

VI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

Von

A. Dadiou

und

K. W. F. Kohlrausch

Korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1929)

Die vorliegende Mitteilung bringt einerseits die Ergebnisse von Ramanversuchen an einer Anzahl von organischen Substanzen, die zur Ergänzung des bisher gesammelten Beobachtungsmaterials dienen sollen, und zwar an Aceton, Zinkacetat, Acetonitril, Butylbromid, *m*-Dichlorbenzol, Diphenyl, ferner an Benzoesäure und zwei ihrer Ester sowie an Estern zweibasischer organischer Säuren. Bezüglich der Anlage der fortlaufend nummerierten Tabellen und der Abbildungen sei wieder auf unsere vorhergehenden Mitteilungen I bis V verwiesen.¹ Andererseits soll der Versuch gemacht werden, wenigstens einen Teil der bekannten und deutbaren Ramanfrequenzen zu quantitativen Aussagen über die betreffenden zugehörigen Atombindungen zu verwerthen; über diesen zweiten Teil wurde bereits auszugsweise in einer vorläufigen Mitteilung berichtet.²

Aceton (Tabelle 72 und 73).

Das Ramanspektrum des Acetons wurde nach uns (vgl. Tab. 5 unserer ersten Mitteilung, l. c.) noch einigemale aufgenommen, und zwar, soweit uns bekannt, von Daure,³ Ganesan und Venkateswaran,⁴ Williams und Hollaender,⁵ Dickinson und Dillon⁶ sowie Whitelaw.⁷ Abgesehen von den Angaben von Williams-Hollaender, bei denen anscheinend Zuordnungsfehler unterlaufen sind, sind die Messungsergebnisse der anderen Autoren in Tabelle 72

¹ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Wiener Berichte IIa, 138, 1929. I (p. 41), II (p. 335), III (p. 419), IV (p. 607) und V (p. 651). Vgl. auch Naturwiss., 17, 366, 625, 1929 und Phys. Zeitschr., 30, 384, 1929.

² K. W. F. Kohlrausch, Anzeiger 1929, Nr. 24, p. 287.

³ P. Daure, Thésés, Paris, 1929.

⁴ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. of Phys., IV, 3, 195, 1929.

⁵ J. W. Williams und A. Hollaender, Proc. Nat. Ac. Am., 15, 421, 1929.

⁶ R. T. Dillon und R. G. Dickinson, Proc. Nat. Ac. Am., 15, 699, 1929.

⁷ Neill G. Whitelaw, Phys. Rev. (2), 34, 376, 1929.

den unserigen (D. K.) gegenübergestellt. Verschiebungen, die im betreffenden Spektrum nur einmal vorkommen und daher bezüglich der Zuordnung unsicher sind, wurden, wie üblich, geklammert; eine Ausnahme bilden die Werte von Daure (De), für welche das Ausgangsmaterial nicht angegeben und die Häufigkeit des Auftretens einer Verschiebung daher nicht bekannt ist. Neben jeder Ramanfrequenz steht in Klammern die geschätzte Intensität; der Gleichförmigkeit halber wurden die Daure'schen dreistufigen Angaben (stark, mittel, schwach) mit 5, 3 und 1, die siebenstufigen Angaben von Dillon-Dickinson (sehr stark, mittelstark, stark, mittel, schwach, mittelschwach, sehr schwach) mit 5, 4, 3, 2, 1, 0, 00 bewertet.

Tabelle 72.
Ergebnisse an Aceton.

D. K.	De	G. V.	D. D.	W
(382)(00)	—	(360)(0)	362 (2)	—
—	—	—	492 (1)	(487)(0)
(523)(1/2)	520 (1)	(544)(1)	530 (2)	(534)(1)
783 (3)	790 (3)	795 (5)	788 (5)	792 (6)
—	—	—	(906)(0)	—
—	—	—	(928)(0)	—
—	—	(940)(0)	—	—
1069 (00)	1070 (1)	—	1067 (2)	1070 (1)
—	—	1093 (0)	—	—
1216 (2)	1220 (1)	1231 (2)	1223 (3)	1222 (2)
—	—	(1365)(0)	(1339)(0)	—
(1426)(00)	1430 (3)	1433 (2)	1431 (3 br.)	1433 (1)
1704 (2)	1710 (3)	1718 (2)	1711 (4)	1717 (2)
—	—	—	(1748)(1)	—
—	—	2857 (1)	—	—
2920 (3)	2930 (5)	2928 (8)	2924 (5)	2927 (6)
—	2970 (3)	—	2967 (4)	—
—	3000 (3)	(3037)(1)	3006 (4)	—
—	—	(3121)(1)	—	—
—	—	(3342)(0)	—	—
—	—	3663 (1)	—	—
—	—	3735 (1)	—	—

Der Vergleich der Zahlen in Tabelle 72 zeigt, daß die Übereinstimmung bezüglich der Frequenzahlen jener Ramanlinien, die allen Spektren gemeinsam sind, eine für die derzeitige Verwendung des Zahlenmaterials hinreichende ist; zeigt aber überdies, daß von den einen Autoren kräftige Ramanlinien gefunden werden, die in den Spektrogrammen anderer Autoren nicht vorkommen. Von besonderem Interesse scheinen uns in dieser Hinsicht die Unterschiede bezüglich der hohen Frequenzen um 3000 cm^{-1} zu sein, da diese der C-H-Bindung zukommen und da wir in Mitteilung V eine Einteilung dieser C-H-Frequenzen nach konstitutiven Einflüssen getroffen haben, der

die Existenz einer starken Linie um 3000 widersprechen würde. Sowohl Daure als Dillon-Dickinson finden eine kräftige Frequenz bei 3000, beziehungsweise 3006; dagegen erscheint diese Linie weder im Spektrum, das von uns aufgenommen wurde, noch bei White-law (W), noch bei Williams-Hollaender. (Von den schwachen und wenig gesicherten C-H-Linien, die von Ganesan-Venkateswaran [G. V.] angegeben wurden, sei vorläufig abgesehen.)

Angesichts dieser Widersprüche haben wir die Acetonmessung wiederholt. Ein Präparat »Kahlbaum, aus der Bisulfitverbindung« wurde durch Behandlung mit KMnO_4 gereinigt und fraktioniert; das Destillat wurde mit CaCl_2 getrocknet und nochmals fraktioniert. Der innerhalb eines Zehntelgrades übergegangene Teil kam zur Verwendung und gab bei 0.06 mm Spaltbreite und Zimmertemperatur selbst bei langer Exposition nur ganz schwachen Untergrund. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht, und zwar mit $5\frac{1}{2}$, beziehungsweise 10 Stunden, so daß die Belichtung gegenüber der ersten Aufnahme von Tabelle 5, beziehungsweise 72 etwa verfünffacht war. Die Messungsergebnisse an dem durch 10 Stunden belichteten Spektrum enthält Tabelle 73, und zwar in Gegenüberstellung zu den verschobenen Linien, die von Dillon-Dickinson angegeben wurden.

Der Vergleich der Messungsergebnisse hinsichtlich Linienzahl und Linienstärke zeigt, daß beide Spektralaufnahmen ungefähr gleich reich an Einzelheiten sind, unsere Aufnahme vielleicht noch ein wenig mehr Aussagen macht über das Vorhandensein schwacher Trabanten. Um so auffälliger ist es, daß gerade bezüglich der kräftigen Linien Nr. 3 und 31, die neben den schwächeren Linien Nr. 4 und 39 auf die Ramanfrequenz $\nu' = 3006$ führen, der Unterschied so groß ist. An der leicht ausrechenbaren Stelle des Spektrums, an der sich die Linie Nr. 3 befinden sollte, zeigt unsere Platte einen schwachen, an die Linie Nr. 4 angehängten Schatten, der ja bei größerer Dispersion noch vielleicht als selbständige Linie auftreten könnte; jedoch könnte diese Linie zwanglos durch $p - 2969$ erklärt werden, wäre also noch kein Beweis für die Existenz von 3007. Aber an der Stelle, wo Nr. 31 und 39 liegen sollten, ist auf keiner unserer Platten eine Andeutung für eine Linie zu finden. Nur Nr. 6 ist eine deutlich sichtbare Linie, deren Zuordnung wir aber, da wir sonst kein Anzeichen für eine Verschiebung um 3007 finden, offen lassen müssen.

Wir können diese Diskrepanz im Verhalten des von Daure und Dickinson-Dillon benutzten Acetons gegenüber dem unseren nicht aufklären, sondern können nur feststellen, daß bei anscheinend gleicher Sorgfalt im chemischen und physikalischen Teil der Messung ein Unterschied besteht. Die Annahme einer Störung durch eine isomere Substanz, etwa $\text{H}_2\text{C} = \text{COH} - \text{CH}_3$, dürfte weder rein chemisch noch physikalisch wahrscheinlich sein; zwar entspricht die Frequenz 3016 der C-H-Frequenz im Bindungstypus $\text{H}_2\text{C} = \text{C}$ (vgl. V, Tab. 71), jedoch ist im Ramanspektrum keinerlei Andeutung für die zur C = C-Bindung gehörige Frequenz $\nu' = 1600 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden.

Tabelle 73.
Aceton CH_3COCH_3 . Platte 175.

Nr.	Dic.-Dill.		Dadiou-Kohlrausch			Nr.	Dic.-Dill.		Dadiou-Kohlrausch		
	ν_1'	<i>I</i>	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung		ν_1'	<i>I</i>	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung
1	24464	5	24467	4 br.	<i>q</i> -2921	22	—	—	22255	1/2	<i>g</i> -784
2	24428	3	24428	5	<i>p</i> -2925	23	22207	00	22212	1	<i>f</i> -783
3	24384	2	—	—	[<i>q</i> -3004]	24	22151	5	22154	10	<i>e</i> -784
4	24368	3	24370	5	<i>o</i> -2923	25	22033	00	22036	00	<i>e</i> -902?
5	24316	1	—	—	[<i>k</i> -389]	26	22010	00	22015	1 br.	<i>e</i> -923?
6	24285	1	24284	1	[<i>o</i> -3008]	27	21870	2	21870	3	<i>e</i> -1068
7	24213	00	24214	1/4	<i>k</i> -491	28	21783	5	21790	15	<i>k</i> -2915
8	24174	0	24177	1	<i>k</i> -528	29	21739	4	21744	3	<i>e</i> -1194
9	23918	3	23922	4	<i>k</i> -783	30	21712	4	21707	5	<i>e</i> -1231
10	23727	0	23732	2	<i>i</i> -784	31	21696	4	—	—	[<i>k</i> -3009]
11	23639	0	23635	2	<i>k</i> -1070	32	21590	4	21595	5	<i>i</i> -2921, <i>e</i> -1343
12	—	—	23549	0	<i>h</i> -786	33	21507	4 br.	21511	5 br.	<i>e</i> -1427
13	—	—	23515	0	<i>k</i> -1190	34	21227	5	21229	5	<i>e</i> -1709
14	23483	2	23481	2	<i>k</i> -1224	35	21190	00	—	—	[<i>e</i> -1748]
15	23367	00	23365	1/2	<i>k</i> -1340	36	20070	00	20079	0	Hg
16	23276	2 br.	23273	4 br.	<i>k</i> -1432	37	20015	3	20016	6	<i>e</i> -2922
17	—	—	22796	1	<i>i</i> -1720	38	19972	0	19969	1/2	<i>e</i> -2969?
18	—	—	22667	1	<i>m</i> -2925	39	19932	0	—	—	[<i>e</i> -3006]
19	22547	2	22547	2	<i>e</i> -391	40	—	—	17918	1	<i>c</i> -390
20	22447	1	22447	1	<i>e</i> -491	41	—	—	17785	2	<i>c</i> -523
21	22408	2	22410	3	<i>e</i> -528	42	—	—	17522	4	<i>c</i> -786

391 (2); 491 (1); 526 (3); 784 (10); (902) (00); (923) (1 br.); 1069 (3); 1192 (3); 1227 (5); (1340) (1/2); 1430 (5 br.); 1714 (5); 2922 (10); (2969) (1/2).

Zinkacetat (Tabelle 74).

(Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Einmalige Umkristallisation aus Wasser. Spaltbreite 0·06, Temperatur 23°, Expositionszeit 12 Stunden. Die 40prozentige wässrige Lösung gab auf schwachem Untergrund außer den in Tabelle 74 nicht aufgenommenen Wasserbanden nur sehr schwache und außerordentlich diffuse Ramanlinien. Der violette und gelbgrüne Teil des Spektrums ist trotz der zwölfstündigen Belichtung unterexponiert, so daß dort die Ramanlinien fehlen und die Zuordnung sehr erschwert und unsicher wird; dementsprechend fanden von 23 Linien acht überhaupt keine Zuordnung und von den übrigen ist bei dreien die Zuordnung unsicher.

Tabelle 74.

Zinkacetat (CH₃COO)₂Zn. Platte 189.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24451	0 br.	<i>q</i> —2937	22791	2		21589	1	<i>e</i> —1349 [<i>i</i>]
24400	00	<i>p</i> —2953?	22333	1	<i>e</i> —605	21521	2 br.	<i>e</i> —1417
23773	2 s. br.	<i>k</i> —932	22165	1	<i>e</i> —773	21329	1/2	?
23583	0	<i>i</i> —933	22131	1	<i>e</i> —807	20000	1	<i>e</i> —2938
23508	0 br.	?	22064	1	<i>f</i> —931	19344	1	?
23433	0		22002	3	<i>e</i> —936	19272	1/2	
23346	00	<i>k</i> —1359	21837	1/2	?	19223	0	
23289	1/2	<i>k</i> —1416	21770	4	<i>k</i> —2935			

(605) (1); (773) (1); (807) (1); 934 (3); 1342 (1); 1416 (2 br.); 2939 (4).

Acetonitril (Tabelle 75).

(Bezeichnung: »Merck«.)

Vorbehandlung: Einmalige Fraktionierung. Spaltbreite 0·06 mm, Temperatur 22°, Expositionszeit 3 Stunden. Die Platte zeigte nur ganz schwachen Untergrund, mittlere klassische Streuung sowie relativ scharfe und (abgesehen vom violetten Teil) kräftige Ramanlinien. Von den 17 Linien der Tabelle 75 wurden zwei wenig intensive nicht zugeordnet und eine Ramanfrequenz ($\nu' = 1228$) ist wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher.

Petrikaln und Hochberg¹ gaben ursprünglich für Acetonitril an: 380 (4), 482 (4), 915 (3), 1169 (5), 1230 (2), 1364 (3), 2250 (4), 2914 (4). In einer Berichtigung wurden auf Grund besserer Zuordnung die Frequenzen 482, 1159, 1364 wieder gestrichen. Dazu bemerken wir, daß wir glauben, an der Existenz von 1370 fest-

¹ A. Petrikaln, J. Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chemie, B. 3, 217, 1929. Berichtigung auf p. 405.

Tabelle 73.
Aceton CH_3COCH_3 . Platte 175.

Nr.	Dic.-Dill.		Dadiou-Kohlrausch			Nr.	Dic.-Dill.		Dadiou-Kohlrausch		
	ν_1'	<i>I</i>	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung		ν_1'	<i>I</i>	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung
1	24464	5	24467	4 br.	<i>q</i> -2921	22	—	—	22255	1/2	<i>g</i> -784
2	24428	3	24428	5	<i>p</i> -2925	23	22207	00	22212	1	<i>f</i> -783
3	24384	2	—	—	[<i>q</i> -3004]	24	22151	5	22154	10	<i>e</i> -784
4	24368	3	24370	5	<i>o</i> -2923	25	22033	00	22036	00	<i>e</i> -902?
5	24316	1	—	—	[<i>k</i> -389]	26	22010	00	22015	1 br.	<i>e</i> -923?
6	24285	1	24284	1	[<i>o</i> -3008]	27	21870	2	21870	3	<i>e</i> -1068
7	24213	00	24214	1/4	<i>k</i> -491	28	21783	5	21790	15	<i>k</i> -2915
8	24174	0	24177	1	<i>k</i> -528	29	21739	4	21744	3	<i>e</i> -1194
9	23918	3	23922	4	<i>k</i> -783	30	21712	4	21707	5	<i>e</i> -1231
10	23727	0	23732	2	<i>i</i> -784	31	21696	4	—	—	[<i>k</i> -3009]
11	23639	0	23635	2	<i>k</i> -1070	32	21590	4	21595	5	<i>i</i> -2921, <i>e</i> -1343
12	—	—	23549	0	<i>h</i> -786	33	21507	4 br.	21511	5 br.	<i>e</i> -1427
13	—	—	23515	0	<i>k</i> -1190	34	21227	5	21229	5	<i>e</i> -1709
14	23483	2	23481	2	<i>k</i> -1224	35	21190	00	—	—	[<i>e</i> -1748]
15	23367	00	23365	1/2	<i>k</i> -1340	36	20070	00	20079	0	Hg
16	23276	2 br.	23273	4 br.	<i>k</i> -1432	37	20015	3	20016	6	<i>e</i> -2922
17	—	—	22796	1	<i>i</i> -1720	38	19972	0	19969	1/2	<i>e</i> -2969?
18	—	—	22667	1	<i>m</i> -2925	39	19932	0	—	—	[<i>e</i> -3006]
19	22547	2	22547	2	<i>e</i> -391	40	—	—	17918	1	<i>c</i> -390
20	22447	1	22447	1	<i>e</i> -491	41	—	—	17785	2	<i>c</i> -523
21	22408	2	22410	3	<i>e</i> -528	42	—	—	17522	4	<i>c</i> -786

391 (2); 491 (1); 526 (3); 784 (10); (902) (00); (923) (1 br.); 1069 (3); 1192 (3); 1227 (5); (1340) (1/2); 1430 (5 br.); 1714 (5); 2922 (10); (2969) (1/2).

Zinkacetat (Tabelle 74).

(Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Einmalige Umkristallisation aus Wasser. Spaltbreite 0·06, Temperatur 23°, Expositionszeit 12 Stunden. Die 40prozentige wässrige Lösung gab auf schwachem Untergrund außer den in Tabelle 74 nicht aufgenommenen Wasserbanden nur sehr schwache und außerordentlich diffuse Ramanlinien. Der violette und gelbgrüne Teil des Spektrums ist trotz der zwölfstündigen Belichtung unterexponiert, so daß dort die Ramanlinien fehlen und die Zuordnung sehr erschwert und unsicher wird; dementsprechend fanden von 23 Linien acht überhaupt keine Zuordnung und von den übrigen ist bei dreien die Zuordnung unsicher.

Tabelle 74.

Zinkacetat (CH₃COO)₂Zn. Platte 189.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24451	0 br.	<i>q</i> —2937	22791	2		21589	1	<i>e</i> —1349 [<i>i</i>]
24400	00	<i>p</i> —2953?	22333	1	<i>e</i> —605	21521	2 br.	<i>e</i> —1417
23773	2 s. br.	<i>k</i> —932	22165	1	<i>e</i> —773	21329	1/2	?
23583	0	<i>i</i> —933	22131	1	<i>e</i> —807	20000	1	<i>e</i> —2938
23508	0 br.	?	22064	1	<i>f</i> —931	19344	1	?
23433	0		22002	3	<i>e</i> —936	19272	1/2	
23346	00	<i>k</i> —1359	21837	1/2	?	19223	0	
23289	1/2	<i>k</i> —1416	21770	4	<i>k</i> —2935			

(005) (1); (773) (1); (807) (1); 934 (3); 1342 (1); 1416 (2 br.); 2939 (4).

Acetonitril (Tabelle 75).

(Bezeichnung: »Merck«.)

Vorbehandlung: Einmalige Fraktionierung. Spaltbreite 0·06 mm, Temperatur 22°, Expositionszeit 3 Stunden. Die Platte zeigte nur ganz schwachen Untergrund, mittlere klassische Streuung sowie relativ scharfe und (abgesehen vom violetten Teil) kräftige Ramanlinien. Von den 17 Linien der Tabelle 75 wurden zwei wenig intensive nicht zugeordnet und eine Ramanfrequenz ($\nu' = 1228$) ist wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher.

Petrikaln und Hochberg¹ gaben ursprünglich für Acetonitril an: 380 (4), 482 (4), 915 (3), 1169 (5), 1230 (2), 1364 (3), 2250 (4), 2914 (4). In einer Berichtigung wurden auf Grund besserer Zuordnung die Frequenzen 482, 1159, 1364 wieder gestrichen. Dazu bemerken wir, daß wir glauben, an der Existenz von 1370 fest-

A. Petrikaln, J. Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chemie, B. 3, 217, 1929. Berichtigung auf p. 405.

21 Ramanfrequenzen: (gekammerte Werte kommen nur einmal vor und sind fraglich): (291) (0), (361) (0), 437 (2), 496 (0), 551 (1), 642 (0), (754) (0), 911 (2), 997 (2), 1031 (1), 1105 (2), 1155 (1), 1289 (3), 1329 (2), 1419 (2), 1468 (2), 1649 (4), (2868) (2), (2928) (2), 3014 (4 br.), 3079 (1). Der Unterschied gegenüber unserem Ergebnis ist nicht unwesentlich; dies liegt nicht allein an Zuordnungsverschiedenheiten, sondern auch am direkten experimentellen Befund. Zum Beispiel fehlen unsere starke (4!)-Linie bei $\nu' = 23059 \text{ cm}^{-1}$ sowie die immerhin kräftigen Linien bei 24305 und 22061 cm^{-1} im Spektrogramm der indischen Autoren.

m-Dichlorbenzol (Tabelle 78).

(Bezeichnung B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Trocknung über CaCl_2 , zweimalige Destillation unter vermindertem Druck. Spaltbreite 0.06 mm, Temperatur 18°, Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Die Platte zeigte auf merklichem Untergrund starke klassische Streuung und kräftig entwickelte Ramanlinien und war im violetten Teil etwas unterexponiert. Von 34 Linien der Tab. 78 bleibt eine bezügliche Zuordnung ungeklärt. Zwei Linien ($\nu' = 174$ und 394) treten auch blauverschoben auf; die Linie bei 204 ist ausnehmend breit und bandartig. Diese Aufnahme von *m*-Dichlorbenzol bildet die Ergänzung zu den beiden anderen Isomeren des Dichlorbenzols, über welche wir in Mitteilung II berichtet haben. Der Vergleich der Ergebnisse wird an Hand der Fig. 3, p. 815 durchgeführt werden.

Tabelle 78.

m-Dichlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Platte 164.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24312	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -393 [<i>q</i> , <i>i</i>]	22765	3	<i>e</i> -173	21824	4	<i>e</i> -1114
24280	0	<i>k</i> -425 [<i>p</i>]	22742	} 5 s. br. }	} <i>e</i> -204	21634	6 br.	<i>k</i> -3071
24046	1	<i>k</i> -659	22724			21443	$\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> -3073
23705	3	<i>k</i> -1000	22576	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -419	21363	3	<i>e</i> -1575
23669	0	<i>k</i> -1036	22544	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -394	19866	1 br.	<i>e</i> -3072
23634	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> -1071	22515	2	<i>e</i> -423 [<i>m</i>]	18132	2	<i>c</i> -176
23578	2	<i>k</i> -1127	22281	3	<i>e</i> -657	18105	5 br.	<i>c</i> -203
23516	1	<i>i</i> -1000	22173	0	?	17917	2	<i>c</i> -391
23336	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +398	22004	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -991	17886	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -422
23130	4 br.	<i>k</i> -1575	21945	8	<i>e</i> -993	17651	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -657
23110	00	<i>e</i> +172	21918	0	<i>e</i> -1029			
22795	2	<i>f</i> -200	21879	3 br.	<i>e</i> -1059 [<i>f</i>]			
174 (3); 196—210 (5); 394 (4); 422 (2); 658 (3); 996 (8); 1028 (0); 1065 (3 br.); 1120 (4); 1575 (4 br.); 3072 (6 br.).								

Diphenyl (Tabelle 79).

(Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Dreimalige Destillation unter vermindertem Druck. Spaltbreite 0·025 *mm*, Temperatur 85°, Expositionszeit 2¹/₄ Stunden. Die Substanz gab sehr starken Untergrund, aber trotzdem gut meßbare kräftige Ramanlinien, allerdings bei unter-

Tabelle 79.

Diphenyl C₆H₅C₆H₅. Platte 190.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23746	1		23095	5	<i>k</i> —1610	21945	5	<i>c</i> —993
23710	4	<i>k</i> —995	22799	1/2	?	21919	2	<i>c</i> —1019
23681	1	<i>k</i> —1024 [<i>f</i>]	22675	1 br.	<i>e</i> —263	21791	1	<i>e</i> —1147
23560	1	<i>k</i> —1145	22630	1	<i>e</i> —308	21747	1/2	<i>e</i> —1191 [<i>g</i> ']
23514	1	<i>k</i> —1191 [<i>i</i>]	22541	2	<i>e</i> —397 [<i>m</i>]	21715	1	<i>c</i> —1223 [<i>f</i> ']
23466	1 ¹ / ₄	<i>k</i> —1239	22430	1/2	<i>g</i> —609?	21658	8	<i>k</i> —3047, <i>e</i> —1280
23421	6	<i>k</i> —1284	22378	0	<i>f</i> —617	21483	0	<i>i</i> —3033 [<i>f</i> ']
23391	0	<i>i</i> —1125	22331	1	<i>e</i> —607	21436	2	<i>e</i> —1502 [<i>g</i> ']
23230	1/2	<i>i</i> —1286	22207	2	<i>e</i> —731 [<i>g</i> ']	21384	1/2	<i>f</i> —1611
23200	1	<i>k</i> —1505	22164	1/2	<i>f</i> —831	21350	3	<i>e</i> —1588
23115	3	<i>k</i> —1590	22103	2	<i>e</i> —835	21332	5	<i>e</i> —1606

(263) (1 br.); (308) (1); (397) (2); 611 (1); (731) (2); 833 (2); 994 (5); 1022 (2); 1146 (1); 1191 (1); 1230 (1); 1283 (5); 1503 (2); 1589 (3); 1609 (5); 3047 (8).

exponiertem violetten und gelbgrünen Spektralteil. Die 33 Linien der Tab. 79 konnten mit zwei Ausnahmen zugeordnet werden und führten zu 16 Ramanfrequenzen, von denen vier wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher sind.

Benzoessäure (Tabelle 80).

(Bezeichnung: »Merck von bestimmter Verbrennungswärme.«)

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Eine 30 prozentige Lösung in Alkohol gab mit 0·04 *mm* Spaltbreite und 8³/₄ Stunden Expositionszeit bei 19° ein Spektrum mit starkem Untergrund, starken unverschoben gestreuten Primärlinien und 38 verschobenen Linien; von diesen konnten drei nicht zugeordnet werden. Nach Absonderung der aus Tab. 43 in Mitteilung V bekannten Ramanfrequenzen des Äthylalkohols, die ausnahmslos im Mischspektrum vertreten sind, verbleiben 10 der Benzoessäure zuzuschreibende Linien, von denen vier nicht ganz gesichert sind.

Tabelle 80.

Benzoesäure C_6H_5COOH in Alkohol. Platte 181.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24461	3 br.	<i>q</i> —2927	23246	2	<i>k</i> —1459	21833	4 s. br.	<i>k</i> —2872
24418	3 br.	<i>q</i> —2970 [<i>p</i>]	23103	5	<i>k</i> —1602	21786	7	<i>k</i> —2919
24370	0	<i>p</i> —2983 [<i>o</i>]	22790	1	?	21737	5	<i>k</i> —2968 [<i>e</i>]
24313	1	<i>q</i> —3075 [<i>o</i>]	22764	1	<i>e</i> —174	21669	0	<i>e</i> —1269
24282	$1/4$ br.	<i>p</i> —3071	22548	$1/4$?	21635	4 br.	<i>k</i> —3070
24218	1	<i>o</i> —3075	22505	00	<i>m</i> —3087	21489	3	<i>e</i> —1449
24117	0	?	22323	2	<i>e</i> —615	21450	$1/2$	<i>i</i> —3066
24086	1	<i>k</i> —619	22242	1	<i>e</i> —696	21335	5	<i>e</i> —1603
23900	0	<i>i</i> —616	22158	1 br.	<i>e</i> —780 [<i>g</i>]	21249	3	<i>e</i> —1689
23827	4 br.	<i>k</i> —878	22107	0	<i>f</i> —888	20011	3 br.	<i>e</i> —2927
23698	4	<i>k</i> —1007	22062	5 br.	<i>e</i> —876	19967	2 br.	<i>e</i> —2971
23508	$1/4$ s. br.	<i>k</i> —1197 [<i>i</i>]	21941	5	<i>e</i> —997	19872	1 br.	<i>e</i> —3066
23431	1 s. br.	<i>k</i> —1274	21890	$1/2$	<i>e</i> —1048			

Alkohol: 881 (5 br.); (1048) ($1/2$); 1445 (3); (2872) (4 s. br.); 2924 (5 br.); 2970 (5 br.).
Benzoesäure: (174) (1); 617 (2); (696) (1); (780) (1 br.); 1002 (5); (1198) ($1/4$ s. br.); 1272 (1 s. br.); 1602 (5); 1689 (3); 3070 (4 br.).

Tabelle 81.

Benzoesäuremethylester $C_6H_5COOCH_3$. Platte 171.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24437	1	<i>q</i> —2951	23348	$1/2$	<i>i</i> —1168	21756	4	<i>k</i> —2949
24399	$1/4$	<i>p</i> —2954	23247	1 s. br.	<i>k</i> —1458	21663	3	<i>e</i> —1275
24348	$1/2$	<i>o</i> —2945 [<i>k</i>]	23104	12	<i>k</i> —1601	21632	5	<i>k</i> —3073 [<i>e</i>]
24317	2	<i>q</i> —3071	22797	2	<i>i</i> —1719	21574	0	<i>i</i> —2942
24283	2	<i>p</i> —3070	22725	3 br.	<i>e</i> —213	21492	1	<i>e</i> —1446
24221	2 br.	<i>o</i> —3072	22583	3	<i>e</i> —355	21447	1	<i>i</i> —3069
24089	2	<i>k</i> —616	22380	0	<i>f</i> —615	21391	$1/2$	<i>f</i> —1604
24033	0	<i>k</i> —672	22327	3	<i>e</i> —611	21337	10	<i>e</i> —1601
23886	2	<i>k</i> —819	22269	1	<i>e</i> —669	21269	0	<i>f</i> —1726
23726	$1/4$?	22185	00	<i>f</i> —810	21217	8	<i>e</i> —1721
23699	4	<i>k</i> —1006 [<i>i</i>]	22123	3	<i>e</i> —815	19981	$1/2$	<i>e</i> —2957
23673	$1 1/2$	<i>k</i> —1032	21998	0	<i>f</i> —997	19870	1	<i>e</i> —3068
23609	0	<i>k</i> —1096	21978	0	<i>f</i> —1017	18097	1	<i>c</i> —211
23590	1	<i>k</i> —1115	21944	7	<i>e</i> —994	17957	1	<i>c</i> —351
23543	1	<i>k</i> —1162	21919	1	<i>e</i> —1019	17698	$1/2$	<i>c</i> —610
23510	1	<i>i</i> —1006	21869	1	<i>e</i> —1069	17498	$1/2$	<i>c</i> —810
23424	4	<i>k</i> —1281	21834	2	<i>e</i> —1104 [<i>f</i>]			
23386	1	<i>k</i> —1319	21788	1	<i>e</i> —1150			

212 (3 br.); 353 (3); 613 (3); 670 (1); 812 (3); 1000 (7); 1023 (1); 1082 (1); 1110 (2); 1160 (1); 1278 (4); (1312) (1); 1452 (1 br.); 1602 (10); 1723 (8); 2950 (4); 3070 (5).

Benzoessäuremethylester (Tabelle 81).

(Bezeichnung: »Kahlbaum«.)

Vorbehandlung: Trocknung über CaCl_2 und einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Im Licht der Hg-Lampe erscheint die Substanz bläulich und gibt auf der Platte starken Untergrund und starke Tyndallstreuung. Trotzdem sind die verschobenen Linien kräftig genug, daß bei 0.06 mm Spaltbreite (Temperatur 19°) schon nach 2 Stunden Exposition ein sehr linienreiches Ramanpektrum erzielt wurde. Von den 54 Linien der Tab. 81 fand nur eine keine Zuordnung; eine der 17 Ramanfrequenzen ($\nu' = 1312 \text{ cm}^{-1}$) ist unsicher.

Benzoessäureäthylester (Tabelle 82).

(Bezeichnung: »Kahlbaum«.)

Vorbehandlung: Trocknung über CaCl_2 und zweimalige Vakuumdestillation. Spaltbreite 0.06 mm , Temperatur 19° , Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Das Spektrum zeigte auf starkem Untergrund die 56 verschobenen Linien der Tabelle 82, die mit zwei Ausnahmen zugeordnet werden konnten und zu 20 Ramanfrequenzen (davon eine unsicher) führten.

Tabelle 82.

Benzoessäureäthylester $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$. Platte 172.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24408	0	<i>q</i> —2980[<i>p</i>]	23312	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> —1393	21725	3	<i>k</i> —2980 [<i>f</i>]
24373	$\frac{1}{2}$	<i>p</i> —2980 [<i>o, k</i>]	23247	2	<i>k</i> —1458 [<i>i</i>]	21665	6	<i>e</i> —1273
24283	0	<i>p</i> —3070	23209	0	<i>i</i> —1307	21636	6 br.	<i>k</i> —3069 [<i>e</i>]
24211	0	<i>o</i> —3082	23101	10	<i>k</i> —1604	21570	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1368 [<i>i</i>]
24184	0	<i>i</i> —332	22795	1	<i>i</i> —1721	21542	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1396 [<i>i</i>]
24117	$\frac{1}{4}$?	22749	5 br.	<i>e</i> —189	21489	2 br.	<i>e</i> —1449
24089	2	<i>k</i> —616	22697	00	<i>g</i> —342	21449	3	<i>i</i> —3067
24033	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —672	22646	00	<i>f</i> —349	21392	1	<i>f</i> —1603
23897	1	<i>i</i> —619	22607	5	<i>e</i> —331	21338	10	<i>e</i> —1600
23861	2	<i>k</i> —844 [<i>i</i>]	22327	4	<i>e</i> —611 [<i>f</i>]	21220	8	<i>e</i> —1718
23833	$\frac{1}{4}$?	22271	1	<i>e</i> —667	20007	0	<i>e</i> —2931
23697	6	<i>k</i> —1008	22161	1	<i>e</i> —777	19953	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —2985
23673	2	<i>k</i> —1032 [<i>i</i>]	22139	1	<i>f</i> —856	19867	2	<i>e</i> —3071
23592	2	<i>k</i> —1113	22093	4	<i>e</i> —845	18129	2	<i>c</i> —179
23543	2	<i>k</i> —1162	21998	1 br.	<i>f</i> —997	17988	2	<i>c</i> —320
23513	2	<i>i</i> —1003	21943	10	<i>e</i> —995	17700	1	<i>c</i> —608
23427	5	<i>k</i> —1278	21916	1	<i>e</i> —1022	17534	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —774
23392	1	<i>k</i> —1313 [<i>i</i>]	21839	3	<i>e</i> —1099	17468	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —840
23336	1 s. br.	<i>k</i> —1369 [<i>i</i>]	21779	5 br.	<i>k</i> —2926 [<i>e</i>]			

184 (4 br.); 334 (5); 614 (4); 670 (1); 775 (1); 846 (4); 1001 (10); 1029 (2); 1106 (3); (1162) (2); 1276 (5); 1310 (1); 1368 (1 br.); 1394 ($\frac{1}{2}$); 1454 (2 br.); 1602 (10); 1720 (9); 2929 (5 br.); 2981 (3); 3072 (6 br.).

Versuche mit einer 40prozentigen wässrigen Lösung des Natriumbenzoates C_6H_5COONa führten bisher wegen einer nicht wegzuschaffenden leichten Gelbfärbung der Substanz und wegen des Auftretens von starkem Untergrund im Spektrogramm zu keinem befriedigenden Ergebnis. Wohl sind die starken Benzolkernlinien kräftig vertreten, jedoch konnte die Mehrzahl der im blaugrünen Spektralteil bemerkbaren schwachen Linien, die wegen der Unterbelichtung des violetten Teiles nur einmal vorkommen, nicht zugeordnet werden. Von einer Wiedergabe der Resultate soll daher vorläufig abgesehen werden. Die gleichen Schwierigkeiten fanden wir bei den wässrigen Lösungen der Bernstein- und Oxalsäure; erst die Ester der zweibasischen Säuren verhielten sich gutmütig und führten zu den nachfolgenden Ergebnissen.

Bernsteinsäurediäthylester (Tabelle 83).

(Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Trocknung über $CaCl_2$, einmalige Fraktionierung. Spaltbreite 0.06 mm , Temperatur 18° , Expositionszeit $3\frac{1}{2}$ Stunden. Die Platte zeigt auf schwachem Untergrund 24 im allgemeinen sehr schwache und diffuse Ramanlinien; zwei davon blieben ungeklärt, von den restlichen ist eine ($\nu' = 344$) unsicher.

Tabelle 83.

Bernsteinsäurediäthylester $C_2H_5COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Platte 167.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24454	2	<i>q</i> -2934	22794	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -1722	21728	4	<i>k</i> -2977
24415	3 s. br.	<i>q</i> -2973 [<i>p</i>]	22594	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -344	21583	2	<i>i</i> -2933 [<i>g</i>]
23852	1	<i>k</i> -853	22149	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -846	21540	1	<i>i</i> -2976 [<i>f</i>]
23676	00	<i>k</i> -1029 [<i>r</i>]	22089	3	<i>e</i> -849	21488	3	<i>e</i> -1450
23593	0	<i>k</i> -1112	21995	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -1000 (?)	21203	2	<i>e</i> -1735
23397	0	?	21926	1	<i>e</i> -1012	20058	1	Hg [<i>f</i> -2937]
23284	0	?	21839	2	<i>e</i> -1099	20001	2	<i>e</i> -2937
23248	2	<i>k</i> -1457	21777	6	<i>k</i> -2928	19958	1	<i>e</i> -2980

(344) ($\frac{1}{2}$); 849 (3); 1014 (1); 1106 (2); 1454 (3); 1729 (2); 2933 (6); 2976 (4).

Malonsäurediäthylester (Tabelle 84).

(Bezeichnung: B. A. S. F.)

Vorbehandlung: Trocknung über $CaCl_2$, zweimalige Vakuumdestillation. Spaltbreite 0.07 mm , Temperatur 19° , Expositionszeit 4 Stunden. Wir erhielten auf schwachem Untergrund wieder nur schwache und diffuse Ramanlinien; die Zuordnung der 36 Linien ist nicht sehr befriedigend, da zwei Linien ungeklärt blieben, drei der

angegebenen 13 Ramanfrequenzen unsicher sind und die Zahlenübereinstimmung der zueinandergehörigen Frequenzen schlechter ist als sonst; zwei Frequenzen ($\nu' = 854, 948 \text{ cm}^{-1}$) sind wahrscheinlich doppelt.

Tabelle 84.

Malonsäurediäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Platte 173.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24449	2	<i>q</i> —2939	23252	3 br.	<i>k</i> —1453	22013	2	} <i>e</i> —938
24411	2 br.	<i>q</i> —2977 [<i>p</i>]	22790	0	<i>i</i> —1726	21987	2	
24311	0	<i>o</i> —2983	22651	$\frac{1}{2}$	<i>m</i> —2941	21912	3 br.	} <i>e</i> —1026
24034	0	<i>k</i> —671	22600	1	<i>m</i> —2992	21834	4	
23860	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —845	22565	1	<i>e</i> —373	21772	8	<i>k</i> —2933[<i>e</i>]
23748	0	<i>k</i> —957	22505	$\frac{1}{4}$ br.	?	21733	7 br.	<i>k</i> —2972
23673	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1032 [<i>i</i>]	22377	1	<i>e</i> —561	21581	1	<i>i</i> —2935 [<i>g</i>]
23589	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1116	22338	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —657	21542	1	<i>e</i> —1396 [<i>i, f</i>]
23541	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1164	22268	3	<i>e</i> —670	21486	4	
23433	$\frac{1}{4}$?	22157	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —838	21194	3 br.	<i>e</i> —1744
23403	$\frac{1}{4}$	<i>r</i> —1113	22097	3	} <i>e</i> —853	19995	2	<i>e</i> —2943
23316	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1389	22073	3		19957	1 br.	<i>e</i> —2981

(373 (1); (561) (1); 666 (3); 854 (3 br.); 948 (2 br.); 1029 (3 br.); 1111 (4); (1164) ($\frac{1}{4}$); 1393 (1); 1452 (4 br.); 1735 (3 br.); 2938 (8); 2980 (7 br.).

Oxalsäurediäthylester (Tabelle 85).

(Bezeichnung: B. A. S. F.)

Behandlung wie Nr. 83. Spaltbreite 0·06 mm, Temperatur 18°
Expositionszeit 3 Stunden. Die Platte zeigt auf mittelstarkem Unter-

Tabelle 85.

Oxalsäurediäthylester $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Platte 165.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24451	2 br.	<i>q</i> —2937	22558	1	<i>e</i> —380	21575	1	<i>i</i> —2941
24413	3 s. br.	<i>q</i> —2975 [<i>p</i>]	22126	0	<i>f</i> —869	21536	1 br.	<i>i</i> —2980 [<i>f</i>]
24311	00	<i>o</i> —2982	22077	4 br.	<i>e</i> —861	21486	4 br.	<i>e</i> —1452
23839	1	<i>k</i> —866	22027	$\frac{1}{4}$	<i>g</i> —1012	21176	4	<i>c</i> —1762
23674	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1031	21980	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —1015	20001	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —2937
23597	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1108	21923	2 br.	<i>e</i> —1015	19958	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —2980
23411	0 s. br.	<i>k</i> —1294	21839	3	<i>e</i> —1099	17998	1 br.	<i>c</i> —310
23252	3	<i>k</i> —1453	21779	7 br.	<i>k</i> —2926	17922	0	<i>c</i> —386
22800	1	?	21724	7 s. br.	<i>k</i> —2981			
22621	3 br.	<i>e</i> —317 (?)	21668	0	<i>e</i> —1270			

314 (3 br.?): 383 (1); 865 (4 br.); 1018 (2 br.); 1104 (3); 1282 (0 br.); 1452 (4 br.); 1762 (4); 2937 (7 br.); 2980 (7 s. br.).

grund 28 im allgemeinen breite und diffuse Linien. Bis auf eine wurden alle zugeordnet, jedoch ist $\nu' = 314$ unsicher, da an den zwei Spektralstellen, wo sich diese verschobene Linie findet, die Linien $m-2971$, beziehungsweise eine Hg-Linie zu erwarten sind. Auch die Zuordnung $f-1015$ und $e-1015$ ist wegen der relativ hohen Intensität dieser Linien fraglich. Vielleicht wäre besser: $e-911$ und $e-948$, so daß sich das Ramanspektrum um diese zwei schwachen Linien, die auch in Aceton und im Malonsäureester vorkommen, vermehren würde.

Diskussion.

In Figur 1 sind die in den Tabellen 73 bis 85 ermittelten Ramanfrequenzen zeichnerisch dargestellt. An inneren Schwingungen sind hiebei vertreten: die C-H-Frequenzen, die sich wieder dem in Mitteilung V gegebenen Schema einordnen und je nach der Besetzung der restlichen drei Valenzstellen des C-Atomes zwischen $\nu' = 2860$ und 3090 cm^{-1} liegen; zu den C-H-Frequenzen zählen wir nach dem genannten Schema auch die Frequenz um 1440, die auch in den Beispielen der Fig. 1 nur auftritt, wenn in irgendeiner Molekülgruppe mindestens 2 H-Atome am selben C-Atom sitzen. Daher fehlt diese Frequenz im Dichlorbenzol, Diphenyl und in Benzoesäure; in Acetonitril scheint sie auf den merklich tieferen Wert 1370 erniedrigt zu werden, ähnlich wie eine Erniedrigung auch in den Salzen der Essigsäure (vgl. Ammonium-, Na-, Zn-Acetat in Tab. 49, 50, 74) und in Äthylen eintritt. Ferner ist die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenz $\nu' = 2246$ in Acetonitril, die $\text{C}=\text{C}$ -Frequenz $\nu' = 1645$ in Allylalkohol und die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz in allen (Ausnahme Zinkacetat) Molekülen mit der Carbonylgruppe vertreten; letztere zeigt auch wieder die charakteristische Verschiebung zu tieferen Werten, wenn der Carbonylgruppe, so wie in Benzoesäure, die Hydroxylgruppe benachbart ist.

Im einzelnen sind vielleicht folgende qualitative Bemerkungen von Interesse: In Fig. 2 ist eine Anzahl der zur Essigsäure gehörigen Ester und Salze unter Weglassung der Frequenzen über 1800 cm^{-1} zusammengestellt. Die große Ähnlichkeit der Spektren entspricht der chemischen Zusammengehörigkeit der Substanzen. Die kräftige Frequenz der Essigsäure bei $\nu' = 890 \text{ cm}^{-1}$ wurde schon in unserer ersten Mitteilung der Schwingung der Methylgruppe gegen den Molekülrest zugeschrieben; beim Übergang zu den Estern rückt die Frequenz entsprechend der Gewichtszunahme des Molekülrestes zu kleineren Werten, doch ist ihr Verhalten im Cyanessigsäureester nicht durchsichtig. Bei den in Lösung gemessenen Salzen, bei denen infolge Dissoziation H_3C wohl stets gegen COO schwingt, ist die betreffende Frequenz erwartungsgemäß konstant. Die Erhöhung gegenüber dem Wert in Essigsäure ist jedoch stärker, als der Gewichtsverminderung entspricht, so daß ein konstitutiver Einfluß vorzuliegen scheint, der die Bindung der Methylgruppe verfestigt.

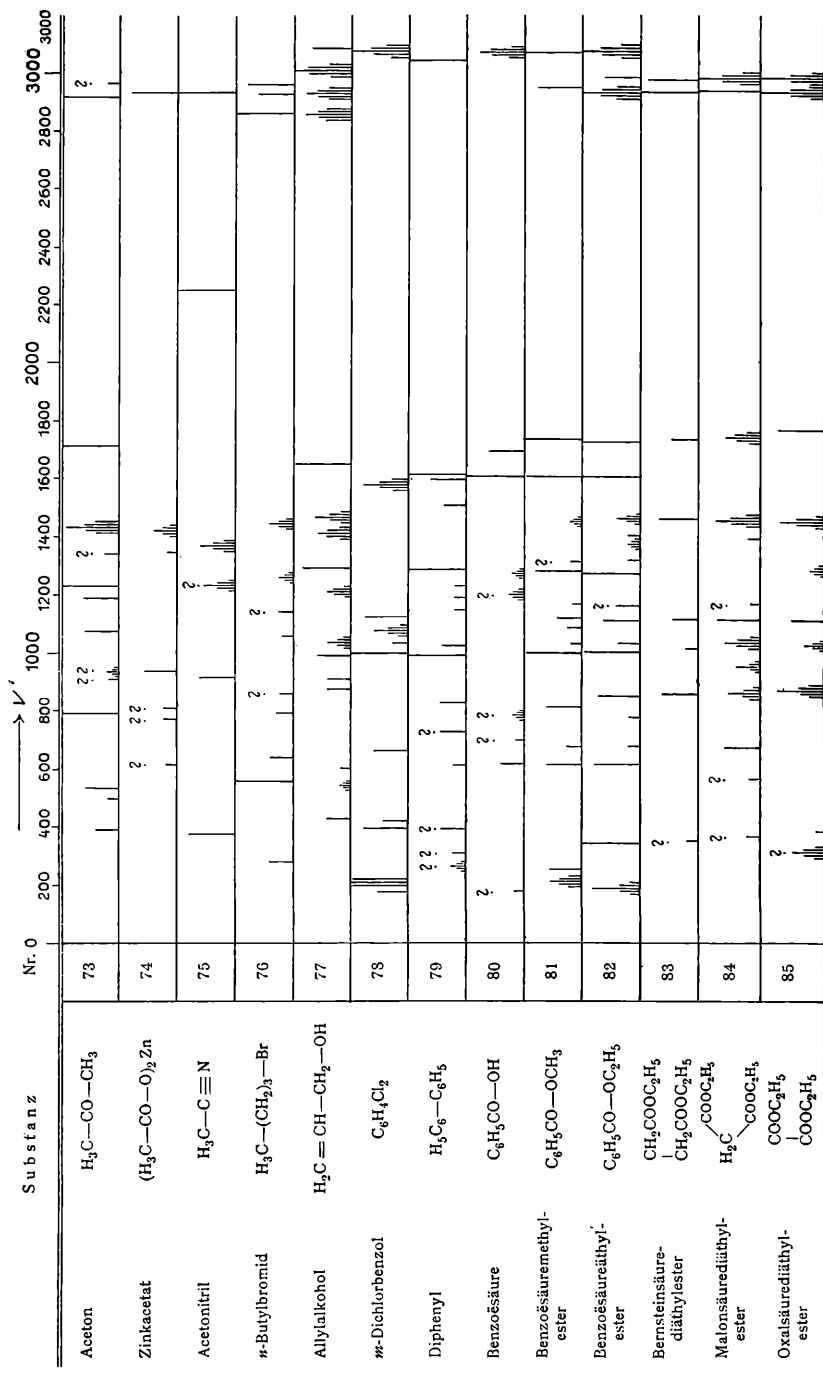


Fig. 1.

Gebrauch gemacht, um wenigstens überschlagsweise einen Anhaltspunkt für die Größe der zu erwartenden Frequenz zu erhalten. In Gleichung 1 ist A die thermochemisch (oder spektroskopisch) bestimmte Aufspaltungsarbeit der betreffenden Bindung in $k\text{cal/Mol.}$,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ist die reduzierte Masse des schwingenden Systems und k eine empirische Konstante, zu deren Bestimmung ν' , μ und A für mindestens einen Fall bekannt sein müssen; als solcher Bezugsfall war von uns die sehr konstante und gesicherte aromatische C-H-Frequenz mit $\nu' = 3050\text{ cm}^{-1}$, $A = 101\text{ kcal/Mol.}$, $\frac{1}{\mu} = 1.0833$ gewählt worden

(vgl. z. B. Mitteilung III), so daß sich der Wert für k berechnet zu $k = 291.5$. Wie die Erfahrung zeigte, führt die Anwendung von Gleichung 1 in manchen Fällen zu sehr guter Übereinstimmung zwischen Experiment und Erwartung, während sie in anderen Fällen zu nicht mehr als zu einer ungefähren Abschätzung der zu erwartenden Frequenz zu gebrauchen war. Und dies ist auch theoretisch begreiflich.

Sind die beiden schwingenden Partner durch eine mit der Elongation x proportionale Kraft

$$K = f \cdot x \quad (2)$$

an ihre Ruhelage gebunden, dann ist die Frequenz ihrer Schwingungsbewegung gegeben durch

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}. \quad (3)$$

Die potentielle Energie in der Schwingungsamplitude ist

$$E = \frac{1}{2} f \cdot a^2. \quad (4)$$

Wird jene größte Amplitude, bei deren Erreichung die Bindung zerreißt, mit a^* bezeichnet, so ist die zugehörige Aufspaltungsarbeit E^* gegeben durch

$$E^* = \frac{1}{2} f (a^*)^2, \quad (4a)$$

so daß man nach Einsetzen von 4a in Gleichung 3 erhält:

$$\omega_0 = \frac{1}{\pi \cdot a^* \sqrt{2}} \sqrt{\frac{E^*}{\mu}}. \quad (1a)$$

Die Konstante k in Gleichung 1 enthält daher noch die klassische maximale Amplitude, deren allgemeine Konstanz nicht vorausgesetzt werden kann.

Die Schwankung der Größe k kann in der folgenden Tabelle 86 abgelesen werden. In dieser enthalten die erste und letzte Spalte die Bindung, für die die Zahlenangaben der betreffenden Zeile gelten; in der zweiten Spalte ist das Molekül angegeben, aus dessen Ramanpektrum (Literaturhinweis in Spalte 3) die in der vierten Spalte angeführte Ramanfrequenz ν' entnommen und für welches die reduzierte Masse (Spalte 5) gilt. Die sechste Spalte enthält die Spaltungsarbeiten A in $k\text{cal/Mol.}$ nach H. G. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. 15, p. 532ff., und die siebente Spalte gibt den nach Gleichung 1 gerechneten Wert des Proportionalitätsfaktors k an. Man sieht, daß

Tabelle 86.

Bindung	Molekül	Literatur	ν' in cm^{-1}	$\frac{1}{\mu}$	A in $k\text{cal/Mol.}$	k	b' in cm^{-1}	ω'_0 in cm^{-1}	a in 10^{-8} cm	$f. 1 \text{ cm in } 10^5 \text{ Dyn}$	Bindung
H-H	H ₂	1	4149	2·00	100	293	130	4279	0·1774	5·38	H-H
C-H	aromat.	2	3050	1·0834	101	292	68	3118	0·1529	5·26	C-H _{ar}
C-H	aliphatic.	2	2920	1·0834	92	293	68	2988	0·1561	4·77	C-H _{al}
O-H	H ₂ O	2	3419	1·0625	120	300	72	3491	0·1428	6·72	O-H
N-H	NH ₃	3	3334	1·0714	98	329	85	3419	0·1449	6·39	N-H
Cl-H	HCl	4	2890	1·0282	100	294	62	2952	0·1528	4·38	Cl-H
C≡C	C ₂ H ₂	5	1960	0·1540	166	387	15	1975	0·0723	14·82	C≡C
C=C	C ₂ H ₄	5	1620	0·1428	125	384	15	1635	0·07660	10·96	C=C
C-C	C ₂ H ₆	5	990	0·1334	71	322	10	1000	0·0947	4·40	C-C
C≡O	CO	6	2155	0·1459	257	352	13	2168	0·0672	18·83	C≡O
C=O	Ketone	2	1700	0·1459	203	325	10	1710	0·0756	11·74	C=O
C-O	H ₃ C-OH	5	1031	0·1254	94	326	8	1039	0·0900	5·05	C-O
C≡N	CN	2	2240	0·1548	212	391	17	2257	0·0678	19·23	C≡N
C-N	H ₃ CCO-NH ₂	2	860	0·0981	70	328	8	868	0·0872	4·53	C-N
O=O	O ₂	1	1552	0·1250	162	345	11	1563	0·0732	11·44	O=O
N≡N	N ₂	1	2329	0·1428	263	380	15	2344	0·0639	23·11	N≡N

1 J. C. Mc Lennan, J. H. Mc Leod, Nature 123, 160, 1929.

2 A. Dadiou, K. W. F. Kohlrusch, l. c.

R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. 34, 582, 1929.

4 R. W. Wood, Nature 123, 279, 1929.

5 P. Daure, Thésés, Paris, 1929.

6 F. Rasetti, Nature 123, 205, 1929.

innerhalb gewisser Gruppen von Bindungen k zwar nahe konstant ist, von Gruppe zu Gruppe aber nicht unbeträchtlich, zwischen 292 und 391, variiert. Eine Gruppe bilden z. B. die Hydride, bei denen k einen Wert 293 besitzt, wobei aber O-H und N-H herausfallen; $k \sim 325$ findet sich bei N-H, C-C, C=O, C-O, C-N; $k \sim 348$ bei C≡O, O=O; $k \sim 386$ bei C≡C, C=C, C≡N, N≡N; die letzten zwei hohen k -Werte also durchwegs bei mehrfachen Bindungen.

Diese Aussagen über den Gang von k rechtfertigen einigermaßen den in unserer letzten Mitteilung gezogenen Schluß, daß entsprechend der für die einzelnen Bindungstypen auftretenden Verschiedenheit der C-H-Frequenzen auch eine Verschiedenheit der

Spaltungsarbeiten zu erwarten ist daß also an die Stelle der groben Unterteilung in aromatische ($A=101$) und aliphatische ($A=92$ kcal/Mol) Spaltungswärme eine Feineinteilung zu treten habe. Denn wenn k für verschiedene schwingende Hydridsysteme den gleichen Wert hat, dann ist die Konstanz auch für ein und dasselbe Hydrid, nämlich C-H, zu erwarten, auch wenn die Bindung durch konstitutionelle Einflüsse geändert wird. Bleibt aber k konstant, dann muß nach Gleichung 1 A mit v^2 variieren.

Um zu einer brauchbaren Beschreibung zu gelangen, muß an Stelle des linearen Kraftgesetzes (Gleichung 2) ein allgemeineres gesetzt werden, das man sich etwa nach Potenzen der Elongation entwickelt denken kann, wobei der Koeffizient der ersten Potenz wieder die Größe f ist:

$$K = fx + cx^2 + \quad (2a)$$

Nach der Quantentheorie ist für diesen unharmonischen Fall¹ die Energie im n -ten Quantenzustand gegeben durch

$$E_n = nh\omega_0 - n^2hb, \quad (5)$$

worin ω_0 die mechanische Frequenz und b ein Maß für den Grad der Abweichung vom harmonischen Fall, beziehungsweise vom linearen Kraftgesetz 2 ist. Die Strahlungsfrequenz, die das System vom nullten in den n -ten Quantenzustand heben kann, ist dann:

$$\nu_n = \frac{1}{h} (E_n - E_0) = n\omega_0 - n^2b, \quad (6)$$

so daß die Frequenzen ν_n für $n = 1, 2, 3, \dots$ eine Reihe von unharmonischen Obertönen

$$\omega_0 \left(1 - \frac{b}{\omega_0}\right), 2\omega_0 \left(1 - 2\frac{b}{\omega_0}\right), 3\omega_0 \left(1 - 3\frac{b}{\omega_0}\right).$$

durchlaufen.

Die mechanische Frequenz des durch Einstrahlung angeregten Systemes findet man nach der Vorschrift:

$$\omega_n = \frac{1}{h} \frac{\partial E_n}{\partial n} = \omega_0 - 2nb. \quad (7)$$

Das bedeutet, daß ω_n mit Erhöhung des Quantenzustandes (quantenhafte Erhöhung der Amplitude) abnimmt. Der höchste Quantenzustand ist also erreicht,² wenn $\omega_n = 0$ wird, das ist nach Gleichung (7) für

¹ A. Kratzer, Z. f. Phys., 3, 289, 1920. Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, I. Bd., Anhang 15.

² R. T. Birge, H. Sponer, Phys. Rev. 28, 259, 1926, vgl. auch J. W. Ellis, Phys. Rev. 33, 27, 1929.

$n^* = \frac{\omega_0}{2b}$; oberhalb dieses Zustandes ist eine quantenhafte Energieänderung nicht mehr möglich, das System ist keiner periodischen Bewegung mehr fähig, es muß Dissoziation eintreten. Die maximal zuführbare Energie, die Dissoziationsarbeit E^* , ist daher nach Gleichung 5 gegeben durch

$$E^* = n^* h \omega_0 - (n^*)^2 h b = \frac{h \omega_0^2}{4b}. \quad (8)$$

Durch Gleichung 8 ist die in Erg gemessene Dissoziationsarbeit in Verbindung gebracht mit der Systemfrequenz ω_0 für so kleine Amplituden, daß das Kraftgesetz 2 noch als gültig angesehen werden kann. ω_0 hängt mit der aus dem Ramanspektrum zu entnehmenden Strahlungsfrequenz nach Gleichung 6 zusammen durch

$$\nu = \omega_0 - b, \quad (6a)$$

da erfahrungsgemäß beim Ramaneffekt die Grundschiwingung mit $n = 1$ erregt wird.¹ Die Dissoziationsarbeit E^* hängt mit der in kcal/Mol bestimmten Spaltungswärme A zusammen durch

$$E^* = \frac{J \cdot A}{L} \cdot 1000,$$

worin $J = 4 \cdot 186 \cdot 10^7$ Erg/cal das mechanische Wärmeäquivalent, $L = 6 \cdot 06 \cdot 10^{23}$ die Loschmid'sche Zahl pro Mol ist. Somit läßt sich in Gleichung 8 die Größe b berechnen; werden ν , ω_0 und b in cm^{-1} ausgedrückt, so gilt nach Gleichung 8 und 6a

$$\frac{4J}{hcL} A = 1 \cdot 406 A = \frac{(\nu' + b')^2}{b'} \quad (9)$$

Der so erhaltene Wert für b' ist in Tabelle 86 in der achten Spalte eingetragen; den bei Kenntnis von b' nach Gleichung 6a berechenbaren Wert für ω_0' enthält Spalte 9. Endlich geben Spalte 10 und 11 die Werte für die Amplitude, die zum Frequenzwert ω_0' gehört, sowie die rücktreibende Kraft f für die Elongation 1 cm. Letztere wurde nach Gleichung 3 gerechnet, erstere aus²

$$\frac{\mu}{2} (2\pi a \omega_0')^2 = h \omega_0', \quad (10)$$

beziehungsweise bei Umrechnung auf absolute Masse und Einführung von ω_0' aus

$$a = 8 \cdot 188 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{1}{\omega_0'^2 \mu}}. \quad (10a)$$

¹ Nur Mc Lennan und McLeod (l. c.) berichten über gesicherte Ausnahmen bei N_2 und O_2 .

² In der vorläufigen Mitteilung wurde — nicht ganz konsequent — auf der rechten Seite von Gleichung 10 statt mit $h \omega_0$ mit $h \nu$ gerechnet, wenn ν die Raman-

Die Zahlenangaben dieser Tabelle sind jedenfalls in einigen Fällen nur als vorläufige aufzufassen; vor allem sind die Werte für die thermochemischen Spaltungsarbeiten keinesfalls endgültig; aber auch die Daten für die Ramanfrequenzen sind zum Teil deshalb unsicher, weil die Zuordnung zur betreffenden Bindung nicht feststeht (insbesondere bei den niederen Frequenzen der einfachen Bindungen, z. B. bei C-N). Deswegen wurden auch alle Zahlenrechnungen nur mit dem Rechenschieber durchgeführt.

In Tabelle 87 sind die Hauptergebnisse, die Werte für f 1 cm in 10^5 Dyn und für die Amplitude a der Nullschwingung in 10^{-8} cm noch einmal, nach Bindungstypen geordnet, zusammengestellt. Die Hydride, bei denen der eine Schwingungspartner der außerordentlich kleine H-Kern ist, nehmen eine Ausnahmstellung ein und wurden in der ersten Gruppe zusammengefaßt; die einfache, doppelte und dreifache Bindung bilden die anderen Gruppen. In der letzten Zeile wurden zur Übersicht die Mittelwerte angegeben.

Tabelle 87.

X—H	f	X—X	f	X=X	f	X \equiv X	f				
C—H	0·154	5·02	C—C	0·095	4·40	C=C	0·077	10·96	C \equiv C	0·072	14·82
N—H	0·145	6·39	C—N	0·087	4·53	—	—	—	C \equiv N	0·068	19·23
O—H	0·143	6·72	C—O	0·090	5·05	C=O	0·076	11·74	C \equiv O	0·067	18·83
Cl—H	0·153	4·38				O=O	0·073	11·44	N \equiv N	0·064	23·11
H—H	0·177	5·38									
X—H	0·154	5·58	X—X	0·091	4·66	X=X	0·075	11·38	X \equiv X	0·068	19·00

Für die drei Bindungsstufen verhalten sich also die Kräfte bei gleicher Elongation wie

$$4\cdot66 \quad 11\cdot38 \quad 19\cdot00 \quad \text{oder wie} \quad 1 \quad 2\cdot4 \quad 4\cdot1.$$

Die Werte nehmen schneller zu, als nach der Bindung zu erwarten wäre; jedoch zeigt ein Blick auf Tabelle 87, daß nicht nur bei den Gruppenmittelwerten, sondern auch innerhalb der einzelnen Gruppen die Amplitude mit steigender rücktreibender Kraft abnimmt. Bildet man daher, wie dies in Tabelle 88 geschehen ist, das Produkt $f a$, so ergibt sich innerhalb der einzelnen Gruppen ungefähre Konstanz dieses Wertes und die in der letzten Zeile gebildeten Gruppenmittel zeigen, daß $f \cdot a$, d. i. die rücktreibende Kraft,

frequenz ist. Petrikal'n (Z. f. Phys. 3, 360, 1929) berechnete ebenfalls an zwei Beispielen die Amplitude und die rücktreibende Kraft, setzte jedoch für die Masse μ nicht die reduzierte Masse, sondern die des endständigen Partners allein ein. So wie wenn z. B. in einem Nitril in der Gruppe C \equiv N der Stickstoff gegen eine unendlich große Masse schwingen würde. Dies führt natürlich zu Werten, die wesentlich verschieden sind von denen der Tabelle 86.

beim maximalen Ausschlag¹ der Grundschiwingung ebenso zunimmt als die Zahl der bei der betreffenden Bindung in Anspruch genommenen Bindungseinheiten; denn es verhalten sich diese Werte wie:

$$0.422 : 0 : 855 : 1.283 \text{ oder wie } 1 : 2.025 : 3.04.$$

Die Abweichung vom Verhältnis 1:2:3 beträgt für diese Mittelwerte nur 10/100.

Tabelle 88.

X—H	$\frac{f \cdot a}{\text{in } 10^{-3} \text{ Dyn}}$	X—X	$\frac{f \cdot a}{\text{in } 10^{-3} \text{ Dyn}}$	X=X	$\frac{f \cdot a}{\text{in } 10^{-3} \text{ Dyn}}$	X≡X	$\frac{f \cdot a}{\text{in } 10^{-3} \text{ Dyn}}$
C—H	0.775	C—C	0.416	C=C	0.840	C≡C	1.085
N—H	0.926	C—N	0.395	—	—	C≡N	1.304
O—H	0.960	C—O	0.454	C=O	0.888	C≡O	1.269
Cl—H	0.670			O=O	0.837	N≡N	1.476
H—H	0.954						
X—H	0.857	X—X	0.422	X=X	0.855	X≡X	1.283

Zum Schlusse möge die Verwendbarkeit der in Tabelle 86 gesammelten Schwingungsdaten noch an folgendem gezeigt werden: Bei Kenntnis von ω'_0 und b' können nach Gleichung 6 die zu erwartenden Obertöne der Strahlungsfrequenzen berechnet werden, die andererseits in einfachen Fällen aus dem ultraroten Absorptionsspektrum bekannt sind und mit diesen Angaben verglichen werden können. In Tabelle 89 ist ein solcher Vergleich für die zweiatomigen Moleküle CO (nicht polare Bindung) und HCl (polare Bindung) durchgeführt; die Lage der ultraroten Absorptionsstellen

Tabelle 89.

C—O; $\omega'_0 = 2168 \text{ cm}^{-1}$; $b' = 13 \text{ cm}^{-1}$			HCl; $\omega'_0 = 2952 \text{ cm}^{-1}$; $b' = 62 \text{ cm}^{-1}$		
$\nu'_n = n\omega'_0 - n^2 b'$	λ in μ berechnet	λ in μ beobachtet	$\nu'_n = n\omega'_0 - n^2 b'$	λ in μ berechnet	λ in μ beobachtet
$\nu'_1 = 2155 \text{ cm}^{-1}$	4.64	4.67	$\nu'_1 = 2890 \text{ cm}^{-1}$	3.46	3.46
$\nu'_2 = 4294$	2.33	2.35	$\nu'_2 = 5656$	1.77	1.76
$\nu'_3 = 6387$	1.567	1.573	$\nu'_3 = 8298$	1.205	1.190

wurde der Arbeit von Schaefer-Thomas² entnommen. Die Tabelle zeigt hinreichende Übereinstimmung zwischen Beobachtungs- und Erwartungswert. Eine ebensolche Übereinstimmung findet man für

¹ $\frac{f \cdot a}{2}$ ist, worauf Kollege Benndorf aufmerksam machte, die mittlere rücktreibende Kraft. Vgl. Gl. 4.

² Cl. Schaefer und M. Thomas, Zeitschr. f. Phys., 12, 330, 1923.

die C-H-Bindung, was übrigens auch daraus hervorgeht, daß J. W. Ellis,¹ der auf umgekehrtem Wege aus passend gewählten ultraroten Absorptionslinien den Wert für b' rechnet, zu Zahlen kommt, die z. B. für die aliphatische C-H-Bindung zwischen 64 und 66 cm^{-1} liegen, während Tabelle 86 den Wert 68 angibt.

Auch in komplizierteren Fällen führt dieses Verhalten zu annehmbaren Ergebnissen. Z. B. lassen sich die von Coblenz an Acetylen gefundenen Absorptionsstellen ihrer Lage nach durch den Grundton zur Erregung der C-H-Schwingung

$$(\lambda_{\text{erwartet}} = 3 \cdot 01, \lambda_{\text{beobachtet}} = 3 \cdot 08 \mu)$$

sowie durch Kombination der Obertöne für die C-H- und für die $HC \equiv CH$ -Schwingung erklären; der Grundton der optisch nicht aktiven Schwingung der letzteren fehlt erwartungsgemäß. Es ergeben sich als mögliche Wellenlängen:

$$\lambda = 3 \cdot 01, 3 \cdot 85, 7 \cdot 35, \quad 14 \cdot 26 \mu$$

und als beobachtete Wellenlängen:

$$\lambda = 3 \cdot 08, 3 \cdot 69, 7 \cdot 38, 7 \cdot 8, 13 \cdot 63 \mu.$$

Eine Absorptionsstelle bleibt ungeklärt, die Zahlenabweichungen der anderen dürften innerhalb der Meßfehler dieser älteren Beobachtungen liegen.

In anderen Fällen, z. B. bei Äthylen, konnte eine Übereinstimmung nicht erzielt werden; eine durchgreifende Prüfung des ganzen Sachverhaltes erfordert aber ein eingehendes Spezialstudium, zu dem wir bisher nicht die Zeit gefunden haben. Sicher scheint es uns aber zu sein, daß Zahlenangaben, wie sie in Tabelle 86 als vorläufige zusammengestellt wurden, auch für die Deutung und Verwendung des großen auf dem Gebiete der Ultrarotforschung gesammelten Erfahrungsmateriales von nicht geringem Wert sein werden.

Die Substanzen, deren Ramanspektren wir hier mitgeteilt haben, stammen fast alle von der I. G. Farbenindustrie-A.-G., von der sie uns für diesen Zweck kostenlos leihweise überlassen wurden. Wir sprechen für dieses besondere Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

¹ J. W. Ellis, Phys. Rev., 33, 27, 1929.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Dadiou A., Kohlrausch Karl Wilhelm Friedrich

Artikel/Article: [Studien zum Ramaneffekt. VI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. 799-822](#)