

82. ESPECTRO DE VIBRACIÓN DE LAS PARAFINAS, *por* K. W. F. KOHLRAUSCH y D. BARNÉS.

ZUSAMMENFASSUNG:

Nach einem Ueberblick über die bisherigen Ramanuntersuchungen an gesättigten Kohlenwasserstoffen werden Herstellung und Ramanaufnahme von Tetramethylmethan beschrieben. In der Diskussion werden die Schwingungsspektren den Paraffine zunächst qualitativ, hierauf im Einzelnen quantitativ besprochen. *n*-Butan scheint ähnlich wie die Butylhaloide, infolge Betätigung der freien Drehbarkeit in zwei ebenen Formen zu existieren. Am Beispiel von Aethan, Propan, *n*- und *i*-Butan, Tetramethylmethan, bei welchen Substanzen die «äusseren Schwingungen» ω_1 der aus *n* Gliedern bestehenden Kette an Hand der Theorie agnosziert werden Könnne, wird gezeigt, dass sich eine durch

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{n-1} \sum \omega_i^2$$

definierte Grösse $\overline{\omega^2}$ angeben lässt, die in einer Reihe homologer Substanzen Konstant und für die Reihe charakteristisch ist.

INTRODUCCIÓN

De los trabajos realizados por una serie de autores se ha llegado a conocer, mediante el efecto Raman, el espectro de vibración de los siguientes términos de la serie de los hidrocarburos saturados; *metano*, Daure (1), líquido; Dickinson-Dillon-Rasetti (2), gaseoso; Mc Lennan-Smith-Wilhelm (3), líquido; Bhagavantam (4), gaseoso; *etano*, Daure (1), líquido; Bhagavantam (4), gaseoso; *propano*, Daure (1), Bhagavantam (4); *n*-butano Bhagavantam (4); *iso-butano* Bhagavantam (4); *n*-pentano Dadiou-Kohlrausch (5); Ganesan-Venkateswaran (6), Bonino-Brüll (7); Bhagavantam (8); *iso-pentano* Weiler (9); Kohlrausch-Kopper-Seka (10); *n-exano* Petrikaln-Hochberg (11); Okubo-Hamada (12); *n-eptano* Ganesan-Venkateswaran (6), Bonino-Brüll (7); *n-octano* Ganesan-Venkateswaran (6); Bonino-Brüll (7); Krishnamurti (13); *n-decano* Bonino-Brüll (7).

Resulta, como puede verse, que han sido estudiadas todas las formas

- (1) P. Daure, *Ann. de phys.*, **12**, 1875, 1929.
- (2) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, *Phys. Rev.*, **34**, 582, 1929.
- (3) J. C. Mc Lennan, H. D. Smith, J. O. Wilhelm, *Trans. Roy. Soc. Can.*, **23**, 247, 279, 1929.
- (4) S. Bhagavantam, *Ind. Journ. of Phys.*, **6**, 595, 1932.
- (5) A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, *Wiener, Ber.*, **138**, 41, 1929.
- (6) A. S. Ganesan, S. Venkateswaran, *Ind. Journ. of Phys.*, **4**, 196, 1929.
- (7) G. B. Bonino, L. Brüll, *Gazz. chim. Ital.*, **59**, 660, 1929.
- (8) S. Bhagavantam, *Ind. Journ. of Phys.*, **5**, 603, 1930.
- (9) J. Weiler, *Z. f. Phys.*, **69**, 586, 1931.
- (10) K. W. F. Kohlrausch, H. Kopper, R. Seka, *Wien, Ber.*, 1932 (en prensa).
- (11) A. Petrikaln, I. Hochberg, *Z. f. phys. Ch. Abt., B.*, **3**, 217, 405 1929.
- (12) I. Okuba, H. Hamada, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, **18**, 601, 1929.
- (13) P. Krishnamurti, *Ind. Journ. of Phys.*, **5**, 543, 1932.



moleculares posibles de las parafinas de 1 a 5 átomos de carbono, con excepción del tetrametilmetano $C(CH_3)_4$. Considerando que el espectro de vibración de este compuesto de máxima simetría resulta interesante desde muchos puntos de vista, y para completar la serie, hemos preparado dicha sustancia y tomado su espectro Raman. A continuación damos cuenta de los resultados obtenidos y de las consecuencias que de ellos se deducen acerca del espectro de vibración de los primeros términos de la serie de las parafinas.

2. *Preparación del tetrametilmetano $C(CH_3)_4$.* — El método de Ferrario-Fegatti (14) nos suministraba un rendimiento demasiado pequeño de la sustancia deseada. Llevando a cabo la reacción según las indicaciones de Späth (15) convenientemente modificadas, logramos obtener un rendimiento suficiente (aproximadamente un 30 por 100). Sobre la solución Grignard, preparada con 42,5 gr. de ioduro de metilo y 7,3 gr. de magnesio en láminas en 100 cc. de éter absoluto, se añadieron gota a gota 50 gr. de ioduro de butilo terciario, agitando mecánicamente durante la adición y manteniendo la mezcla a la temperatura ambiente. El gas que se desprende como producto de la reacción descrita, pasa primero a un refrigerante de reflujo, después a un frasco lavador con ácido clorhídrico concentrado (para absorber el isobutileno), a continuación por un tubo con cloruro cálcico, y finalmente va a parar a un tubo en U, enfriado a -80° con mezcla de carbónico y acetona.

El producto de condensación, claro como agua, fué purificado de la manera siguiente: primero fué destilado sobre potasa; el producto de destilación se agitó con ácido sulfúrico concentrado durante quince minutos, manteniendo el tubo a -15° con mezcla refrigerante, y por último, se destiló fraccionadamente por dos veces consecutivas (baño de agua a la temperatura de 13°). El punto de ebullición del producto final a 760 mm. de presión era $10-12^\circ$, mientras que Ferrario-Fagetti dan una vez 8° y otra 9° sin mencionar la presión. El conjunto de manipulaciones necesarias para la purificación de la sustancia, se hicieron teniendo los tubos soldados directamente sin uniones de goma y evitando las perturbaciones que pudiera producir la humedad atmosférica, dada la temperatura baja a que se opera mediante un tubo de cloruro cálcico soldado al extremo del tubo de destilación. La determinación de la temperatura de ebullición se hizo con un termómetro Anschütz, cuyo depósito estaba sumergido en el líquido.

3. *La técnica fotográfica.* — El aparato empleado es el que se usa generalmente en el laboratorio de Graz; véase S. R. E. (16). Las dos expo-

(14) E. Ferrario, F. Fagetti, *Gazz. chim. Ital.*, **35**, 179, 1908

(15) E. Späth, *Monatshefte f. Chemie*, **34**, 1980, 1930.

(16) «S. R. E.», Abreviatura para designar el libro «Der Smekal-Raman-Effekt», por K. W. F. Kohlrausch, Springer, Berlín, 1931.

siciones primeras (placas núm. 702 y núm. 703) de la sustancia problema, tomadas en un tubo Raman de 2,5 cm³ de capacidad, con luz de mercurio filtrada y sin filtrar, dieron un espectro muy claro que además de las líneas esperadas, por la analogía del tetrametilmetano con el trimetilcarbinol, contenía un gran número de líneas débiles entre las que se encontraba la línea Raman $\Delta \nu = 1660$ característica del doble enlace $C = C$. La sustancia fué agitada de nuevo con ácido sulfúrico que adquirió un color amarillento y después destilada directamete sobre un tubo Raman más pequeño de 1,3 cm³ de capacidad, por haber perdido algo de sustancia en esta destilación final.

Las nuevas exposiciones (placas núm. 706-707) tomadas de la manera indicada, demostraron que el producto estaba ahora exento de impurezas.

La tabla I contiene los resultados obtenidos. Las líneas que no desaparecen después de filtrada la luz de mercurio a través de una solución de quinosol de concentración conveniente, que por tanto no han podido ser excitadas por la línea K, una de las más intensas del mercurio ($\lambda = 4047$) fuertemente debilitada mediante el filtro, están señaladas con un asterisco. La abertura de la rendija en la placa tomada con luz filtrada, era de 0,06 milímetros, y el tiempo de exposición veintiocho horas y media. En la placa sin filtrar la abertura de la rendija era de 0,05 mm. y el tiempo de exposición catorce horas. En ambos casos se observa en las placas un fondo continuo y el espectro Raman tiene una intensidad media. Queda aún por aclarar la coordinación de una línea. El espectro de vibración del tetrametilmetano, deducido de los números indicados en dicha tabla y representado en la última fila, será discutido, juntamente con el espectro de otras parafinas sencillas, en el capítulo quinto.

TABLA I
Tetrametilmetano.

ν	J	Coordinación.	ν	J	Coordinación.	ν	J	Coordinación.
24481	1	$q - 2907 [p]$	22605	1 *	$e - 333$	21756	5 a	$k - 2949$
24430	2	$q - 2958$	22266	$1/2 *$	$f - 729$	21700	2 a *	$e - 1238$
24398	$1/2 a$	$p - 2955$	22207	5 *	$e - 731$	21568	$1/2$	$i - 2948$
24380	$1/2 a$	$k - 325$	22144	2 *	$e - 794$	21494	4 a *	$e - 1444$
23975	1	$k - 730$	22018	3 a *	$e - 920$	20071	3 *	$e - 2867 [Hg]$
23784	1	$k - 921$	21913	2 a	$k - 2792$	20026	2 *	$e - 2912$
23495	$1/2$	?	21839	5	$k - 2866$	19978	3 *	$e - 2960$
23461	1	$k - 1244$	21813	2	$k - 2892$	17971	1 *	$c - 337$
23254	3 a	$k - 1451$	21799	6	$k - 2906$	17573	3 *	$c - 735$

$\Delta \nu = 332 (1), 732 (5), 794 (2), 920 (3 a), 1241 (2 a), 1448 (4 a), 2792 (2 a), 2866 (5), 2892 (2), 2908 (6), 2954 (5 a).$

Breve reseña sobre el espectro de las parafinas.—La molécula de una parafina $C_n H_{2n+2}$ es un sistema de $3n + 2$ masas puntiformes capaces de vibrar. El número de posibilidades de vibración es $3(3n + 2) - 6 = 9n$, de las cuales $3n + 1$ son vibraciones de valencia y $6n - 1$ vi-

braciones de deformación (16). En las primeras predomina el movimiento de expansión de la fuerza de enlace y los átomos vibran en la dirección de dicha fuerza; en las segundas los átomos vibran en dirección inclinada. Para alcanzar un punto de vista desde el cual sea posible predecir aproximadamente la posición de las frecuencias previstas, es decir, cómo estará constituido el espectro, se puede imaginar—a modo de simplificación—que el espectro de vibración es una superposición del espectro *externo* producido como si los grupos CH_3 y CH_2 de las moléculas fuesen átomos simples y el espectro *interno*, producido cuando los mencionados grupos vibran como si fueran radicales libres

El espectro *externo* pertenece a un sistema con n puntos; por lo tanto, a un sistema con $3n - 6$ formas posibles de vibración, de las cuales $n - 1$ son vibraciones de valencia y $2n - 5$ son vibraciones de deformación. Como las masas en vibración tienen un peso relativo entre 12 (C) y 15 (CH_3), y como solamente existen enlaces alifáticos, las frecuencias de valencia, según la experiencia ha demostrado, deben aparecer en la región entre 700 y 1200 cm^{-1} , y las frecuencias de deformación en la región entre 0 y 500 cm^{-1} . El espectro *interno* pertenece a un sistema de la forma CH , CH_2 o CH_3 ; siendo el átomo de H doce veces más ligero que el de C y siendo en cambio la fuerza elástica que une C y H próximamente igual a la que une C y C, las líneas Raman correspondientes al espectro *interno* deberán estar en una región de frecuencias 2,6 veces más altas (*). En efecto, la experiencia ha demostrado que las frecuencias de valencia correspondientes al enlace C—H aparecen en la región 2600-3200 cm^{-1} y las frecuencias de deformación en la región 1200-1500 cm^{-1} .

La superposición de los espectros de vibración *interno* y *externo* que en una primera aproximación consideramos no perturbada, es decir, que al superponerse ninguno de los dos espectros ha sufrido alteración alguna, nos conduce a un espectro Raman del siguiente aspecto:

I	m	Vibraciones de deformación de la cadena C—C con frecuencias en la región.....	$0 < \Delta \nu < 500 \text{ cm}^{-1}$
II	p	Vibraciones de valencia de la cadena C—C con frecuencias en la región....	$700 < \Delta \nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$
III	q	Vibraciones de deformación del grupo CH— con frecuencias en la región.....	$1200 < \Delta \nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$
IV	r	Vibraciones de valencia del grupo CH— con frecuencias en la región.....	$2600 < \Delta \nu < 3200 \text{ cm}^{-1}$

(16) R. Mecke, *Leipziger Vortrage*, pág. 23, 1931.

(*) Se tiene que

$$\omega^2 \sim \frac{f}{\eta}; \quad \frac{1}{\eta} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \frac{1}{\eta_{11}} (\text{C—C}) = 0,167; \quad \frac{1}{\eta_{11}} (\text{C—H}) = 1,083;$$

de aquí, comparando los valores de f , resulta:

$$\omega_{\text{CH}} : \omega_{\text{CC}} = \sqrt{1,083 : 0,167} = 2,55$$

De ellas, el número máximo de vibraciones del tipo m es $2n - 5$ y del tipo p es $n - 1$. El número de vibraciones del tipo q y del tipo r , depende del número de grupos CH— que existan en la molécula. En general, no se observa el número máximo de vibraciones. Primero, porque si existe alguna simetría en la configuración espacial de la molécula, puede ocurrir que diferentes formas de vibración tengan la misma frecuencia; segundo, porque la intensidad de la frecuencia puede ser muy débil y no ser observable, y, finalmente, puede faltar en absoluto si, como consecuencia de las propiedades simétricas de la molécula, es una frecuencia «prohibida» en efecto Raman (17).

Considerando desde este punto de vista general la representación gráfica de los espectros de las parafinas en conjunto, como están representados en la figura 1, puede apreciarse que, mediante esta tosca división del espectro de vibración en determinadas regiones, se aclara notablemente el espectro Raman, que a primera vista parecía tan confuso. Las regiones I y IV están, especialmente en este caso, separadas en posiciones bien definidas, y sólo las regiones II y III se invaden mutuamente. Hasta qué punto ocurre esto, ha de ser comprobado por una investigación más cuanti-

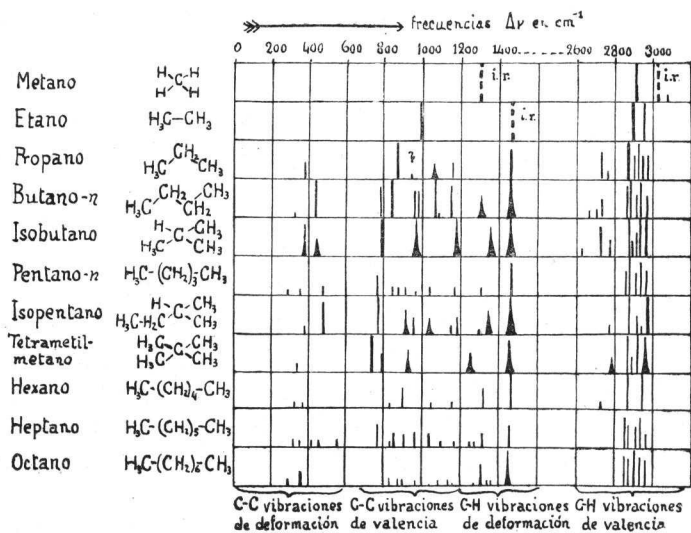


Fig. 1.

tativa teniendo en cuenta el grado de simetría de la molécula en tanto en cuanto ello sea posible en el momento actual.

En la figura 1 están representadas las frecuencias observadas sobre una

(17) Véase, por ejemplo, G. Placzek, *Leipziger Vortage*, pág. 71, 1931

escala de longitudes de onda ($\frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1}); la altura del trazo mide la intensidad de las líneas, determinada solamente de una manera aproximada; intensidades superiores a 5 se indican engrosando todo el trazo y si se trata de una línea espectral ancha, se indica en la figura engrosando únicamente el pie del trazo. El intervalo entre $1600\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ ha sido omitido en la gráfica para economizar espacio. En el caso del metano y etano se han indicado también por medio de líneas punteadas, las frecuencias 1300 , 1460 y 3020 cm^{-1} que han sido observadas solamente en el espectro de absorción en el infrarrojo.

PARTICULARIDADES

a) *Metano*.—El único espectro de vibración de los representados en la figura 1 que puede ser tratado de una manera más cuantitativa, es el que corresponde al metano. La teoría para un modelo de simetría tetrahédrica fué desarrollada por Dennison (véase *S. R. E.*, pág. 212). Según ella, las 9 formas posibles de vibración de modelo de esta índole degeneran en el siguiente espectro: una vibración sencilla de valencia, ópticamente inactiva, con la frecuencia ω_1 por la cual los átomos H pulsan contra el átomo de C estando éste en estado de reposo. De acuerdo con Mecke y Bhagavantam, identificamos esta frecuencia con $\Delta\nu = 2920$, que es muy intensa en efecto Raman y falta en el espectro de absorción en el infrarrojo. Además de ésta, una frecuencia de deformación doble ω_2 ópticamente inactiva, que no ha sido observada ni en absorción infrarroja, ni en efecto Raman. Finalmente, una vibración de valencia ω_3 triple, ópticamente activa, y una frecuencia de deformación ω_4 análoga. La primera ha sido identificada con $\Delta\nu = 3018$, la segunda con $\Delta\nu = 1304$; ambas frecuencias, que son muy intensas en absorción, son muy débiles en efecto Raman, o no aparecen en absoluto. Queda por aclarar por qué $\omega_4 = 1304$ no aparece en efecto Raman, ya que esta línea no está «prohibida» por la teoría de Placzek, y por qué ω_2 no ha podido ser observada. El problema no adelantaría nada atribuyendo al metano en lugar de la simetría tetrahédrica, la simetría C^{2v} , según la cual, los átomos de hidrógeno son equivalentes sólo dos a dos.

b) *Grupos CH_3 y CH_2* .—Un grupo CH_3 de forma piramidal debería mostrar (*S. R. E.*, pág. 195) dos frecuencias de valencia y dos de deformación; un grupo CH_2 (*S. R. E.*, pág. 169) dos vibraciones de valencia y una de deformación. El etano tiene sólo dos grupos metilos que son evidentemente equivalentes, y en efecto, sólo aparecen dos frecuencias de valencia a 2900 y 2955 cm^{-1} ; de las frecuencias de deformación, sin embargo, sólo aparece una que es muy intensa en absorción infrarroja y que en efecto Raman es muy débil y dudosa. En el propano, que tiene dos

grupos CH_3 y uno CH_2 , aparecen por el contrario, dos frecuencias de deformación ($\Delta\nu = 1155$ y $\Delta\nu = 1452$) en efecto Raman, pero en la región de frecuencias de valencia aparecen muchas más líneas de las que eran de esperar; los dos grupos metilos que dado el conocimiento actual del problema, debemos considerar iguales, deberían dar dos frecuencias de valencia en la región alrededor de 2900 cm^{-1} y el grupo CH_2 debería dar dos frecuencias también en la misma región. Sin embargo, se observan en realidad 7 líneas. Lo mismo ocurre cuando se trata de parafinas de número más elevado de átomos de carbono. Todo el problema resulta muy confuso cuando se intenta profundizar en detalles.

c) *Etano*.—El espectro externo de esta molécula de dos grupos, consiste en una sola línea $\Delta\nu = 992$ medida experimentalmente. A partir de esta frecuencia es posible calcular por medio de una sencilla fórmula (*S. R. E.*, pág. 165) el valor de la fuerza elástica del enlace C — C, $f = 4,31 \cdot 10^5$ Din/cm y la amplitud de la vibración de valencia $0,095 \cdot 10^{-8}$ centímetros. Este último valor corresponde a una variación de la distancia entre los átomos de carbono alrededor de un 6 por 100 ($1,54 \cdot 10^{-8}$).

d) *Propano*.—El espectro externo de esta molécula de tres grupos debe contener dos vibraciones de valencia (ω_1, ω_3) y una de deformación (ω_2). Con la fórmula de un sistema central de valencias, calcula Lechner (18) a partir de las frecuencias observadas $\omega_3 = 1053$, $\omega_1 = 867$, $\omega_2 = 377$, un valor $\alpha = 116^\circ 31'$ para el ángulo de valencia y el valor $f = 3,84 \cdot 10^5$ Din/cm para la fuerza elástica del enlace C — C. Este decrecimiento del valor de f que aparece en el propano y que aún es mayor cuanto más se ramifica la cadena (compárense los valores que siguen), está de acuerdo con lo observado en los derivados halogenados (*S. R. E.*, Tabla 57, pág. 217 y Kohlrausch (19)). Las frecuencias $\Delta\nu = 1155$ y 1452 no pueden ser explicadas como frecuencias de vibración externa del modelo triangular y por eso hay que considerarlas como vibraciones de deformación internas de los grupos CH_3 y CH_2 , respectivamente.

e) *Butano-normal*.—Como Lechner ha demostrado (18), un modelo plano de cuatro masas debe producir un espectro externo con sólo 5 frecuencias diferentes. Sin embargo, se observan 9 líneas en la región $\Delta\nu < 1200\text{ cm}^{-1}$. Del estudio de los haluros de propilo, Kohlrausch (19), tenemos datos bastantes seguros para pensar que, por activación o manifestación de su libertad de giro, dichos compuestos adoptan dos formas moleculares diferentes *A* y *B*, cuya teoría ha sido desarrollada por Lechner.

(18) F. Lechner, *Wiener Ber.*, **141**, 291, 1932, así como en una comunicación en prensa

(19) K. W. F. Kohlrausch, *Z. f. phys. Chem. Abt. B.*, 1932, en prensa.

Dicho investigador ha demostrado que el espectro del butano-normal observado puede ser explicado como la superposición de los espectros

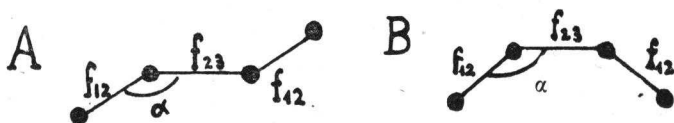


Fig. 2.

correspondientes a dos *formas moleculares* diferentes. Con la siguiente interpretación de las líneas:

$\omega_1 = 1060$, $\omega_2 = 960$, $\omega_3 = 834$, $\omega_4 = 320$, ($\omega_5 = 250$ no ha sido observada)
para la forma A.

$\omega_1 = 1067$, $\omega_2 = 983$, $\omega_3 = 794$, $\omega_4 = 430$, ($\omega_5 = 188$ no ha sido observada)
para la forma B.

se tiene para la forma A:

$$f_{12} = 3,91 \cdot 10^5, \quad f_{23} = 3,08 \cdot 10^5 \text{ Din/cm}; \quad \alpha = 116^\circ 31'$$

y para la forma B:

$$f_{12} = 3,81 \cdot 10^5, \quad f_{23} = 3,44 \cdot 10^5 \text{ Din/cm}; \quad \alpha = 116^\circ 31'$$

Los valores obtenidos para f_{12} , f_{23} , α , son absolutamente plausibles, compatibles entre sí y compatibles con los valores para el propano (véase *d*).

Las frecuencias $\Delta \nu = 1146$, 1303 y 1453 no son explicables como vibraciones externas y análogamente a lo dicho en el caso del propano, se consideran como vibraciones internas de los grupos CH_2 y CH_3 .

f) *Isobutano*.—Esta molécula se considera en un primer grado de aproximación como una pirámide regular con un grupo CH en la cúspide y tres grupos CH_3 en los vértices de la base. Es de lamentar que la teoría de un modelo de fuerzas de valencia no ha sido aún desarrollada para este caso; respecto al modelo de fuerzas centrales, se sabe que no es apropiado para interpretar la experiencia (*S. R. E.*, pág. 201), pero con su ayuda se pueden obtener valores casi convenientes para la fuerza y el ángulo de valencia. (Véase *S. R. E.*, pág. 196). Con la asignación siguiente:

$$\begin{array}{ll} \omega_1 = 796, & \omega_2 = 372 \quad (\text{vibraciones sencillas de valencia y de deformación}) \\ \omega_3 = 967, & \omega_4 = 436 \quad (\text{vibraciones dobles de valencia y de deformación}) \end{array}$$

se tienen los valores aproximados $f = 3,01 \cdot 10^5 \text{ Din/cm}$, $\beta = 70^\circ 6'$, donde β representa el ángulo de la arista y la altura de la pirámide, esto es, $180^\circ - \alpha$. El ángulo de valencia resulta, como era de esperar, tener un valor $\alpha = 109^\circ 54'$. Las frecuencias $\Delta \nu = 1177$ y 1355 son consideradas como frecuencias de deformación internas del grupo CH_3 —.

g) *Tetrametilmetano*.—Aquí nos encontramos con que tenemos que lamentar de nuevo el no disponer de la teoría para un modelo de fuerzas de valencia y tenemos que recurrir, como en el caso anterior, a la teoría insuficiente del modelo de fuerzas centrales aplicada a un modelo de simetría tetrahédrica (*S. R. E.*, pág. 212). Coordinando las frecuencias del siguiente modo:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= 730 \quad (\text{vibración sencilla de valencia, pulsación}) \\ \omega_2 &= 332 \quad (\text{vibración doble de deformación}) \\ \omega_3 &= 920 \quad (\text{vibración triple de valencia})\end{aligned}$$

se obtiene un valor para $f = 1,78 \cdot 10^5$ Din/cm, valor más pequeño de lo que era razonable esperar. La cuarta vibración ω_4 , debería estar cerca de ω_2 , sin embargo no ha sido observada aún; la frecuencia $\Delta \nu = 794$ queda todavía por explicar si no se considera originada por un desdoblamiento de ω_3 a causa de una falta de simetría en la molécula. $\Delta \nu = 1241$ y 1448 cm^{-1} , son frecuencias de deformación del grupo CH_3 .

h) Como consecuencia de lo dicho en los párrafos *c-g*, acerca del espectro externo de los primeros términos de las parafinas, nos queda hacer resaltar la siguiente regularidad numérica. En la tabla II han sido reunidas las frecuencias ω_i correspondientes al espectro externo del etano, propano, butano-normal (formas *A* y *B*), isobutano y tetrametilmetano; las frecuencias entre paréntesis no han sido observadas. Si se calcula para cada sustancia la expresión $\overline{\omega^2} = \frac{1}{n-1} \Sigma \omega_i^2$, donde $n-1$ expresa el número de enlaces C—C que existen en la molécula, $\Sigma \omega_i^2$ la suma de los cuadrados de los valores de las frecuencias (vibraciones que están doble y triplemente degeneradas, según se indica en la tabla, se cuentan dos y tres veces, respectivamente); se obtiene un valor numérico, que va indicado en la última fila de la tabla, que es casi constante y que se diferencia muy poco y no sistemáticamente del valor medio 98,4.

TABLA II

Etano.	Propano.	Butano- <i>n</i> .		Isobutano.	Tetrametil- metano.
		A.	B.		
$\omega_1 = 992$	$\omega_1 = 868$ $\omega_2 = 377$ $\omega_3 = 1055$	$\omega_1 = 1060$ $\omega_2 = 960$ $\omega_3 = 834$ $\omega_4 = 320$ [$\omega_5 = 250$]	$\omega_1 = 1067$ $\omega_2 = 983$ $\omega_3 = 793$ $\omega_4 = 430$ [$\omega_5 = 188$]	$\omega_1 = 796$ $\omega_2 = 372$ $\omega_3 = 967$ (2) $\omega_4 = 436$ (2)	$\omega_1 = 730$ $\omega_2 = 322$ (2) $\omega_3 = 920$ (3) [$\omega_4 = 400$ (3)]
$\overline{\omega^2} = 98,5 \cdot 10^4$	$100,4 \cdot 10^4$	$96,8 \cdot 10^4$	$98,4 \cdot 10^4$	$100,7 \cdot 10^4$	$94,2 \cdot 10^4$

También en los derivados halogenados de las parafinas se observa una

parecida constancia para el valor $\bar{\omega}^2$, siendo dicho valor distinto para cada sustituyente. Tomando esta relación deducida de la experiencia: « $\bar{\omega}^2$, constante para moléculas homólogas», meramente como una regla empírica, nos proporciona grandes ventajas en la tarea de averiguar las frecuencias correspondientes al espectro externo de otras sustancias. Profundizando un poco más, su sentido teórico podría basarse en lo siguiente: Radakovic ha demostrado (*S. R. E.*, pág. 171) que en un sistema de masas puntiformes en movimiento, $\Sigma \omega_i^2$ depende solamente de las fuerzas elásticas f y de las masas en movimiento, pero no de la configuración espacial de este sistema de puntos. Cuando nosotros comparamos moléculas homólogas, nos referimos siempre a masas equivalentes, y por tanto tendremos que $\Sigma \omega_i^2$ será proporcional a Σf , y por la misma razón $\bar{\omega}^2$, proporcional a $\bar{f}$: constancia de $\bar{\omega}^2$ significa constancia de $\bar{f}$. De cualquier modo que la cadena se ramifique y sea cualquiera la forma en que nosotros nos veamos precisados a introducir fuerzas elásticas adicionales f' para mantener la estabilidad de la molécula, fuerzas que no se ejercen en la dirección de enlace, la suma de todas las fuerzas juntas no puede ser mayor que $(n - 1)f$, donde f es la fuerza de valencia y $n - 1$ el número de enlaces C — C en la molécula.

Graz (Austria).—*Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.*

Julio de 1932.