die bekannte Weise nach dem Verfahren des Minimums der Ablenkung mit einem Spektrometer sehr genau möglich ist oder aber, wie in der vorliegenden Arbeit, nach dem vom Verfasser angegebenen interferometrischen Verfahren (vgl. 1 und 2) durchgeführt werden kann.

Bezeichnen wir also mit $(d_2 - d_1) = \Delta d$ den ausgemessenen Abstand zweier Spektrallinien auf dem Film und mit f die Brennweite des Hohlspiegels H_2 , so ergibt sich für die Änderung des Ablenkungswinkels von Spektrallinie zu Spektrallinie

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{d_2 - d_1}{f}. \quad (1)$$

Die Ermittlung von f wird wegen der Schwierigkeit einer exakten Abstandsmessung vom Hohlspiegelmittelpunkt zur Filmoberfläche am besten durch Auswertung eines Spektrogramms von einem Prisma bekannter Dispersion und bekanntem brechenden Winkel bewerkstelligt. Dabei eliminieren sich auch alle auf eventuelle Schrumpfung des photographischen Bildträgers zurückzuführenden, allerdings sehr kleinen Fehler, wenn man das Photogramm, das zur Eichung diente, mit dem des zu untersuchenden Prismas einer gleichen Behandlung während des Entwickelns unterwirft und unter gleichen Bedingungen (Luftfeuchtigkeit!) untersucht.

Die Berechnung erfolgt nach der bekannten Formel:

$$n = \frac{\sin \frac{\varepsilon + \delta}{2}}{\sin \frac{\varepsilon}{2}}, \quad (2)$$

wo für δ einmal aus dem bekannten n_0 der Bezugswinkel δ_0 folgt und weiterhin aus den so in ihrem Absolutwert anzugebenden Winkeln $\delta_1, \delta_2 \dots$ die Brechungsindizes $n_1, n_2 \dots$

3. Beschreibung der Apparatur und Angaben über die erreichbare Genauigkeit.

Entsprechend der der Fig. 1 zugrunde liegenden Anordnung von Spiegeln und Schichtträger auf einem Zylindermantel wurde ein starkwandiger Aluminiumtopf sorgfältig genau zylindrisch abgedreht, mit einer zentrischen Bohrung für die Drehachse, welche die Rotation des Prismas vermittelt, und mit seitlichen Bohrungen für die Spiegelträger versehen. Als Hohlspiegel (Durchmesser = 28 mm) kamen solche aus Glas mit Hochheimscher Verspiegelung zur Verwendung. Sie waren in Messingrohren so gefaßt, daß die Fokussierung von außen her vorgenommen werden konnte. Der Film wurde an die Wand des Topfes gelegt, die einen den Zylindermantel in einem Winkel von etwa 60° aussparenden Schlitz für die Belichtung besaß. Für den Spalt und die Spiegel wurden auch noch Verschiebungsmöglich-

keiten in der Peripherie des Zylindermantels vorgesehen, um sie justieren zu können, insbesondere konnte der Spiegel H_2 , um eine Anpassungsmöglichkeit an Prismen mit verschiedenem brechendem Winkel zu haben, sehr beträchtlich verschoben werden.

Fig. 3 zeigt die Apparatur im Vertikalschnitt, gelegt durch Spalt S und Kollimationsspiegel H_1 . Das Uhrwerk U dreht die Achse mit einer Umdrehung in der Stunde, und durch Zahnräder wird die

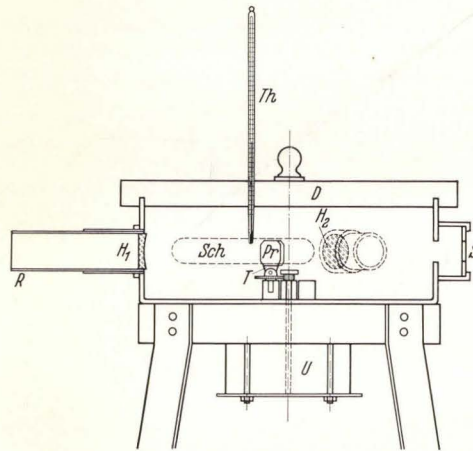


Fig. 3. Querschnitt durch den Spektrographen.

Drehung auf den Prismenträger T im Verhältnis 5:1 übertragen. Die Verlangsamung der Drehung ist nötig, um eine durch den ruckweisen Gang des Uhrwerks bedingte Kannelierung des Belichtungsbandes, die zu Täuschungen führen kann, zu vermeiden. Ein Holzdeckel D mit Thermometer Th verschließt das somit gleichzeitig als photographische Kamera dienende Spektrometer.

Zur Festlegung des Abstandes f vom Mittelpunkt des Hohlspiegels H_2 bis zur Filmoberfläche wurde zuerst eine provisorische Einstellung mittels eines Abstandsmaßes und danach die Scharfeinstellung der Spektrallinien auf dem Film vorgenommen, wobei ausschließlich die Stellung des Kollimationshohlspiegels H_1 verändert wurde. Aus der Lage des Minimums der Ablenkung für mehrere Spektrallinien mit einem Prisma bekannten brechenden Winkels haben wir sodann f mit einer Sicherheit von 0,2 mm berechnet. Es ergab sich in unserer Apparatur $f = 253,5$ mm. Dieser Wert stimmte mit der Brennweite des Spiegels H_2 innerhalb der Sicherheit, mit der diese zu ermitteln war, überein und entspricht dem Durchmesser des Zylindermantels, auf den der Film aufgelegt wird. Die Genauigkeit, mit der die Brechungsindizes nach der hier beschriebenen Methode bestimmt werden können, hängt zunächst von der Absolutgenauigkeit des Brechungsindex n_0 ab, von dem zur Ermittlung von δ_0 ausgegangen wird. Die Genauigkeit der Dispersion wird dann nur von der Sicherheit des Wertes für f und der Schärfe der Spektrallinienkanten auf dem Film bestimmt. Diese konnten in den meisten Fällen auf weniger als 0,005 mm genau vermessen

werden. Die experimentelle Unsicherheit der Ermittlung des brechenden Winkels ε spielt praktisch keine Rolle, weil sie durch die entsprechende Abweichung der aus ε ermittelten Hilfsgröße δ_0 bei der Berechnung der Werte n_1, n_2, \dots wieder eliminiert wird. Hierin erweist sich das neue Verfahren, das nur *Änderungen* des Brechungsvermögens zu bestimmen gestattet, als eine von experimentellen Parametern in weitem Maße unabhängige Differentialmethode. Im Falle unserer Apparatur ergab sich in $(\delta_n - \delta_0)$ ein nur von der Anordnung herrührender Maximalfehler von 4 Sekunden und ein von der auszumessenden Spektrallinienentfernung abhängiger Maximalfehler von $0,64 \cdot (d_n - d_0)''$, so daß für

$$\nabla (\delta_n - \delta_0) = 4'' \pm 0,64 (d_n - d_0)''$$

gilt¹⁾, wenn δ in Sekunden und d in mm angegeben werden. Daraus ist dann leicht unter Differentiation der Gleichung (2) zu ermitteln, mit welchen Fehlern in n man für verschiedene Prismenwinkel und Brechungsindizes zu rechnen hat. Tabelle 1 gibt eine entsprechende Zusammenstellung. Es sei noch bemerkt, daß wir die in unserer Apparatur aufgenommenen Linienabstände bis zu 30 mm Länge zur Auswertung herangezogen haben, so daß für Tabelle 1 maximale Unsicherheiten der $(\delta_n - \delta_0)$ -Werte von 25 Sekunden einzusetzen sind, die sich dann in den Brechungsindizes mit höchstens einer Stelle der 4. Dezimale auswirken.

Tabelle 1. Fehler in n ($\nabla n \cdot 10^5$), hervorgerufen durch Fehler in $(\delta_n - \delta_0)$ von der Größe einer Sekunde, für verschiedene Werte von n und ε .

$\varepsilon \backslash n$	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1
40°	0,64	0,61	0,58	0,54	0,49
50°	0,48	0,45	0,40	0,34	0,28
60°	0,37	0,32	0,26	0,15	—
70°	0,28	0,22	0,10	—	—

4. Meßergebnisse²⁾.

a) *Quarz*. Zunächst wurde die Prüfung der Apparatur an einem erstklassigen Quarzprisma [Cornusches Prisma (Höhe 20 mm, Breite 35 mm der Kathetenflächen) $\varepsilon = 53^\circ 38' 50'' \pm 5''$, Temperatur 22° C, Lichtquelle: Cd-Funken] vorgenommen, das gleichzeitig zur Ermittlung von f diente, indem mit dem Mittelwert des aus vier Kombinationen von Spektrallinien errechneten f -wertes die Brechungsindizes des Quarzes zurückberechnet (vgl. Spalte 3 der Tabelle 2) und denen der I. C. T. (Spalte 4) gegenüber-

¹⁾ ∇ bedeutet, in Übereinstimmung mit der Bezeichnungsweise in den „Refraktometrischen Untersuchungen“, den Fehler der dahinter angegebenen Größe. — ²⁾ Vorbereitung der Prismen vgl. Abschnitt 5.

gestellt wurden. Spalte 5 der Tabelle 2 zeigt, daß die Abweichungen meist nur wenige Einheiten der 5. Dezimale betragen, daß also die neue Drehprismenmethode praktisch gut brauchbar ist.

Tabelle 2. Brechungsindizes des Quarzprismas auf Grund der gemessenen Abstände der Spektrallinien bei einem Wert $f = 253,5$ mm.

1 λ in Å	2 Abstand der Spektrallinien von der Bezugslinie in mm	3 Brechungsindizes bei 22° C		5 $\tau n \times 10^5$
		$n_{\text{berechnet}}$	$n_{\text{I. C. T.}}$	
5339	0,000 ± 0,000	1,546 75 ¹⁾	1,546 75	— 2
5086	0,786 ± 0,002	1,548 17	1,548 19	— 4
4800	1,834 ± 0,003	1,550 03	1,550 07	— 2
4678	2,339 ± 0,001	1,550 97	1,550 99	— 13
3404	11,611 ± 0,002	1,567 30	1,567 43	+ 5
3253	13,616 ± 0,003	1,570 93	1,570 88	+ 3
2749	23,308 ± 0,001	1,587 47	1,587 50	+ 2
2573	28,556 ± 0,002	1,596 22	1,596 20	

b) *Kaliumchlorid*. Ferner wurden aus einem KCl-Einkristall zwei Prismen hergestellt, ihre Dispersionen aufgenommen und die gefundenen Brechungsindizes mit den von Martens²⁾ angegebenen verglichen (siehe Tabelle 3). Von den KCl-Prismen wurde Prisma A mit freien polierten Flächen in der Apparatur untersucht ($\epsilon = 53^\circ 42' 10'' \pm 10''$, Cd-Al-Funken, Temperatur 23°), Prisma B ($\epsilon = 53^\circ 36' 30'' \pm 10''$, Temperatur 22°) war an seinen polierten Flächen durch Anheftung planparalleler Quarzplatten mittels einer Spur Glycerin geschützt und wurde mit den Quarzplatten untersucht. Die wirksamen Kathetenflächen bei den Prismen betragen etwa 36 mm².

Tabelle 3.
Brechungsindizes der KCl-Prismen nach der Drehprismenmethode.

1 λ in Å	2 Werte von Martens	3 Prisma A		4 Prisma B	
		Werte nach der Drehmethode	Abw. geg. Martens $\times 10^5$	Werte nach der Drehmethode	Abw. geg. Martens $\times 10^5$
5086	1,493 84			1,493 84	
4678	1,500 19	1,500 30	— 11	1,500 18	— 1
4416	1,503 65	1,503 65		1,503 78	+ 13
3404	1,527 02	1,527 09	+ 7	1,527 05	+ 3
2749	1,563 66	1,563 82	+ 16	1,563 64	— 2
2573	1,581 07	1,581 92	— 15	1,581 06	— 1
2313	1,620 32			1,620 22	— 10

¹⁾ Fettgedruckte Werte für Brechungsindizes bedeuten in Tabelle 2 bis 4, daß die betreffenden Werte als n_0 der Berechnung der Dispersion zugrunde gelegt wurden. — ²⁾ F. F. Martens, l. c.

Dabei ist zu beachten, daß sich die Werte von Martens auf 18° beziehen. Für die D -Linie wurde der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex von Wulff und Heigl (3) zu $-0,0001$ angegeben, für die anderen Wellenlängen ist er nicht bekannt. Es wurde daher auf eine Umrechnung der gemessenen Werte auf 18° überhaupt verzichtet und der Martenssche Brechungsindex der Berechnung zugrunde gelegt.

Die Wahl eines für die Messungen bei 22 bis 23^{01}) zugrunde gelegten, in Wirklichkeit für 18° gültigen Brechungsindex liefert also die Brechungsindizes für 18° . Diese sind nur insofern mit (hier zu vernachlässigenden) Fehlern behaftet, als die Temperaturkoeffizienten der Brechungsindizes von der Wellenlänge abhängen.

Man ersieht die Leistungsfähigkeit des Verfahrens auch aus dem Vergleich mit den Martensschen Werten in Tabelle 3. Zugleich zeigt sich, daß die Verwendung schützender Quarzplatten in Verbindung mit einer Zwischenflüssigkeit, deren Brechungsindex nur annähernd mit dem des Kristallprismas übereinstimmt, die Meßresultate eher verbessert als verschlechtert. Zum gleichen Resultat kommen wir auf Grund der guten Reproduzierbarkeit der Werte mit verschiedenen so geschützten Prismen und unter Verwendung verschiedener Haftflüssigkeiten, bei den im folgenden Abschnitt besprochenen Meßergebnissen am CsCl .

c) *Cäsiumchlorid*. Die Prismen aus CsCl konnten wegen der Weichheit und Luftempfindlichkeit des Materials überhaupt nicht ungeschützt untersucht werden. Zum Anheften wurde ebenfalls das im Brechungsindex beträchtlich abweichende Glycerin verwendet, nachdem sich zeigte, daß das im Brechungsindex dem CsCl nächststehende Monobromnaphthalin wegen seiner Undurchlässigkeit im ferneren Ultraviolett nicht mehr zu brauchen war. Als Bezugswert für den Brechungsindex wurde der Wert von Wulff und Schaller $n_{4800}^{25} = 1,65100$ (vgl. 8) der Berechnung zugrunde gelegt. Die wirksamen Kathetenflächen der Prismen waren nur etwa 4 mm^2 groß.

Die Drehaufnahmen wurden mit drei verschiedenen Prismen durchgeführt. Außerdem wurde mit der an Stelle des Deckels auf der Apparatur befestigten Autokollimationseinrichtung des mit Fernrohr versehenen Teilkreises eines Pulfrich-Refraktometers von Zeiss der Winkel der Prismenflächen zum einfallenden Strahl ermittelt, und es wurden Aufnahmen auch

¹⁾ Die Messungen wurden im Sommer durchgeführt zu einer Zeit, als sich die Temperatur von 18° nicht erzielen ließ.

bei feststehendem Prisma durchgeführt¹⁾, die eine Gegenkontrolle für die Resultate der Drehaufnahmen darstellen, und insbesondere für die Linien im ferneren Ultraviolett notwendig waren, weil in diesem Gebiet bei der Kleinheit des Prismas die Belichtungszeit für eine Drehaufnahme nicht ausreichte. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Brechungsindizes des CsCl.

λ in Å	Prisma D		Prisma C		Prisma E		Un- sicher- heit d. Br.-Ind. 10 ⁵	Mittel- werte bei 25°
	Dreh- verfahren	fest- stehendes Prisma	Dreh- verfahren	fest- stehendes Prisma	Dreh- verfahren	fest- stehendes Prisma		
6708								1,6347 a
5893								1,6397 a
5461								1,6434 a
5379			1,64398 b		1,6439 ₈			1,6440
5339	1,6444 ₃	1,6444 ₄		1,6444 ₃	1,6444 ₃		1	1,6444
5086	1,6472 ₃	1,6471 ₉		1,6472 ₀	1,6471 ₆		4	1,6472
4800	1,65100	1,65100		1,65100	1,65100			1,6510 a
4678	1,6528 ₄	1,6527 ₆		1,6527 ₃			4	1,6528
4416	1,6572 ₉	1,6573 ₂					5	1,6573
4000		1,6667 ₈					3	1,6668
3612	1,6791 ₁	1,6791 ₆	1,6791 ₆	1,6791 ₈	1,6790 ₆		3	1,6791
3467	1,6851 ₂	1,6851 ₃	1,6851 ₂	1,6851 ₀	1,6851 ₄		2	1,6851
3404		1,6880 ₈		1,6878 ₁			14	1,6880
3261				1,6957 ₅			5	1,6957
2981				1,7139 ₁			6	1,7139
2749				1,7355 ₇	1,7356 ₇	1,73562 c	5	1,7356
2573					1,7586 ₈	1,7587 ₂	15	1,7587
2312						1,8096 ₆	14	1,8097
2288						1,8160 ₉	14	1,8161
2265						1,8225 ₈	14	1,8226

a) Werte von Wulff und Schaller nach dem interferometrischen Verfahren.

b) Es wurde der in Spalte 6 ermittelte Wert zugrunde gelegt. Spalte 4 und 6 stellen also eine Gegenkontrolle für einander dar, weil ihre Werte mit Prismen verschiedener brechender Winkel ermittelt wurden.

c) Es wurde das Mittel der Werte von Spalte 5 und 6 zugrunde gelegt.

Diese Tabelle enthält ferner in Sp. 8 die auf Grund der Fehlergrenzen der Messungen geschätzten Unsicherheiten (vgl. Abschnitt 3) und die nach den hier mitgeteilten Ergebnissen für 25° zugrunde zu legenden Brechungs-

¹⁾ Aus dem Einfallswinkel, dem brechenden Winkel und einem bekannten Brechungsindex ist die Ablenkung zu ermitteln. Die Änderungen der Ablenkung mit der Dispersion gibt die photographische Aufnahme. Die entsprechenden Formeln vgl. bei Martens, 1. c. Der im Ultraviolett zugrunde gelegte Brechungsindex ist in Tabelle 4, Spalte 7 fett gedruckt.

indizes. Die Folgerungen aus der vorliegenden Untersuchung sind a. a. O. (10) gezogen worden und hatten zu dem Resultat geführt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Absorptionsprozeß im ersten Absorptionsstreifen des Cl-Ions sich bei CsCl und KCl wie die Koordinationszahlen 8:6 verhalten. Die Daten der Prismen waren folgende:

Prisma C $\varepsilon = 51^{\circ} 22' 10'' \pm 10''$ Messung bei 23° Haftfl. Glyc.
 „ D $\varepsilon = 51^{\circ} 22' 0'' \pm 6''$ „ „ 21° Haftfl. Monobromnaphthalin
 „ E $\varepsilon = 51^{\circ} 25' 20'' \pm 5''$ „ „ 24° Haftfl. Glyc.

Auch im Falle des CsCl wurde, wie schon erwähnt, für die Auswertung der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Messungen der für 25° C gültige Bezugsbrechungsindex zugrunde gelegt. In den Fällen, wo die Bestimmung der Brechungsindizes bei einem Unterschied von 3° C, aber konstantem Bezugsbrechungsindex mit verschiedenen Prismen und nach den beiden verschiedenen Methoden vorgenommen werden konnte, findet man nach Tabelle 4 eine ausgezeichnete Übereinstimmung derselben, obwohl die ausnutzbare Prismenfläche eine für optische Messungen geradezu winzige genannt werden muß. Dieses Ergebnis rechtfertigt nicht allein die angewandte Methodik des Anheftens von Quarzplatten, sondern auch die Wahl des konstanten Bezugsbrechungsindex für alle Temperaturen.

5. Bemerkungen zur Herstellung der Prismen aus KCl und CsCl.

KCl von de Haën mit Garantieschein wurde spektroskopisch auf Verunreinigungen geprüft und nach Feststellung des Fehlens merklicher Mengen geschmolzen. Aus der Schmelze wurden Einkristalle nach dem Verfahren von Kyropoulos¹⁾ gewonnen.

CsCl, das aus der Arbeit von Wulff und Schaller (8) stammte, wurde als Perchlorat gefällt und mehrmals umkristallisiert, dann im Pt-Tiegel unter Zusatz von Pt-Mohr zu CsCl zersetzt, zweimal fraktioniert umkristallisiert, und es wurde die Abwesenheit von Verunreinigungen, insbesondere Rb, spektroskopisch sichergestellt.

Es gelang durch Zugabe von 10% Harnstoff zum Gesamtvolumen der wässrigen Lösung nach längerem Stehenlassen einen Kristallwürfel von etwa 8 mm Breite und 6 mm Höhe zu erhalten.

Bei der vorliegenden Arbeit standen Mittel der Heinrich v. Brunck-Stiftung zur Verfügung, für deren Bereitstellung an dieser Stelle gedankt sei.

Herrn Professor Dr. K. Fajans, in dessen Institut diese Arbeit durchgeführt wurde, sei ebenfalls unser ergebenster Dank für sein förderndes Interesse ausgesprochen.

München, Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität, im Dezember 1934.

¹⁾ S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

PART II

APPLICATIONS OF RAMAN SPECTRA TO CHEMISTRY

The Raman Spectra and Molecular Constants of Phosphorus Trifluoride and Phosphine*

DON M. YOST AND THOMAS F. ANDERSON, *Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology*

(Received July 25, 1934)

The Raman frequencies of $\text{PF}_3(l)$ were found to be $\omega_1(1)$, 890 cm^{-1} ; $\omega_2(1)$, 531 cm^{-1} ; $\omega_3(2)$, 840 cm^{-1} ; and $\omega_4(2)$, 486 cm^{-1} , indicating a regular pyramid structure of the molecule. Three frequencies were observed for $\text{PH}_3(l)$: 2306 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} and 979 cm^{-1} . With the aid of electron diffraction data the standard virtual entropies of

$\text{PF}_3(g)$, $\text{PCl}_3(g)$, $\text{AsF}_3(g)$, and $\text{AsCl}_3(g)$ at 25°C are calculated to be 64.2 , 74.7 , 69.2 , and 78.2 cal./deg. , respectively; that of $\text{PH}_3(g)$ is estimated to be 50.5 cal./deg. These data lead to the following free energies of formation at 25°C : $\text{AsCl}_3(g)$, $-62,075\text{ cal.}$; $\text{PH}_3(g)$, 2750 cal. ; $\text{PCl}_3(g)$, $-62,220\text{ cal.}$

INTRODUCTION

THE thermodynamic constants and molecular structure of the volatile fluorides are most readily obtained, at the present time, from the results of Raman spectra and electron diffraction experiments. The free energy and entropy values so determined are not as accurate as those calculated from more complete spectroscopic data, but in general they are about as reliable as those resulting from equilibrium measurements. Then too, comparisons of the Raman frequencies and molecular sizes for a series of analogous substances give a measure of relative bond strengths and point to possible generalizations regarding bond angles and molecular shapes.

In the present paper are presented the results of an investigation on the Raman spectra of phosphorus trifluoride and phosphine, together with a discussion of their thermodynamic quantities and molecular structures.

We wish to express here our indebtedness to Dr. L. O. Brockway and Mr. F. T. Wall for permitting us to use as yet unpublished results of electron diffraction experiments made on phosphorus trifluoride, arsenic trifluoride and arsenic trichloride.

EXPERIMENTAL

The phosphorus trifluoride was prepared by the direct reaction between arsenic trifluoride and phosphorus trichloride.¹ The two liquids are not

miscible, and the reaction is slow, but its rate was increased by adding a few drops of antimony pentachloride and by warming the mixture to 35° . In this manner 20 cc of liquid phosphorus trifluoride (m.p. -160° , b.p. -95°) was prepared in two hours. The resulting material was fractionated repeatedly and condensed into a Raman tube which was then sealed. To obtain the spectrum the tube was placed in a Dewar flask containing alcohol and solid carbon dioxide. The Dewar flask was silvered over one-half of its circumference in such a way that it formed a semi-cylindrical mirror.

Phosphine was prepared by treating calcium phosphide with water. A train of gas absorption bottles containing concentrated hydrochloric acid and water served to convert the lower phosphorus hydrides into phosphine. The gas was thoroughly dried by passing it repeatedly through traps cooled with solid carbon dioxide. The resulting material was condensed into a Raman tube which was then sealed off and placed in the above-described Dewar flask which contained alcohol and solid carbon dioxide.

Both the phosphorus trifluoride and phosphine were present as liquids under their own vapor pressures of 2 to 4 atmospheres. Good photographs were obtained in one and one-half to three hours with a water-cooled mercury arc in Pyrex as a source of radiation. The spectrum from gaseous phosphorus trifluoride was also photographed by using the 2537A line of mercury as a source of radiation. Three Raman lines were obtained. Considerable decomposition of the gas took place with the formation of a yellow solid.

* Publication No. 423.

¹ Ruff, *Die Chemie des Fluors*, p. 28, Springer, Berlin, 1920.

TABLE I. The Raman spectra and molecular constants of phosphorus trifluoride, phosphine and analogous trihalides.

Sub-stance	$\omega_1(1)$ (cm^{-1})	$\omega_2(1)$ (cm^{-1})	$\omega_3(2)$ (cm^{-1})	$\omega_4(2)$ (cm^{-1})	M-X (A)	X-X (A)	β	$I_1 \times 10^{40}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^2$)	$I_2 \times 10^{40}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^2$)	S^*_{298} cal./ deg.
PH ₃ †	2306(10)	979(2)		1115(1)	(1.45)	(2.23)	(100°)	(8.26)	6.22	50.5±1
PF ₃	890(10)	531(3)	840(10)	486(3)	1.56	2.37	99°	176.0	106.6	64.2±2
PF ₃ (g)	893(5)		851(5)	487(7)						
PCl ₃ (2)	510(10)	257(10)	480(2)	190(10)	2.02	3.09	100°	558.3	314.7	74.7±3
AsF ₃ (3)	707(10)	341(2)	644(9)	274(4)	1.73	(2.65)	(100°)	220.0	144.8	69.2±2
AsCl ₃ (2)	410(10)	193(6)	370(6)	159(8)	2.18	3.36	101°	661.8	402.0	78.2±3

Numbers in parentheses adjoining frequency values are relative intensities. Numbers in parentheses adjoining ω 's are multiplicities. M-X and X-X are interatomic distances. β is the bond angle formed by two X-atoms and the M-atom. I_1 and I_2 ($=I_2$) are moments of inertia about the symmetry axis and the axis \perp symmetry axis, respectively. S^*_{298} is the virtual entropy of the vapor at one atmosphere and 25°C.

† In the case of phosphine the assignment of frequencies is provisional.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

The results of the experiments are presented in Table I together with various derived quantities. For comparison the corresponding values for phosphorus trichloride, arsenic trifluoride and arsenic trichloride are also given.

The assignment of the frequencies of the trifluoride to the modes of vibration was made by comparison of the spectrum from the trifluoride with that from the trichloride. In the latter case the assignment is based on polarization experiments.² The lines ω_2 and ω_4 are quite sharp and narrow while ω_1 and ω_3 are broad with a width of about 30 cm^{-1} each. The three lines found for gaseous PF₃ are all sharp.

If the atoms in phosphorus trifluoride occupy the corners of a regular triangular pyramid then the four lines ω_1 , ω_2 , ω_3 and ω_4 are permitted by the Raman selection rules.^{3,4} Any deviation from regularity of the structure would lead to splitting of the frequencies ω_3 and ω_4 which have multiplicities of two each, and no splitting was observed. Since four lines were observed it may be concluded that the regular triangular pyramidal structure is to be ascribed to phosphorus trifluoride. The results of the electron diffraction experiments are in complete agreement with this conclusion.

Although the Raman selection rules permit four lines in the case of phosphine if it is assumed, as is probably correct, that the atoms occupy the

corners of a regular triangular pyramid, only three were observed. That at 2306 cm^{-1} was remarkably intense and fairly sharp; another at 979 cm^{-1} was much weaker and quite sharp, while the third line at 1115 cm^{-1} was weaker still and somewhat diffuse. These lines correspond closely to three bands observed in the infrared,⁵ namely, 2327, 990–992.5 and 1121 cm^{-1} , the lack of perfect agreement being doubtless due to the fact that the Raman frequencies were obtained from the liquid, while the infrared absorption bands were obtained from the gas. If one assumes with Fung and Barker that the two bands at 990 and 992.4 cm^{-1} are fundamentals, then the Raman line 979 cm^{-1} consists of two unresolved fundamentals. In this manner the fourth permitted Raman frequency would be accounted for. Under this assumption Fung and Barker were led to the conclusion that the phosphine molecule is a spherical top, and since the moment of inertia about the axis perpendicular to the symmetry axis⁶ is 6.22×10^{-40} $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ the phosphorus bond angle would be $88\frac{1}{2}^\circ$.

However, from Table I it is seen that the bond angles in PCl₃, PF₃ and AsCl₃ are 100°, 99° and 101°, respectively, and the results of Barnes, Benedict and Lewis⁷ on ND₃ and NH₃ yield an angle of 108° for NH₃. These facts indicate that the bond angle is nearly an invariant for the trivalent compounds of the fifth group elements. According to this empirical generalization the bond angle in phosphine would be about 100°, and the molecule becomes a symmetrical top with a moment of inertia about the symmetry

² Cabannes and Rousset, Ann. de physique 19, 229 (1933). The internuclear distances for PCl₃ are due to Wierl, Ann. d. Physik 8, 521 (1931).

³ Yost and Sherborne, J. Chem. Phys. 2, 125 (1934).

⁴ Debye, The Structure of Molecules, Blackie and Son, Ltd., London, 1932. Cf. the article by Placzek, p. 86. E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys. 2, 432 (1934).

⁵ Fung and Barker, Phys. Rev. 45, 238 (1934).

⁶ Wright and Randall, Phys. Rev. 44, 391 (1933).

⁷ Barnes, Benedict and Lewis, Phys. Rev. 45, 347 (1934).

axis of 8.13×10^{-40} g·cm². The 990–992.4 cm⁻¹ band would then arise from a single fundamental vibration in which the phosphorus atom passes through the triangle formed by the hydrogen atoms as has been observed with ammonia.⁸ The fact that no doubling is observed in the pure rotation spectrum is due to the circumstance that the separation (approximately 0.0007 cm⁻¹) would be too small to be resolved. The fact that the fourth Raman line is not observed can be ascribed simply to a lack of sufficient intensity; this phenomenon is common in the case of molecules containing hydrogen.

THERMODYNAMIC CONSTANTS

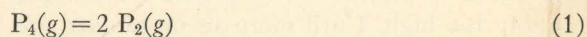
The calculated entropies are given in the last column of Table I. The Raman frequencies obtained from liquids are generally lower than those obtained for the same substances in the gaseous states. The vibrational entropies calculated will, accordingly, be too great, and the magnitude of the deviations have been indicated in the table.

In the case of AsCl₃ complete thermal data are available for free energy calculations.⁹ For AsCl₃(l) and AsCl₃(g) the heats of formation are 72,470 cal. and 65,110 cal., respectively, and the calculated standard free energies of formation at 25° are -64,550 cal. and -62,075 cal., respectively. Equilibrium measurements in progress at this laboratory give a preliminary value of -58,500 cal. for AsCl₃(g). The agreement is satisfactory. No thermal data are available for AsF₃ and PF₃.

A number of determinations have been made of the heat and free energy of formation of phosphine but none of them are free from objections. The entropy of solid white phosphorus has not been determined. Preuner and Brockmüller¹⁰ have made equilibrium measurements on the reaction $P_4(g) = 2 P_2(g)$ over the temperature

range 800°–1200°. Duncan and Macrae¹¹ have made careful vapor pressure measurements on solid white phosphorus and the vapor is known to consist of P₄.

Herzberg¹² has determined both the moment of inertia and the vibrational energies of P₂ in the normal electronic state, thus making possible the calculation of a reliable value for the entropy. An estimate has been made of the empirical heat capacity equation for P₄. The results are as follows:



$$\Delta H_{1000} = 33,800 \text{ cal.} \quad \Delta F_{1300}^\circ = 5110 \text{ cal.}$$

$$P_2(g), C_P = 7.4 + 0.001 T$$

$$S_{298}^* P_2(g) = 52.0 \text{ cal./deg.}$$

$$P_4(g), C_P = 10.0 + 0.003 T$$

$$\Delta H_T = 31,400 + 3.00 T - 0.0006 T^2$$

$$\Delta F^\circ_T = 31,400 - 3T \log_e T + 0.0006 T^2 + 481 T$$

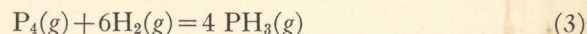
$$\Delta H_{298} = 32,250 \text{ cal.} \quad \Delta F_{298}^\circ = 26,300 \text{ cal.}$$



$$\Delta H_{298} = 13,220 \text{ cal.} \quad \Delta F_{298}^\circ = 5850 \text{ cal.}$$

From these equations there is obtained the value 14.9 cal./deg. for the entropy of solid white phosphorus at 25°.

The reaction between P₄(g) and hydrogen to give phosphine has been studied by Ipatiew and Frost.¹³ They proved definitely that the reaction is reversible, but due to the experimental difficulties involved the heat of the reaction could not be determined as accurately as desired. Calorimetric determinations of the heat of formation of phosphine are not at all satisfactory. From the best existing data the following equations have been derived.



$$\Delta H_{700} = -22,100 \text{ cal.} \quad \Delta F_{700}^\circ = 37,100 \text{ cal.}$$

$$PH_3(g), C_p = 8.04 + 0.0007 T + 5.1 \times 10^{-6} T^2$$

$$H_2(g), C_p = 6.50 + 0.0009 T$$

$$P_4(g), C_p = 10.0 + 0.003 T$$

$$\Delta H_T = -11,300 - 16.84 T - 0.0028 T^2 \\ + 6.8 \times 10^{-6} T^3$$

⁸ Morse and Rosen, *Phys. Rev.* **42**, 210 (1932); Denison and Uhlenbeck, *ibid.* **41**, 313 (1932).

⁹ E. Peterson, *Zeits. f. physik. Chemie* **8**, 611 (1891); Baxter, Bezenberger and Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1386 (1920); Yost and Sherborne, *J. Chem. Phys.* **2**, 125 (1934). In the latter article the moments of inertia and entropy values of AsCl₃, AsF₃ and PCl₃ are in error. These values as well as that for the free energy of formation of AsCl₃ have been recalculated and are given correctly in this paper.

¹⁰ Preuner and Brockmüller, *Zeits. f. physik. Chemie* **81**, 129 (1913).

¹¹ Duncan and Macrae, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 547 (1921).

¹² Herzberg, *Zeits. f. Physik* **69**, 548 (1931); *Phys. Rev.* **40**, 313 (1932).

¹³ Ipatiew and Frost, *Ber.* **63**, 1104 (1930).

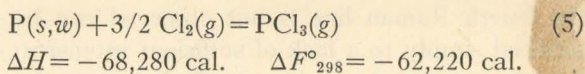
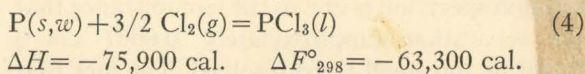
$$\Delta F^\circ_T = -11,300 + 16.48 T \log_e T + 0.0028 T^2 - 3.4 \times 10^{-6} T^3 - 41.3 T$$

$$\Delta H_{298} = -16,400 \text{ cal.} \quad \Delta F^\circ_{298} = 5155 \text{ cal.}$$

From these equations and the heat and free energy of vaporization of white phosphorus given above, a second value of 15.5 cal./deg. for the entropy of solid white phosphorus may be calculated. The close agreement between the two independent values is, in some measure, fortuitous, and, judging from the entropies of other solid substances of similar nature, both values are possibly too high. Until more accurate data are available we shall take 15.0 cal./deg. as the entropy of solid white phosphorus at 25°.

It is now possible to calculate the thermody-

amic constants for phosphorus trichloride. The heats of formation¹⁴ and vaporization¹⁵ of $\text{PCl}_3(l)$ are 75,900 cal. and -7620 cal., respectively, and the free energy of vaporization at 25° is 1080 cal. The following free energy equations may then be written:



¹⁴ Berthelot and Longuinine, *Ann. d. chim. phys.* (5) 6, 307 (1875); Thomsen, *Ber.* 16, 37 (1883); J. Ogier, *Comptes rendus* 87, 210 (1878).

¹⁵ Regnault, *Mem. de l'acad. Sciences, France* 26, 339 (1862).

THE ENTROPY OF PHOSPHORUS

Recent electron diffraction determinations of the structure of the molecules of gaseous phosphorus¹⁾ combined with the observed Raman spectrum²⁾ now make possible the direct calculation of the entropy of gaseous phosphorus. Reliable data on the vapor pressure of solid white phosphorus³⁾ then enable one to calculate the entropy of that substance.

The structure of the gaseous molecule P₄ has been found to be that of a regular tetrahedron with the P-P distance equal to 2.21Å. This leads to a moment of inertia of 248×10^{-40} gm. cm.²

The three vibration frequencies of the P₄ molecule have been found to be $\nu_1\{2\} = 372(1)$, $\nu_2\{3\} = 463(3)$, and $\nu_3\{1\} = 607(6)$ cm.⁻¹, where numbers in braces indicate the degeneracies of the respective modes of vibration and numbers in parentheses indicate relative intensities. There seems to be little doubt concerning the assignment of frequencies since the ratios

1) Maxwell, Hendricks, and Mosley, J. Chem. Phys. 3, 699, (1935).

2) Bhagavantam, Ind. J. Phys. 5, 35 (1930); Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. 3, 260 (1935).

3) Duncan and Macrae, J. Am. Chem. Soc. 43, 547, (1921).

of the values fit the ratios calculated by a central force treatment⁴⁾ as well as might be expected:

$$2\nu_1\{2\} = \sqrt{2}\nu_2\{3\} = \nu_3\{1\}.$$

Assuming that the molecule is a rigid spherical top, that the vibrations are harmonic, and that there is no interaction between vibration and rotation we may use formulae given by Kassel⁵⁾ for the entropy contributed by rotation S_r , translation S_t , and vibration S_v .

Kassel gives for a non-linear molecule:

$$S_r + S_t = 4R \ln T + (3/2)R \ln M + (1/2)R \ln ABC \\ - R \ln s + 265.349$$

where R is the gas constant, T is the absolute temperature, M is the molecular weight, A , B , and C are the three moments of inertia, and s is the symmetry number of the molecule. For a molecule with simple harmonic modes of vibration:

$$S_v = R \sum_i \left\{ \frac{P_i h \nu_i}{kT(e^{h\nu_i/kT} - 1)} - p_i \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}) \right\}$$

where h is Planck's constant, k is the Boltzmann constant

4) D. M. Dennison, *Phil. Mag.* 1, 195 (1926).

5) L. S. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1351 (1933); *Chem. Rev.* 18, 277 (1936).

and ν_1 are the frequencies of vibration with degeneracy P_1 .

For P_4 $A = B = C = 248 \times 10^{-40}$ and $s = 12$ so that one gets at $T = 25^\circ\text{C}$.

$$\begin{aligned} S_r + S_t &= 21.70 + 40.38 \\ &= 62.08 \text{ E. U.} \end{aligned}$$

S_r is calculated to be 4.80 E. U. so that if we neglect electronic excitation and effects due to nuclear spin we get for the virtual entropy of P_4 gas

$$S_{298}^* P_4(g) = 66.88 \text{ E. U.}$$

From the vapor pressure of solid white phosphorus known over a range of temperatures we may write the thermochemical equation:



$$\Delta H_{298} = 13,220 \text{ cal.} \quad \Delta F_{298}^\circ = 5,850 \text{ cal.}$$

from which may be calculated the virtual entropy of solid white phosphorus,

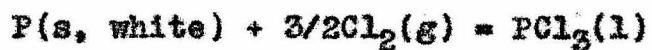
$$S_{298}^* P(s, \text{white}) = 10.55 \text{ E. U.}$$

These values should be more accurate than those previously calculated⁶⁾ with the aid of dubious extrapolations of

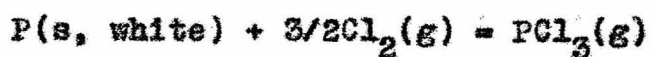
6) D. M. Yost and T. F. Anderson, J. Chem. Phys. 2, 624 (1934).

high temperature equilibrium data to 25°C.

We can now calculate more accurate values for the thermodynamic constants of phosphorus trichloride. The thermodynamic equations become:



$$\Delta H = -75,900 \text{ cal.} \quad \Delta F_{298}^{\circ} = -64,650 \text{ cal.}$$



$$\Delta H = -68,280 \text{ cal.} \quad \Delta F_{298}^{\circ} = -63,570 \text{ cal.}$$

Reprinted from THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS,
Vol. 3, No. 11, 754, November, 1935
Printed in U. S. A.

The Raman Spectrum of Arsenic Trichloride

In a recent paper¹ Brodskii and Sack apply Dennison's central force treatment² to the modes of vibration of AsCl_3 using the assignment $\omega_1=410$, $\omega_2=159$, $\omega_3=372$, $\omega_4=195 \text{ cm}^{-1}$. Their calculated bond angle agrees well with electron diffraction results. It seems desirable to point out, however, that polarization experiments³ require another assignment, namely, ω_1 (symmetrical stretching) = 410 ($\rho=0.08$), ω_2 (symmetrical bending) = 195 ($\rho=0.42$), ω_3 (degenerate) = 372 ($\rho=0.86$), ω_4 (degenerate) = 159 ($\rho=0.86$), and that until the polarization theory or experimental results have been shown to be incorrect, one has no reliable criteria for making any other assignment.

On this basis one must still conclude with previous authors⁴ that central forces alone do not suffice for the treatment of the AsCl_3 type molecule.

DON M. YOST
THOMAS F. ANDERSON

Gates Chemical Laboratory,
California Institute of Technology,
September 16, 1935.

¹ A. E. Brodskii and A. M. Sack, J. Chem. Phys. 3, 449 (1935).

² D. M. Dennison, Phil. Mag. 1, 195 (1926).

³ J. Cabannes and A. Rousset, Comptes rendus 194, 79 (1931).

⁴ K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt* (Springer, Berlin, 1931); Don M. Yost and J. E. Sherborne, J. Chem. Phys. 2, 125 (1934); Don M. Yost and T. F. Anderson, *ibid.* 2, 624 (1934); J. B. Howard and E. B. Wilson, Jr., *ibid.* 2, 630 (1934).

Reprinted from THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, Vol. 3, No. 4, 242-243, April, 1935
Printed in U. S. A.

The Raman Spectrum of Deuterium

A number of observers have studied the emission spectra of mixtures of hydrogen and deuterium. The Fulcher bands for HD and D₂ have been photographed.¹ In the extreme ultraviolet Jeppesen,² and Beutler and Mie,³ have obtained emission spectra from hydrogen-deuterium mixtures and have ascribed several bands to HD. From these data on HD, Urey and Teal⁴ have calculated molecular constants for the molecule D₂ in the ground state. No experimental data for this molecule in this state appear to have been obtained.

We have obtained Raman spectra of gaseous deuterium (99.5 percent D₂) at a pressure of 2.5 atmos., using Hg 2537 as an exciting line. 24- to 48-hour exposures were made. Two rotation lines and the Q branch of the vibration line were obtained. Their frequencies and mean deviations from

and due to Mannenbeck, we have calculated the relative intensities *I* of four of the strongest lines in the vibrational Q branch. The result gives 2990.0 cm⁻¹ for the position of the center of gravity of the Q branch, and this is in agreement with the observed frequency.

The constants of Urey and Teal are therefore confirmed. This result is important in connection with the use of deuterium to establish the structure of hydrogen-containing molecules.⁵ In such cases *M-D* distances are assumed equal to *M-H* distances, where *M* is any atom. The greatest deviation from this assumption would probably occur in D₂; and since no deviation is found in this case the assumption appears to be justified. Moreover the force constant for D₂ is the same as that for H₂, and this suggests that *M-D* force constants are equal to those for *M-H*.

THOMAS F. ANDERSON
DON M. YOST

California Institute of Technology,
March 2, 1935.

TABLE I. Observed and calculated Raman frequencies of D₂.

<i>v</i>	<i>J</i>	<i>ν</i> obs. cm ⁻¹	<i>ν</i> calc. cm ⁻¹	Difference	<i>I</i> calc.
0→0	0→2	179.6±0.5	179.1	0.5	
	1→3	298.3±1.3	297.4	0.9	
0→1	0→0	2989.5±1.3	2996.7	-7.2	0.00*
	1→1		2994.7	-5.2	0.90
	2→2		2991.2	-1.7	1.21
	3→3		2986.2	3.3	0.33
	4→4		2974.7	14.8	0.26

means in measuring plates are given in Table I, together with frequencies calculated from the equation of Urey and Teal, for the rotation-vibration energy levels of the molecule in the ground state. Using a formula given by Placzek⁵

¹ M. F. Ashley, Phys. Rev. **43**, 770 (1930); G. H. Dieke and R. W. Blue, Nature **133**, 611 (1934); Phys. Rev. **47**, 261 (1935).

² C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **45**, 480 (1934); **44**, 165 (1933).

³ H. Beutler and K. Mie, Naturwiss. **22**, 418 (1934); K. Mie, Zeits. f. Physik **91**, 475 (1934); H. Beutler, Zeits. f. physik. Chemie **B27**, 287 (1934).

⁴ H. C. Urey and G. K. Teal, Rev. Mod. Phys. **7**, 34, (1935). Table XV, p. 80. A complete set of references is given in this review.

⁵ G. Placzek, *Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt* (Leipzig, 1934) Eqs. (15), (15a), p. 343.

* F. Rasetti reports a line ν_{10}^{00} for hydrogen. Phys. Rev. **34**, 367, (1929). The matter is worth further investigation.

⁶ For example the structure of NH₃: Barnes, Benedict and Lewis, Phys. Rev. **45**, 347 (1934).

The Raman Spectrum of Tetraethyl Silane. Vibrational Resonance of Tetraalkyls*

THOMAS F. ANDERSON, *Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena*

(Received December 21, 1935)

The Raman spectrum of tetraethyl silane is reported. Assignments of frequencies for this compound and for other tetraalkyls are made. An analysis of resonance between vibrations $\nu_1 + \nu_2$ and ν_3 explains the presence of extra lines which appear in the Raman spectra of each of these compounds. Resonance between frequencies $2\nu_2$ and ν_4 explains the presence of two additional lines observed in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Resonance between ethyl vibrations in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ and in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, accounts for a split in the frequencies characteristic of the ethyl group. First-order perturbation calculations of the observed resonance effects are given in some detail.

INTRODUCTION

THE Raman spectra of a number of tetraalkyl compounds of fourth group elements have been observed; namely, tetramethylmethane,^{1,2} tetramethyl silane,² tetramethyl tin,³ tetramethyl lead⁴ and tetraethyl lead.^{3,4} All exhibit an extra line in the vibration spectrum which has been ascribed to vibrational resonance within the molecule.² Previous authors have discussed such resonance in the case of carbon dioxide⁵ and the methyl group.⁶

In this paper are presented the results of an investigation of the Raman spectrum of tetraethyl silane together with a somewhat detailed discussion of resonance between vibrational levels in the tetraalkyl molecules whose Raman spectra have been reported.

EXPERIMENTAL

The silicon tetraethyl used was prepared by Professor W. C. Johnson of the University of Chicago. After careful fractional distillation, a 10-ml portion had the following properties: b_{746} 153.3–153.8°C; d_4^{25} 0.7635; n_D^{25} 1.4249. The Raman spectrum of this portion was obtained by using light from a water-cooled mercury arc filtered through a solution containing quinine sulfate and rhodamine B which absorbed all but the 4300A lines of mercury.

* Contribution No. 524.

¹ Kohlrausch and Barnes, *Annales Fisica y Quimica* 30, 733 (1932); Kohlrausch and Köppl, *Zeits. f. physik. Chemie* B26, 209 (1934).

² D. H. Rank and E. R. Bordner, *J. Chem. Phys.* 3, 248 (1935).

³ N. G. Pai, *Proc. Roy. Soc. A*149, 29 (1935).

⁴ A. B. F. Duncan and J. W. Murray, *J. Chem. Phys.* 2, 636 (1934).

⁵ E. Fermi, *Zeits. f. Physik* 71, 250 (1931); Adel and Dennison, *Phys. Rev.* 43, 716 (1933); 44, 99 (1933).

⁶ Adel and Barker, *J. Chem. Phys.* 2, 627 (1934).

RESULTS AND GENERAL DISCUSSION

All the lines observed for $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ were broad. The results of the measurements together with the data available for other tetraalkyls are given in Table I. The data are also presented

TABLE I. *Raman spectra of tetraalkyls.*

$\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (cm^{-1})	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (cm^{-1})	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (cm^{-1})	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (cm^{-1})	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (cm^{-1})	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (cm^{-1})
	202(20)	160(4)	152(7)	130(8)	96(4)
	239(15)	249(3)	262(4)		165(2)
332(10)	598(20)	303(6)			239(1)
415(3)	696(15)	393(2)			444(4)
731(20)	863(10)	553(10)	506(8)	460(10)	
790(2)		625(3)	526(5)	473(5)	463(3)
921(2)		736(3)		577(0)	535(1)
		865(1)		767(1)	
		978(5)	952(0)	930(0)	941(1)
1250(20)	1264(10)	1021(5)	1046(0)	1155(5)	1013(2)
1453(15)	1427(15)	1423(7)	1200(5)	1170(4)	1165(3)
2711(5)		1467(8)	1262(0)		1460(1)
2745(2)		2734(1)		2292(1)	1781(1)
2790(3)		2813(3)		2918(7)	2869(1)
2864(7)		2885(10)		2999(6)	2927(5)
2892(3)		2912(6)	2915(3)	3679(1)	
2911(10)		2950(5)	2979(2)	3755(1)	
2937(3)					
2954(7)					

Numbers in parentheses indicate relative intensities.

graphically in Fig. 1 where the assignments are indicated.

With Bennet and Meyer's notation,^{6,7} lines characteristic of the methyl group, *C*, *D*, *E*, and *F* are easily recognized from the values of the frequencies. In the case of tetramethylmethane other lines in the neighborhood of *E* and *F* are doubtless due to interactions of hydrogens on methyl groups. A double line $\nu \approx 950, 1020 \text{ cm}^{-1}$ is observed only in tetraethyl silane and tetraethyl lead. It is therefore ascribed to the vibrations characteristic of the ethyl group. These lines will be discussed in more detail later.

If the alkyl groups are considered to be units

⁷ Bennet and Meyer, *Phys. Rev.* 32, 888 (1928).

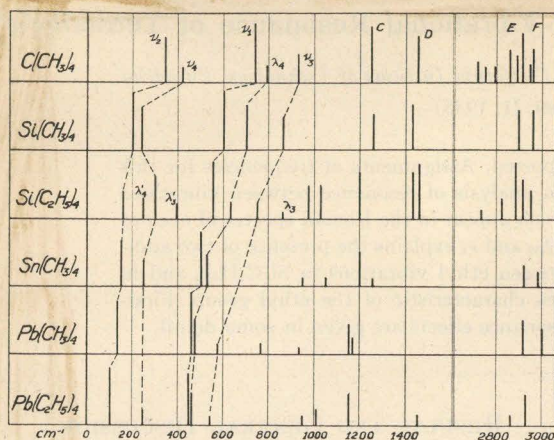


FIG. 1. Raman spectra of tetraalkyls.

at tetrahedral corners about the central atom, all lower frequencies can be ascribed to tetrahedral vibrations. In a number of cases⁴ depolarization measurements have indicated that the most intense frequency in the spectra is due to ν_1 , the symmetrical stretching vibration. The lowest frequency in each case is assigned to ν_2 , the doubly degenerate bending vibration. The assignments of ν_3 and ν_4 , the triply degenerate vibrations are indicated in Fig. 1. The presence of the remaining lines in the spectra can then be ascribed to resonance between vibrational levels having approximately equal energies.

On the basis of these assignments the infrared absorption bands observed⁸ for $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ and $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ can be assigned to the combinations of frequencies indicated in Table II. ν_4 is not observed in the Raman spectrum of $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$; its value was obtained from the frequency at 777 cm^{-1} , $\nu_3 + \nu_4$. As might be expected both ν_3

TABLE II. Infrared spectra of $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ and $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$			$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$		
ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	COMBINATION	ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	COMBINATION
777(10)	768	$\nu_1 + \nu_4$	777(9)	(777)	$(\nu_3 + \nu_4)$
943(2)	922	$\nu_3 + \nu_4$	935(3)	977	$\nu_3 + 2\nu_4$
1036(2)	1034	$2\nu_4 + \nu_1$	1064(1)	1037	$\nu_1 + \nu_3$
1262(R)	1276	$2\nu_1 + \nu_4$	1170(6)	1163	C
1205(9)	1200	C	1300(3)	1284	$2\nu_3 + \nu_2$
1369(4)	1352	$C + \nu_2(?)$	1470(6)	(1470)	D
1470(7)	1468	$2\nu_3 + \nu_2, D$	1610(5)	1614	$2\nu_3 + \nu_1$
1724(3)	1706	$C + \nu_1(?)$	1890(0)	1860	$3\nu_3 + \nu_2$
2330(1)	2328	$2\nu_3 + 2\nu_1$	2174(0)	2190	$3\nu_3 + \nu_1$
2464(1)	2480	$3\nu_3 + \nu_1$	3030(9)	3024	C
3030(9)	3024	$G^{(b)}$	3704(0)	3490	3C
3700(1)	3600	3C	4348(0)	(4300)	$3D^{(a)}$
4350(1)	(4300)	$3D^{(a)}$			

⁸ Kettering and Sleanor, *Physics* 4, 39 (1933).

and ν_4 occur frequently in the combinations. It is interesting to note that $3D$ predicted by Adel and Barker to be a split frequency appears as a single frequency.

VIBRATIONAL RESONANCE IN TETRAALKYLS

To treat the problem of resonance between vibrational levels in a molecule we may first set down the wave equation in normal coordinates and obtain the solutions as products of the normalized orthogonal Hermite functions of the normal coordinates. To obtain interactions between the normal vibrations third-order and higher terms in the normal coordinates consistent with the symmetry of the molecule must be included in the potential energy expression. These additional terms are then considered as a perturbation H^1 on the zeroth order solutions just obtained.

The perturbation energy will be appreciable, and additional lines in the Raman spectrum may be observed if a degeneracy of the type

$$V_1\nu_1 + V_2\nu_2 + \dots = \nu_4 \dots \quad (1)$$

can be considered to exist, and if the symmetry of the molecule permit such an interaction. If only third-order terms are included in the potential energy expression and none of the fundamental frequencies $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_4$ is degenerate, the first-order perturbation energies are zero and second-order perturbations must be considered. If, however, one or more of the vibrations $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_4$ is degenerate, first-order perturbation energies will not vanish. The perturbation method⁹ consists in finding the correct zeroth order wave function for the perturbation H^1 as a linear combination of all the wave functions which correspond to the energy ν_4 . In order that the equations determining the coefficients in this combination of eigenfunctions have a solution the new energies resulting from the interaction must satisfy a secular equation. One can then solve this equation for the energy levels of the perturbed system.

The presence of the lines indicated as λ_3 and λ_4 in Fig. 1 can be ascribed to resonance between the doubly degenerate level $\nu_1\{1\} + \nu_2\{2\}$ and

⁹ Pauling and Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Co., 1935), p. 165.

TABLE III. Resonance in tetraalkyls.

COM- POUND	$\nu_1 + \nu_2$ (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_3$ (cm^{-1})	λ_4 (cm^{-1})	$\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ $-\lambda_4$ (cm^{-1})	(λ_{calc}) (cm^{-1})	(λ_{obs}) (cm^{-1})	P (cm^{-1})	B ($\text{cm}^{-3/2} \times 10^{-4}$)	C ($\text{cm}^{1/2} \times 10^4$)
C(CH ₃) ₄	1063	921	142	790	202	1194	—	77	117	51
Si(CH ₃) ₄	800	863	-63	696	136	968	—	54	55	53
Si(C ₂ H ₅) ₄	713	736	-23	625	100	825	865	41	33	51
Sn(CH ₃) ₄	658	(658)	(0)	526	(132)	(790)	748	(54)	(39)	(75)
Pb(CH ₃) ₄	590	577	13	473	111	694	656	45	26.5	(77)
Pb(C ₂ H ₅) ₄	540	535	5	463	75	613	—	31	14.5	(64)

the triply degenerate frequency $\nu_3\{3\}$. Numbers in braces denote degeneracies of the respective fundamental frequencies. We may assume initially that $\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$. The term in the potential energy which will give rise to interactions between these levels is¹⁰

$$H_1' = \beta_1 Q_1(Q_2 + Q_2')(Q_3 + Q_3' + Q_3'')$$

where Q_i is the normal coordinate having the frequency ν_i . Primes affixed to the Q_i 's distinguish the normal coordinates having the same frequency from each other. Omitting zero-point energies, the secular equation turns out to be

$$\begin{vmatrix} \nu_1 + \nu_2 - \lambda & 0 & P_1 & P_1 & P_1 \\ 0 & \nu_1 + \nu_2 - \lambda & P_1 & P_1 & P_1 \\ P_1 & P_1 & \nu_3 - \lambda & 0 & 0 \\ P_1 & P_1 & 0 & \nu_3 - \lambda & 0 \\ P_1 & P_1 & 0 & 0 & \nu_3 - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

P_1 is the perturbation integral,

$$P_1 = \beta_1 \hbar^3 / 16\sqrt{2}\pi^3 (\nu_1 \nu_2 \nu_3)^{\frac{1}{2}} = B_1 / (\nu_1 \nu_2 \nu_3)^{\frac{1}{2}}.$$

The secular equation has the following solutions for the λ 's the energy levels resulting from resonance:

$$\begin{aligned} \lambda_1\{1\} &= \nu_1 + \nu_2, \\ \lambda_2\{2\} &= \nu_3, \\ \lambda_3\{1\} &= \frac{1}{2}[\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \{(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)^2 + 24P_1^2\}^{\frac{1}{2}}], \\ \lambda_4\{1\} &= \frac{1}{2}[\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \{(\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)^2 + 24P_1^2\}^{\frac{1}{2}}]. \end{aligned}$$

$\lambda_1\{1\}$, a combination frequency, may be expected to be weak in the Raman effect, while $\lambda_2\{2\}$, $\lambda_3\{1\}$ and $\lambda_4\{1\}$ are permitted but not necessarily with equal intensities.

Assignments of frequencies and results of

¹⁰ Tetrahedral symmetry does not permit H_1' . However the tetraalkyl molecules have tetrahedral symmetry only for very special orientations of the alkyl groups. For general orientations, the term H_1' is then allowed. If the assignments of frequencies, ν_2 and ν_3 , were interchanged, tetrahedral symmetry would permit such a term as H_1' . However if this were done certain of the infrared combinations would not be allowed and there would be absolutely no agreement with valence force criteria (Rosenthal, Phys. Rev. **45**, 538 (1934); **46**, 730 (1934).

calculations are presented in Table III. Both λ_4 and ν_3 have been observed for all but Sn(CH₃)₄, in which case it appears that λ_4 is observed while ν_3 is not. ν_3 was obtained in this case by assuming that $\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$. In each case λ_3 , P_1 and B_1 were calculated from values of λ_4 and ν_3 . λ_3 is observed in the Raman spectrum of Si(C₂H₅)₄ and in the infrared spectra of Sn(CH₃)₄ and Pb(CH₃)₄,⁸ where it appears as a satellite of strong absorption lines. The agreement of observed and calculated values of λ_3 is satisfactory considering the approximations made in assuming Eq. (1).

The values of P_1 obtained are of the same order of magnitude as those for vibrational interactions in the carbon dioxide molecule and for the interactions of hydrogen vibrations in methyl groups. The magnitude of the effect is greater because of the degeneracy of the resonating levels. Inasmuch as the normal coordinates for tetrahedral molecules are not known it seems impossible at this time to relate the B 's to actual displacements of the groups in the molecules.

In the last column of Table III are given values of

$$C_1 = B_1 / \nu_1 \nu_2 \nu_3 = P_1 / (\nu_1 \nu_2 \nu_3)^{\frac{1}{2}},$$

which, interestingly enough, turn out to be nearly constant, i.e., independent of the nature of the central atom and of the character of the alkyl group.

If the above analysis is correct, one must conclude that Raman lines resulting from resonance may be more intense than those from fundamental modes, as is the case in Si(CH₃)₄ and Pb(C₂H₅)₄. In an extreme case, such as apparently exists in Sn(CH₃)₄, the resonance line may appear strongly and the fundamental not at all. Without a somewhat detailed analysis of the possibility of resonance between normal

modes, extreme caution must be taken in applying the results of normal coordinate treatments to observed frequencies.

Apparently another case of resonance exists in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, namely, that brought about by the fact that $2\nu_2(2) \approx \nu_4(3)$. The term in the potential energy expression which gives rise to resonance between these levels is:

$$H_2' = \beta_2(Q_2^2 + Q_2Q_2' + Q_2'^2)(Q_3 + Q_3' + Q_3'')$$

The secular equation in this case has the same form as in the previous case, with $2\nu_2$, ν_4 , and P_2 replacing $(\nu_1 + \nu_2)$, ν_3 , and P_1 , respectively. In this case

$$P_2 = \frac{\beta_2 h^3}{16\sqrt{2}\pi^3 \nu_2(\nu_4)^{\frac{1}{2}}} = \frac{B_2}{\nu_2(\nu_4)^{\frac{1}{2}}}$$

and the levels permitted by the secular equation are

$$\begin{aligned} \lambda_1'\{3\} &= 2\nu_2, \\ \lambda_2'\{2\} &= \nu_4, \\ \lambda_3'\{1\} &= \frac{1}{2}[2\nu_2 + \nu_4 + \{(2\nu_2 - \nu_4)^2 + 24P_2^2\}^{\frac{1}{2}}], \\ \lambda_4'\{1\} &= \frac{1}{2}[2\nu_2 + \nu_4 - \{(2\nu_2 - \nu_4)^2 + 24P_2^2\}^{\frac{1}{2}}]. \end{aligned}$$

Taking $2\nu_2 = 320$, $\nu_4 = 303$, and $\lambda_4' = 249 \text{ cm}^{-1}$, one obtains 63 cm^{-1} for $\frac{1}{2}(2\nu_2 + \nu_4) - \lambda_4$, 12.4 cm^{-1} for P_2 , $3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-5/2}$ for B_2 and $44 \times 10^{-4} \text{ cm}^{\frac{1}{2}}$ for C_2 . The value for C_2 is very nearly equal to that for C_1 . The calculated value, 375 cm^{-1} for λ_3' is in good agreement with the observed value, 393 cm^{-1} .

The double lines observed at 980 cm^{-1} in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ may be ascribed to C-C vibrations in the ethyl groups. Its frequency is equal to the C-C frequencies in ethane (990 cm^{-1}), ethyl chloride (966), bromide (960), iodide (950), which have been discussed in some detail by Cross and Van Vleck.¹¹ If there were no interactions between ethyl groups there would be a single fourfold degenerate level ω_0 with this frequency. The splitting of the level may be due to interactions between the ethyl groups represented by a term in the potential energy expression

$$H'_{\text{C}_2\text{H}_5} = \beta_{\text{C}_2\text{H}_5}(q_1q_2 + q_1q_3 + q_1q_4 + q_2q_3 + q_2q_4 + q_3q_4),$$

where q_i is the normal coordinate for the C-C

vibration for the i th ethyl group. The secular equation for this interaction is

$$\begin{vmatrix} \omega_0 - \lambda & P & P & P \\ P & \omega_0 - \lambda & P & P \\ P & P & \omega_0 - \lambda & P \\ P & P & P & \omega_0 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

where $P = \beta_{\text{C}_2\text{H}_5} h / 8\pi^2 \omega_0 = B_{\text{C}_2\text{H}_5} / \omega_0$. The solutions of the secular equation are

$$\begin{aligned} \lambda_1''\{3\} &= \omega_0 - P, \\ \lambda_2''\{1\} &= \omega_0 + 3P. \end{aligned}$$

In Table IV are given values of λ_1'' , λ_2'' , ω_0 and

TABLE IV. Vibrational resonance between ethyl groups.

COM- POUND	λ_1'' (cm^{-1})	λ_2'' (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	P (cm^{-1})	$B_{\text{C}_2\text{H}_5} \times 10^{-4}$ (cm^{-2})
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	978	1021	980	11	11
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	941	1013	959	18	17.3

P for the two compounds for which data are available. Here again it is difficult to relate the P 's directly to physical quantities since the q 's are not known; moreover, $H'_{\text{C}_2\text{H}_5}$ is difficult to interpret since the ethyl groups may rotate and consequently may be oriented in many ways with respect to one another. One might have predicted, however, that the interaction, P , would be greater in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ than in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Because both have a smaller electronegativity than carbon, the central atom will in each case have a slight positive charge; Pb would have a greater positive charge than Si since it has a smaller electronegativity than Si. As a result, the methylene groups in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ have greater negative charges than those in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Consequently the interaction between methylene groups might well be greater in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Apparently this effect overcomes the opposing effect of the distance between methylene groups, which distance is greater in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. A study of tetraethyl methane, in which electronegativities play no part, would greatly clarify the situation.

In conclusion I should like to express my appreciation to Professor Don M. Yost for helpful advice and criticism, and to Dr. G. W. Wheland for his kindness in working out the combination selection rules for tetrahedral molecules from group theory considerations.

¹¹ Cross and Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **1**, 350 (1933).

PROPOSITIONS FOR ORAL EXAMINATION

1. The presence of rotation lines about a C-H vibration reported by Lewis and Houston (Phys. Rev. 44, 903 (1933)) in the Raman spectrum of ethane can be ascribed to rotation of the methyl groups with respect to one another.

2. The inference of Glockler and Morrell (J. Chem. Phys. 4, 15 (1936)) that acetylene molecules in the liquid state have the non-planar structure of symmetry C_{2v} is



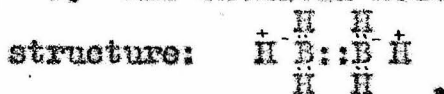
without justification.

3. The difference between ethyl vibration resonance integrals in $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ might well be due to differences in the electronegativities of silicon and lead.

4. Vibrational resonance between $\nu_3\{3\} \approx \nu_1\{1\} + \nu_4\{3\}$ accounts for the split of the frequency ν_3 into two components in CCl_4 (Horiuti, Zeits. f. Physik 84, 380 (1933)), but it is impossible to account for the presence of a double line 653.8, 671.7 cm^{-1} observed in the Raman spectrum of CBr_4 as being due to resonance between $\nu_3\{3\} \approx 3\nu_1\{1\} + \nu_2\{2\}$ as is suggested by Stuart ("Molekülstruktur" p. 333), Schaefer (Zeits. f. Physik 78, 609 (1932)), and others.

5. A spectrograph for general use in the ultraviolet as well as for the determination of dispersion of transparent solids and liquids can be constructed at a smaller cost than the usual instrument of quartz.

6. The chemical reactions of diborane indicate the



7. A course embracing the broader aspects of quantum theory and their implications as well as the experimental methods and results of modern chemistry should be required for the degree of Bachelor of Science in Chemistry.

8. Formulae given by Flaczek ("Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt" Eqs.(15), (15a), p. 343) and calculated by Hanneback (Zeits. f. Physik 62, 234; 65, 574 (1930)) for the relative intensities of lines in the Q-branch of the $\nu: 0-1$ transition in the Raman effect of diatomic molecules require revision.