

I. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Fettsäuren und ihre Ester)

Von

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1929)

Nach der jetzt üblichen Erklärung des Ramaneffektes,¹ der bereits 1923 von A. Smekal² auf Grund quantentheoretischer Überlegungen vorausgesagt worden war, tritt bei der Zerstreung des Lichtes durch Atomsysteme zugleich mit der Richtungsänderung der Strahlung ein Wechsel in der Energiestufe des streuenden Systems ein. Das vom Licht getroffene Molekül scheint unter Umständen die Fähigkeit zu besitzen, das einfallende Energiequantum $h\nu_0$ aufzunehmen und es nach Vermehrung oder Verminderung um den Betrag $h\nu$ als Streulicht der Energie $h\nu_1 = h\nu_0 \pm h\nu$ wieder abzugeben. Nach den bisherigen Erfahrungen hat dieser Energieabwachs oder Zuwachs $h\nu$ -Werte, wie sie zur Erhöhung oder Verminderung der zu den Kernschwingungsfrequenzen gehörigen Quantenzustände nötig sind; die beobachtete Frequenzverschiebung $\nu = \nu_0 \mp \nu_1$ entspricht nicht nur der Größenordnung nach, sondern auch in vielen Einzelheiten den in der Ultrarotspektroskopie auftretenden Absorptionsbanden.

Der Ramaneffekt stellt daher eine sowohl nach der erkenntnistheoretischen als auch nach der meßtechnischen Seite wichtige Erscheinung dar; er ermöglicht es, sich mit Hilfe einer im Verhältnis zu den äußerst schwierigen Ultrarotmessungen sehr einfachen Versuchstechnik einen ersten Einblick in das System der Atomschwingungen zu verschaffen, die ihrerseits im engsten Zusammenhang mit dem Aufbau des Moleküls und den dabei vorkommenden Bindungsarten stehen. Wenn die auf diesem Wege erschlossenen Ultrarotspektren auch nicht so viel Einzelheiten erkennen lassen sollten, wie die direkten Messungen, so ermöglicht es andererseits die Einfachheit der Versuche sehr viel rascher ein großes Erfahrungsmaterial zu sammeln und die mit einem solchen verbundenen Vorteile für den Einblick in ein so vielgestaltiges Problem, wie es die chemische Bindung darstellt, zu gewinnen.

¹ Vgl. C. V. Raman, K. S. Krishnan, Phil. Mag. (7), 498, 769, 1928; P. Pringsheim, Naturwiss., 16, 597, 1928.

² A. Smekal, Naturwiss., 11, 873, 1923.

Im folgenden teilen wir die ersten Ergebnisse mit, die beim Studium dieses Effektes erhalten wurden. Sie beschränken sich vorläufig auf die Ermittlung der Frequenz der Ramanlinien; Versuche über die Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse sind in Vorbereitung.

Die Versuchsanordnung.

In Anlehnung an die von W. Wood¹ verwendete Apparatur wurde zur möglichsten Ausnützung der erregenden Strahlung in folgender Art verfahren (vergleiche die in Fig. 1 dargestellte Vorder- und Seitenansicht). Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein Glasrohr von 3.4 cm Weite und 13 cm Länge, dessen Stirnflächen

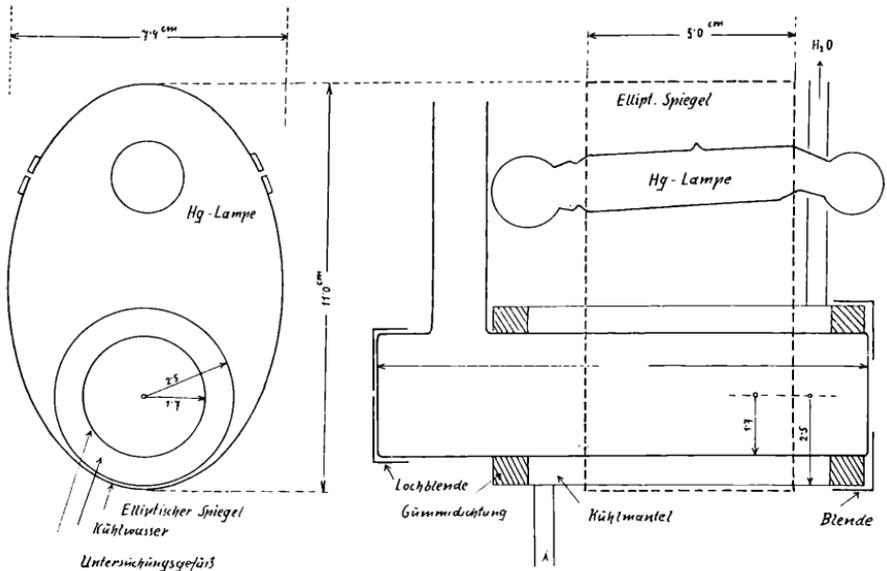


Fig. 1.

vom Glasbläser möglichst eben hergestellt wurden, eingefüllt; ein nahe vertikal gestelltes Ansatzrohr diente zum Füllen und Entleeren und während des Versuches zur Aufnahme eines Thermometers. Der dem Spektroskop zugekehrte Teil dieses Rohres war von einem Kühlrohr (5 cm Weite) umgeben; die Regulierung der Wassergeschwindigkeit gestattete es, die Temperatur auf wenige Grade konstant zu halten. Parallel mit der gemeinsamen Achse beider Rohre war die Achse des Leuchtkörpers einer Quecksilberlampe (altes Modell für 110 Volt Gleichstrom) orientiert. Leuchtkörper und Glasrohr wurden von einem elliptischen Metallrohr umschlossen, dessen oberer Teil aufgeklappt werden konnte und dessen Innenseite poliert

¹ W. Wood. Phil. Mag., 6, 729, 1928; vgl. auch C. E. Blecker, Zeitschr. f. Phys., 43, 781, 1928.

und vernickelt worden war. Die Länge dieses Spiegels konnte wegen der Kühlrippen der Quecksilberlampe nur 5 cm betragen entsprechend der Länge des Leuchtrohres selbst. Die Träger für die Lampe, den Spiegel und die Glasrohre waren auf einem gemeinsamen Grundbrett befestigt, das mit der ganzen Apparatur zum Zünden der Lampe gekippt werden konnte. Mit Hilfe dieser Anordnung wurden bei 2·8 Amp. Stromstärke und 70 bis 80 Volt Betriebsspannung die Expositionszeiten auf 1 bis 2·5 Stunden herabgedrückt.

Als Spektrograph wurde ein Zeißinstrument mit Rutherfordprisma verwendet; die Länge des Spektrums in dem vorwiegend interessierenden Teil von 4100 bis 5800 Å. betrug etwa 3·3 cm; die Ausmessung der Platte erfolgte mit Hilfe eines Zeiß'schen Meßmikroskops, aus dessen Angaben über die in Zentimeter gemessene Distanz einer Ramanlinie von irgendeiner im Streulicht ebenfalls enthaltenen Quecksilberlinie die zugehörige Frequenzdifferenz mit Hilfe der bekannten Neigung der Eichkurve schnell gerechnet werden konnte. An Stelle des dem Spektroskop beigegebenen Autokollimationskopfes mit seitlichem Spalt wurde ein improvisierter direkter Spalt verwendet. Vor der Exposition wurde das Kollimatorrohr unter Verwendung einer Hilfslichtquelle und einer feinen Öffnung im rückwärtigen Deckel des Versuchsgefäßes sorgfältig in die Achsenrichtung dieses Rohres justiert, hierauf zwecks Kippens der Apparatur aus den Lagern genommen und nach Zündung der Lampe wieder eingesetzt. Als Plattensorten wurden die hochempfindlichen lichteisfreien Perutz, Perorto Braunsiegel, beziehungsweise Herzog, Ortho-Isodux benützt; in einigen Fällen wurden Kontrollversuche mit rotgrünsensibilisierten Platten vorgenommen.

Ferner stand eine Moll'sche selbstregistrierende Mikrophotometeranordnung zur Verfügung, deren Angaben vorläufig aber nur für orientierende Zwecke (Ähnlichkeit im Schwärzungsverlauf zusammengehöriger Linien, Existenz von Linien, die subjektiv nur unsicher wahrgenommen werden u. a. m.) herangezogen wurde. Die Ausmessung der Registriererkurven mit dem Millimetermaßstab gestattet die Ermittlung der Frequenzdifferenzen fast mit der gleichen Genauigkeit, wie die Ausmessung der Platte mit dem Mikroskop. Die Eichung der Apparatur auf Intensitätsangaben ist im Gang und wir hoffen bald über diesbezügliche Ergebnisse berichten zu können.

Die Versuchsergebnisse.

Zwecks Kontrolle der erreichten Meßgenauigkeit, der Reproduzierbarkeit und von gegebenenfalls stärkeren Einflüssen der Versuchsbedingungen wurden zunächst einige Substanzen untersucht, die bereits von anderen Autoren ausgemessen worden waren, und zwar Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol. Es dürfte im jetzigen Stadium dieser Versuchstechnik nicht überflüssig sein, wenn die Ergebnisse auch dieser Beobachtungen im folgenden unter »Vorversuche« mitgeteilt werden. In den Vorversuchen mögen auch die

Messungen an Pentan und Aceton, die nicht unmittelbar zu der späteren Reihe gehören, angeführt werden. In den »Hauptversuchen« werden die Resultate über den Ramaneffekt in Ameisensäure, Essig-, Propion- und Buttersäure, in ihren Äthylestern sowie im Methyl- und Amylester der Essigsäure angegeben.

In allen Fällen wurde die Temperatur der Versuchsflüssigkeit auf 16 bis 18° C. gehalten. Die Expositionszeiten betragen 1 bis 2 $\frac{1}{2}$ Stunden; die Lampenspannung meist 70 Volt, die Stromstärke 2·8 Ampere.

Die Frequenzen der in Betracht kommenden erregenden Quecksilberlinien sind in Tabelle 1 zusammengestellt; im weiteren werden diese Linien in den Tabellen und im Text zur Abkürzung nur mit den beigesetzten Buchstaben genannt. Wird von den nur in ver-

Tabelle 1.

Wellenlängen und Wellenzahlen der erregenden Hg-Linien.

λ in A. E.	5790·7	5769·6	5460·7	4916·0	4358·3	4347·5	4339·2	4108·1
$\nu' = \frac{1}{\lambda}$	17265	17328	18308	20336	22938	22995	23039	24335
Bezeichnung		<i>b</i>		<i>d</i>		<i>f</i>		<i>h</i>
λ in A. E.	4077·8	4046·8	3984·0	3906·4	3662·9	3654·8	3650·2	
$\nu' = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1} .	24516	24705	25098	25592	27293	27353	27388	
Bezeichnung		<i>k</i>	<i>l</i>			<i>p</i>	<i>q</i>	

einzelnen Fällen auftretenden sogenannten »antistokes'schen« Linien (die Frequenz des gestreuten Lichtes wird vergrößert, es tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen ein) abgesehen, so sind es vorwiegend die Linien *k* und *l*, die wegen ihrer großen Intensität zur Erregung der Ramanlinien in Frage kommen. Zwei neu auftretende Linien, die gegen die *k*- und *l*-Linie innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Frequenzdifferenz und untereinander ungefähr gleiche Intensität aufweisen, können mit großer Wahrscheinlichkeit als die Äußerung desselben Quantensprunges in den bestrahlten Molekülen angesehen werden. Hinsichtlich der Intensitätsbeurteilung muß dabei auf die Empfindlichkeitsvariation der verwendeten Plattensorten Rücksicht genommen werden: der Empfindlichkeitsabfall insbesondere im Grün ist oft recht störend. Die Zuordnung der Linien wird erschwert, wenn die Linien so schwach sind, daß sie im wenig empfindlichen Teil der Platte nicht mehr oder nur sehr schlecht erkennbar sind; oder wenn die Linien so breit sind, daß die Meßfehler merklich ansteigen; oder endlich, wenn zufällig eine der Linien mit Quecksilberlinien, die meistens stark verbreitert und überexponiert sind, zusammenfällt. In den weiter unten folgenden Tabellen, die eben

wegen der nicht ganz willkürfreien Zuordnung auch das Ausgangsmaterial, also die gemessenen Frequenzen ν'_1 enthalten, sind Kernfrequenzen, die nur bei einer der beiden Hg-Linien und nicht bei beiden vorkommen, geklammert eingetragen. In allen diesen Tabellen sind jedoch, ebenso wie in Tabelle 1, nicht die Frequenzen selbst, sondern die »Wellenzahlen«

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ cm}^{-1}$$

angegeben.

Die verwendeten Substanzen waren in fast allen Fällen die reinsten bei Kahlbaum erhältlichen.

Vorversuche.

Tetrachlorkohlenstoff (Tabelle 2).

Unter den hier gemessenen Substanzen ist sie die einzige, die antistokes'sche Linien gibt. Wie man insbesondere aus den Angaben des Mikrophotometers deutlich ersieht, nimmt deren Intensität mit zunehmender Entfernung von der erregenden Linie rasch ab. Tabelle 2 enthält die von W. Wood (l. c.), von P. Pringsheim und B. Rosen¹ und von uns gemessenen Wellenzahlen ν'_1 sowie die von uns daraus errechneten Ramanfrequenzen. Die vorhandenen geringfügigen Unterschiede dürften durch die Verschiedenheiten der verwendeten Spektroskope in Lichtstärke und Auflösungsvermögen sowie der verwendeten Plattensorten zu begründen sein. Die Expositionszeit betrug hier eine Stunde.

Die Quecksilberlinien, insbesondere das blaue Triplet, zeigen eine leichte Verbreiterung nach rot. Der kontinuierliche Untergrund, der bei der Platte 11 merklich war, verschwand bei einer zweiten Aufnahme, bei der die reinste erhältliche Substanz verwendet wurde; irgendein Unterschied in den Eigenschaften der Ramanlinien beim Übergang von der verunreinigten zur reinst erhältlichen Substanz ergab sich nicht. Die letzte Zeile der Tabelle gibt die gefundenen Ramanfrequenzen $\nu' = \nu'_0 \mp \nu'_1$.

Benzol (Tabelle 3).

Expositionszeit $2\frac{3}{4}$ Stunden. Die gestreuten Primärlinien sind sehr stark verbreitert, besonders nach der roten Seite. Der Untergrund ist im Blaugrün schwach vorhanden. Eine der Linien (mit *M* bezeichnet) ist nur im Mikrophotometer deutlich zu erkennen; manche der angegebenen Linien lassen sich mehreren Primärlinien zuordnen, was durch die Buchstaben in eckigen Klammern angedeutet ist. Wieder stimmen die Angaben von Wood sowie von Pringsheim und Rosen in allem wesentlichen mit den unsrigen überein. Jedoch besteht ein erwähnenswerter Unterschied. Die anderen Autoren finden

¹ P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys., 50, 741, 1928.

Tabelle 2.
Tetrachlorkohlenstoff, CCl₄, Pl. 11.

W.			Pr. R.			D. K.			W.			Pr. R.			D. K.		
ν_1	ν_1	<i>I</i>	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	ν_1	<i>I</i>	ν_1	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung		
—	—	—	25026	00	<i>k</i> + 321	22682	22679	1	—	—	—	—	—	—	—		
—	—	—	24926	00	<i>k</i> + 221	22624	22621	5	22620	—	4	<i>e</i> — 318	—	—	—		
24491	24485	00	24490	1	<i>k</i> — 215	22583	22577	1	—	—	—	—	—	—	—		
24393	24391	2	24391	3	<i>k</i> — 314	22539	22542	1	—	—	—	—	—	—	—		
	24299	0	—	—	—	22481	22478	5	22480	—	4	<i>e</i> — 458	—	—	—		
24249	24247	3	24244	3	<i>k</i> — 461	22178	22177	5	22160	s. br. 1	—	<i>e</i> — 778	—	—	—		
—	24202	0	24204	2	<i>i</i> — 312	22148	22140	5									
24061	24060	1	24058	00	<i>i</i> — 462	—	21398	2 br.	—	—	—	—	—	—	—		
23949	23949	3	23930	s. br. 1	<i>k</i> — 775	—	18771	1	—	—	—	—	—	—	—		
23919	23921	3				—	—	—	18640	3	—	—	—	—	—	—	—
—	23740	1	—	—	—	—	18252	2	—	—	—	—	—	—	—		
23398	23400	3	23396	1	<i>e</i> + 458	—	18099	2	18088	—	3	<i>c</i> — 220	—	—	—		
23252	23252	4	23252	2	<i>e</i> + 314	—	17997	3	18000	—	3	<i>c</i> — 308 [Hg]	—	—	—		
23156	23157	4	23158	2	<i>e</i> + 220	—	17852	3	17851	—	3	<i>c</i> — 457	—	—	—		
22779	—	—	—	—	—	—	17552	2	—	—	—	—	—	—	—		
22720	22720	4	22720	4	<i>e</i> — 218	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Ergebnis ν_1	219 (4); 316 (4); 459 (4); 777 (sehr breit, 1).																

Tabelle 3.
Benzol, C₆H₆, Pl. 26.

W.	Pr. R.		D. K.			W.	Pr. R.		D. K.		
ν_1'	ν_1'	<i>I</i>	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1'	ν_1'	<i>I</i>	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung
24438	—	—	24441	2	<i>q</i> — 2947		—	—	22536	1/2 br.	<i>m</i> — 3056
—	—	—	24406	1	<i>p</i> — 2947	22332	22322	3	22333	4	<i>e</i> — 605
24332	—	—	—	—	—	22090	22070	2	22088	2	<i>c</i> — 850
24295	24287	1	24294	5 br.	<i>p</i> — 3059	22051	22035	1	22045	1	<i>g</i> — 994 [<i>I</i>]
24249	—	1	—	—	—	22010	21997	2	22003	2	<i>f</i> — 992
24233	24228	1	24231	1 br.	<i>o</i> — 3061	21958	—	—	—	—	—
24102	—	—	24099	3	<i>k</i> — 606	21944	21940	4	21939	10	<i>e</i> — 999
23932	—	—	—	—	—	—	21755	3	21748	5	<i>k</i> — 2957 [<i>e</i>]
23912	—	—	—	—	—	21645	21642	4	21648	8 br.	<i>k</i> — 3057
23914	—	—	—	—	—	—	21575	0	—	—	—
23857	—	—	23859	1/2	<i>k</i> — 846	—	21521	0	21518	00	<i>f</i> — 1477
23714	23713	3	23707	7	<i>k</i> — 998	21465	21456	2	21453	3 br.	<i>e</i> — 1485 [<i>i, g</i>]
23529	23520	2	23522	3	<i>k</i> — 1183	21354	21340	2	21342	3 br.	<i>e</i> — 1596
23346	—	—	23340	1/2 br.	<i>h</i> — 995 [<i>i</i>]	21330	21332	2			
23126	23120	1	—	—	—	—	—	—	19995 <i>M</i>	—	<i>e</i> — 2943
23103	23100	0	—	—	—	19877	19880	3	19882	4	<i>e</i> — 3056
—	—	—	22656	1/2 br.	<i>m</i> — 2926	—	—	—	17705	2	<i>c</i> — 603
Ergebnis ν'	605 (4), 848 (2), 995 (10), (1183) (3), (1481) (3 br.), (1596) (3 br.), 2944 (5), 3058 (8 br.).										

Tabelle 4.
Toluol $C_6H_5CH_3$, Pl. 27 und 28.

Pr. R.		D. K.			Pr. R.		D. K.		
ν'_1	<i>I</i>	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
—	—	24472	0	<i>q</i> — 2916	22203	0	22214	00	<i>f</i> — 781
—	—	24437	0	<i>p</i> — 2916	22148	4	22158	4	<i>c</i> — 780
—	—	24411	0	<i>q</i> — 2977	22040	0	—	—	—
—	—	24308	2	<i>p</i> — 3045 [<i>o, l, i</i>]	21994	0	—	—	—
—	—	24237	1 br.	<i>o</i> — 3055	21977	0	—	—	—
—	—	24187	1	<i>k</i> — 518	21935	5	21941	4	<i>e</i> — 997
—	—	24090	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> — 615 [<i>l</i>]	21905	3	21912	1	<i>e</i> — 1026
23929	1	23922	2	<i>k</i> — 783	—	—	21844	$\frac{1}{2}$ br.	<i>f</i> — 1151
23710	2	23697	4	<i>k</i> — 1008	21790	4	21791	4	<i>c</i> — 1147 [<i>k, f</i>]
23685	1	23676	2	<i>k</i> — 1029	21725	3	21737	3	<i>e</i> — 1201 [<i>k</i>]
—	—	23548	0	<i>k</i> — 1157 [<i>h</i>]	21651	5	21660	5 br.	<i>k</i> — 3045 [<i>g</i>]
23518	0	—	—	—	21564	2	21563	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> — 1375
23500	1	23492	2	<i>k</i> — 1213 [<i>l, i</i>]	—	—	21508	$\frac{1}{2}$ s. br.	?
23334	1	23328	1	<i>k</i> — 1377 [<i>h</i>]	21360	3	—	—	—
23317	00	—	—	—	21338	3	21344	2 br.	<i>c</i> — 1594 [<i>h</i>]
—	—	23174	1	<i>h</i> — 1161	20029	2	20020	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> — 2918 [<i>f</i>]
23100	2	23102	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> — 1603	—	—	19957	0	<i>e</i> — 2981
22725	3	22724	4	<i>c</i> — 214 [<i>h</i>]	19886	3	19889	1 br.	<i>e</i> — 3049 [Hg]
—	—	22599	00	<i>m</i> — 2993	—	—	18185	1	?
22417	2	22422	2	<i>e</i> — 516 [<i>g</i>]	18100	3	18100	1	<i>c</i> — 208
22311	2	22323	2	<i>e</i> — 615	17800	2	17780	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> — 528
22258	00	—	—	—	17696	2	17682	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> — 626
Ergebnis ν'	211 (4), 517 (2), 619 (2), 781 (4), 1002 (4), 1027 (1), 1154 (1), 1207 (3), 1376 (1 br.), 1599 (2 br.), 2917 (0 br.), 2984 (0), 3048 (5 br.).								

in der Nähe von 3000 nur eine Ramanlinie, während wir deren zwei angeben; diese Zuordnung scheint uns gesichert durch die zwei Linien 24441 und 24406, von denen Wood nur eine, Pringsheim-Rosen keine fanden, während sie auf unsern Aufnahmen wiederholt vollkommen deutlich zum Vorschein kommen. Daß diese Linien etwa von der *k*-Linie so kräftig erregt würden, ohne daß sie neben der *e*-Linie auftreten, erscheint unwahrscheinlich. Und die neue Ramanfrequenz fügt sich auch sonst zwanglos in das Zahlenmaterial und scheint insbesondere notwendig zur Erklärung der starken Linie mit $\nu_1 = 21748$. Im Hinblick darauf, daß man die Wellenzahl um 3000 der C-H-Bindung zuzuschreiben pflegt und im Hinblick auf den meist als völlig symmetrisch angenommenen Bau des Benzolmoleküls scheint diese Doppellinie von Interesse.

Toluol (Tabelle 4).

Die angegebenen Wellenzahlen sind an zwei Platten gefunden, von denen die eine mit Pinaflavol und Pinacyanol rot-grün sensibilisiert wurde. Expositionsdauer $1\frac{1}{2}$ Stunden. Gegenüber den Angaben von Pringsheim-Rosen sind eine Anzahl Linien im Violett neu. Der kontinuierliche Untergrund tritt nur schwach auf. Die Primärlinien sind kräftig nach rot verbreitert. Zwei der gemessenen Frequenzen blieben ungeklärt bezüglich ihrer Zuordnung.

Aceton (Tabelle 5).

Expositionszeit 2 Stunden. Der Untergrund ist ein wenig stärker entwickelt als bei den vorhergehenden Substanzen. Die Primärlinien zwar stark verbreitert, die Schwärzung aber merklich geringer. Eine Linie bleibt ungeklärt, einige andere sind nur einmal vertreten. Unter diesen ist die (mit Ausnahme von Pentan) in allen Spektren wiederkehrende Linie bei 21234 besonders zu erwähnen. Wird sie *e* zugeschrieben, so ergibt sich eine Wellenzahl um 1700 für die zugehörige Ramanlinie. Eine solche von *k* erregte Linie würde den Wert von etwa

Tabelle 5.

Aceton CH_3COCH_3 , Pl. 22.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24466	3	<i>q</i> — 2922	23484	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> — 1221	21726	2 br.	<i>e</i> — 1212
24430	3	<i>p</i> — 2923	23279	00 br.	<i>k</i> — 1426	21603	1 br.	<i>i</i> — 2913
24375	2	<i>o</i> — 2917	22556	00	<i>e</i> — 382	21413	1 br.	<i>h</i> — 2922
24285	00 br.	?	22415	$1\frac{1}{2}$	<i>e</i> — 523	21234	2	<i>e</i> — 1704
23921	3	<i>k</i> — 784	22155	3	<i>e</i> — 783	20018	2	<i>e</i> — 2920
23722	$1\frac{1}{2}$	<i>i</i> — 794	21870	00	<i>e</i> — 1068			
23635	00	<i>k</i> — 1070	21789	3	<i>k</i> — 2916			
Ergebnis ν_1	(382) (00); (523) ($1\frac{1}{2}$); 783 (3); 1069 (00); 1216 (2 br.); (1426) (00 br.); (1704) (2); 2920 (3).							

23000 haben und würde daher zwischen die starken Hg-Linien g und f zu liegen kommen und nicht bemerkbar sein. Das Nichterscheinen dieser Linie ist also mindestens kein Widerspruch mit der getroffenen Zuordnung. Dagegen ist in anderen Fällen nicht immer der Grund einzusehen, warum irgendeine Linie wohl als Trabant der einen, nicht aber der anderen Primärlinie erscheint; es sind daher die Zuordnungen in solchen Fällen nur mit Vorsicht aufzunehmen.

Pentan (Tabelle 6).

Die Hoffnung, wegen des verhältnismäßig einfachen Baues dieser Substanz ein einfaches und leicht deutbares Spektrum zu erhalten, hat sich nicht erfüllt; vielleicht trägt die Anwesenheit von Homologen und Isomeren daran die Schuld. Die Platte zeigt merklichen Untergrund und kräftig verbreiterte Primärlinien. Die Mehrzahl der Ramanlinien ist nur schwach und daher im Blaugrünen, wo Untergrund und Plattenunempfindlichkeit zusammenwirken, nicht zu erkennen; es ist daher eine größere Zahl von Linien bezüglich der Zuordnung offen gelassen worden, zumal es uns für die späteren Zwecke hauptsächlich auf die Lage der starken Linien ankam. Die Ramanfrequenzen $\nu' = 1450, 2862$ und 2923 sind auf dieser Platte in einer Stärke vertreten, wie sonst auf keiner anderen, obwohl die Expositionszeit ebenso wie bei den Hauptversuchen $2\frac{1}{2}$ Stunden betrug.

Tabelle 6.

Pentan C_5H_{12} , Pl. 46.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24484	3	$p - 2869$	23563	$1\frac{1}{2}$		21984	1	
24458	3	$q - 2930$	23529	$1\frac{1}{2}$		21910	$1\frac{1}{2}$	$e - 1028$
24426	4	$p - 2927[o]$	23462	$1\frac{1}{2}$		21850	6	$k - 2855$
24397	2	?	23360	$1\frac{1}{2}$		21795	5 s. br.	$k - 2910$
24246	00	$k - 459$	23250	4	$k - 1455$	21658	3	$i - 2858$
23949	1	$k - 756$	22535	1	?	21588	2	$i - 2928$
23918	1	$k - 787$	22483	1	$e - 455$	21494	4	$e - 1444$
23874	$1\frac{1}{2}$?	22181	2	$e - 757$	20070	3	$e - 2868[Hg]$
23791		$k - 914$	22148	1	$e - 790$	20016	3 s. br.	$e - 2922$
23671		$k - 1034$	22031	1	$e - 907$			
Ergebnis ν'	457 (1); 756 (2); 788 (1); 911 (1); 1031 ($1\frac{1}{2}$), 1450 (4); 2862 (6); 2923 (4 s. br.).							

Die Hauptversuche.

Ameisensäure (Tabelle 7).

Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Bei der ersten mit der frisch bezogenen Substanz hergestellten Aufnahme bildete sich ein sehr starker Untergrund aus, der das Erkennen der Linien außerordentlich erschwerte. Durch zweimaliges Ausfrieren gelang es, den Untergrund

zwar nicht zum Verschwinden zu bringen, aber doch merklich in der Intensität herabzusetzen. Offenbar ist Wassergehalt das Störende. An der Lage, Zahl und relativen Intensität der Linien wurde dadurch, soweit erkennbar, nichts geändert. Auch die Verbreiterung der Primärlinien nach rot scheint ungeändert zu bleiben. Das Ramanpektrum ist linienarm, fast alle Linien sind verwaschen. An der Stelle 24480—24420, an der sonst zwei oder drei deutlich getrennte Linien zu erkennen sind, ist nur mehr eine sehr breite zu vermerken.

Tabelle 7.

Ameisensäure HCOOH, Pl. 39 und 45.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24427	3 s. br.	<i>q</i> —2961 [<i>p</i>]	23308	2	<i>k</i> —1397	21556	2 br.	<i>e</i> —1382
24038	1/2 br.	<i>k</i> —667	22267	1 br.	<i>e</i> —671	21292	1 s. br.	<i>e</i> —1646
23650	00	<i>k</i> —1055	21903	0 br.	<i>e</i> —1035	19993	1 br.	<i>e</i> —2945
23495	0 s. br.	<i>k</i> —1210	21757	3 br.	<i>k</i> —2948			
Ergebnis ν_1	669 (1 br.); 1045 (00); (1210) (0 s. br.); 1390 (2 br.); (1946) (1 s. br.); 2947 (3 br.).							

Essigsäure (Tabelle 8).

Bezüglich des Untergrundes gilt das gleiche wie im vorhergehenden Fall; nach mehrfachem Umfrieren ging der Untergrund stark zurück, ohne daß am Ramanbefund, abgesehen von der besseren Erkennbarkeit der Linien, etwas geändert worden wäre. Expositionszeit 2 1/2 Stunden. Vier Linien, von denen allerdings drei äußerst schwach und vielleicht nicht reell sind, konnten nicht zugeordnet werden. Bemerkenswert ist das starke Hervortreten der

Tabelle 8.

Essigsäure CH₃COOH, Pl. 20 und 40.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24448	3	<i>q</i> —2940	23634	00	<i>i</i> —882	21700	0	
24408	2	<i>p</i> —2945	32270	0	<i>k</i> —1435	21590	1/2	<i>i</i> —2926
24216	00 br.	<i>k</i> —444[<i>Hg</i>]	22568	00	?	21524	1/2	<i>e</i> —1414
24185	00	?	22503	0	<i>e</i> —435	21282	1 br.	<i>e</i> —1656
24150	1/2	<i>m</i> —1442	22322	0	<i>e</i> —616	20964	00 br.	?
24086	1	<i>k</i> —619 [<i>i</i>]	22049	4	<i>e</i> —889	20003	0	<i>e</i> —2935
23814	3	<i>k</i> —891	21776	5	<i>k</i> —2929			
Ergebnis ν_1	440 (0); 618 (1); 890 (4); 1430 (1/2); (1656) (1 br.); 2935 (4).							

Tabelle 12.
Essigsäures Methyl $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, Pl. 44.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24446	4	<i>q</i> —1942	23259	1 br.	<i>k</i> —1446	21774	3	<i>c</i> —2931
24406	2	<i>p</i> —2947	22639	00	<i>m</i> —2953	21689	1/2	<i>i</i> —2827
24355	0	<i>o</i> —2937	22508	1/2	<i>e</i> —430	21585	1/2	<i>i</i> —2931
24269	0 br.	<i>k</i> —436	22302	2	<i>e</i> —636	21497	1/2 br.	<i>e</i> —1441
24069	2	<i>k</i> —640	22093	2	<i>e</i> —845	21206	1	<i>e</i> —1732
23862	3	<i>k</i> —843	22009	00	?	19995	1 br.	<i>e</i> —2943
23671	1	<i>i</i> —845	21860	1/2 br.	<i>k</i> —2845	19901	1/2	<i>d</i> —435[Hg]
Ergebnis ν'	434 (1/2); 638 (2); 845 (3); 1443 (1 br.); 1732 (1); 2840 (1/2 br.); 2939 (3 br.).							

Essigsäures Äthyl (Tabelle 13).

Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden; die Platte ist merklich klarer als die aller anderen Ester. Die gestreuten Primärlinien sind trotzdem sehr stark verbreitert und überexponiert. Die Ramanlinien bei $\nu' = 381, 637, 852$ sind sehr intensiv vertreten.

Tabelle 13.
Essigsäures Äthyl $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Pl. 16.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24451	3	<i>q</i> —2937	23254	3 br.	<i>k</i> —1451	21851	2	<i>e</i> —1087
24412	3	<i>p</i> —2943	22558	4	<i>c</i> —380	21744	5	<i>k</i> —2921
24070	1	<i>k</i> —635	22300	4	<i>e</i> —638	21745	3	<i>k</i> —2960
23855	1	<i>k</i> —850	22146	1/2	<i>l</i> —2952 [<i>f</i>]	21599	3	<i>i</i> —2917 [<i>g</i>]
23774	0 br.	<i>k</i> —931	22085	3	<i>c</i> —853 [<i>g, l</i>]	21504	3	<i>e</i> —1434
23703	0 br.	<i>k</i> —1002 [<i>h</i>]	21992	0 br.	<i>c</i> —946 [<i>f</i>]	21214	2	<i>e</i> —1724
23654	1/2	<i>k</i> —1051 [<i>i, l</i>]	21928	0 br.	<i>e</i> —1010	19998	3 br.	<i>e</i> —2940
23592	1/2	<i>k</i> —1113	21900	0 br.	<i>e</i> —1038	19954	1	<i>d</i> —382
Ergebnis ν'	381 (4); 637 (4); 852 (3); 938 (0 br.); 1005 (0 br.); 1044 (0 br.); 1100 (2); 1442 (3 br.); (1724) (2); 2921 (5); 2960 (3).							

Essigsäures Amyl (Tabelle 14).

Expositionszeit $2\frac{1}{4}$ Stunden. Untergrund mittelstark, Linienverbreiterung wie in den anderen Fällen. Eine Zuordnung bleibt fraglich.

Die Hg-Linie bei 20061 tritt hier viel stärker hervor als die benachbarte Hg-Linie 19890, die im Quecksilberspektrum die intensivere ist; daraus wurde das Recht abgeleitet, ihr eine Ramanlinie zuzuordnen. Die bei etwa 400 gelegene Ramanlinie, die in

Tabelle 14.
Essigsäures Amyl $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, Pl. 34.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1		Zuordnung		<i>I</i>	Zuordnung
24453	3	<i>q</i> —2935	23250	2 br.	<i>k</i> —1455	21602	00	<i>i</i> —2914
24423	3	<i>p</i> —2931 [<i>o</i>]	22307	1/2 br.	<i>e</i> —631	21484	2 br.	<i>e</i> —1454
24071	1/2	<i>k</i> —634	22177	0	<i>e</i> —761	21216	1	<i>e</i> —1722
23940	0	<i>k</i> —765	22125	0	<i>e</i> —813	20061	3	<i>e</i> —2817 [<i>Hg</i>]
23886	1/2	<i>k</i> —819	21980	0	<i>e</i> —958	19997	3	<i>e</i> —2941
23804	1/2	?	21840	3	<i>k</i> —2865 [<i>e</i>]			
23754	0	<i>k</i> —951	21776	3	<i>k</i> —2929 [<i>e</i>]			
23582	0	<i>k</i> —1123 [<i>i</i>]	21650	00	<i>i</i> —2866			
Ergebnis ν_1	632 (1/2); 763 (0); 816 (1/2); 954 (1/2); (1123) (0); (1169) (0); 1454 (2 br.); (1722) (1/2); 2870 (3); 2934 (3).							

den beiden anderen Essigestern auftritt, fehlt hier. Dagegen ist der Trabant der Linie 2940 gleichfalls nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

Propionsäures Äthyl (Tabelle 15).

Expositionszeit 2 1/2 Stunden. Starker Untergrund, kräftige und lichtstarke Verbreiterung der Primärlinien.

Tabelle 15.
Propionsäures Äthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$, Pl. 41.

	<i>I</i>	Zuordnung		<i>I</i>	Zuordnung		<i>I</i>	Zuordnung
24453	2 br.	<i>q</i> —2935	23613	0	<i>k</i> —1092	22951	0 br.	<i>e</i> —987
24412	3 br.	<i>p</i> —2941 [<i>q</i>]	23252	1 br.	<i>k</i> —1453	21770	4 s. br.	<i>k</i> —2935
24313	00	<i>o</i> —2979	22571	2	<i>e</i> —367	21730	4	<i>k</i> —2975
23924	00	<i>k</i> —731	22327	0	<i>e</i> —611	21492	2 br.	<i>e</i> —144 ^f
23848	1/2	<i>k</i> —857	22165	00	<i>e</i> —773	21219	1	<i>e</i> —1719
23714	0	<i>k</i> —991	22084	2	<i>e</i> —854	20003	1 br.	<i>e</i> —2935
Ergebnis ν_1	(367) (2); (611) (0); 778 (00); 855 (2); 989 (0 br.); (1092) (0); 1450 (2 br.); (1719) (1); 2936 (3 br.); 2977 (3).							

Die Ähnlichkeit des Ramanspektrums mit dem des essigsäuren Äthyl ist unverkennbar; die kleinen Frequenzen erscheinen ein wenig nach noch kleineren Werten verschoben. Gegenüber der Propionsäure selbst ist diese Verschiebung merklich größer, während das übrige Spektrum fast identisch ist.

Buttersaures Äthyl (Tabelle 16).

Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Etwas schwächerer Untergrund bei gleichartiger Verbreiterung der Primärlinien. Zwei Linien bleiben ungeklärt. Die Linie $\nu'_1 = k - 385 = 24320$ wird von der Hg h -Linie verdeckt; dagegen fehlt die Linie $k - 604$ ohne ersichtlichen

Tabelle 16.

Buttersaures Äthyl $C_3H_7COOC_2H_5$, Pl. 42.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung		<i>I</i>	Zuordnung
24453	3	<i>q</i> —2935	23428	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> —1277	21777	4 br.	<i>k</i> —2928
24418	3	<i>p</i> —2935	23253	2 br.	<i>k</i> —1452	21649	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —2867[<i>e</i>]
24379	00	<i>k</i> —326	22617	1	<i>e</i> —321	21593	1	<i>i</i> —2923
23926	00	?	22553	0	<i>e</i> —385	21496	3	<i>e</i> —1442
23839	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> —866	22334	0 br.	<i>e</i> —604	21210	1	<i>e</i> —1728
23667	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1038 [<i>I</i>]	22062	1 s. br.	<i>e</i> —876	20063	2	<i>e</i> —2875 [Hg]
23599	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1106	21908	1 br.	<i>e</i> —1030	20010	2 s. br.	<i>e</i> —2928
23522	00	?	21836	3	<i>k</i> —2869[<i>e</i>]			
Ergebnis ν'	323 (1); (385) (0); (604) (0 br.); 871 (1 s. br.); 1034 (1 br.); (1106) ($\frac{1}{2}$); (1277) ($\frac{1}{2}$ s. br.); 1447 (3); (1728) (1); 2868 (3); 2932 (3 s. br.).							

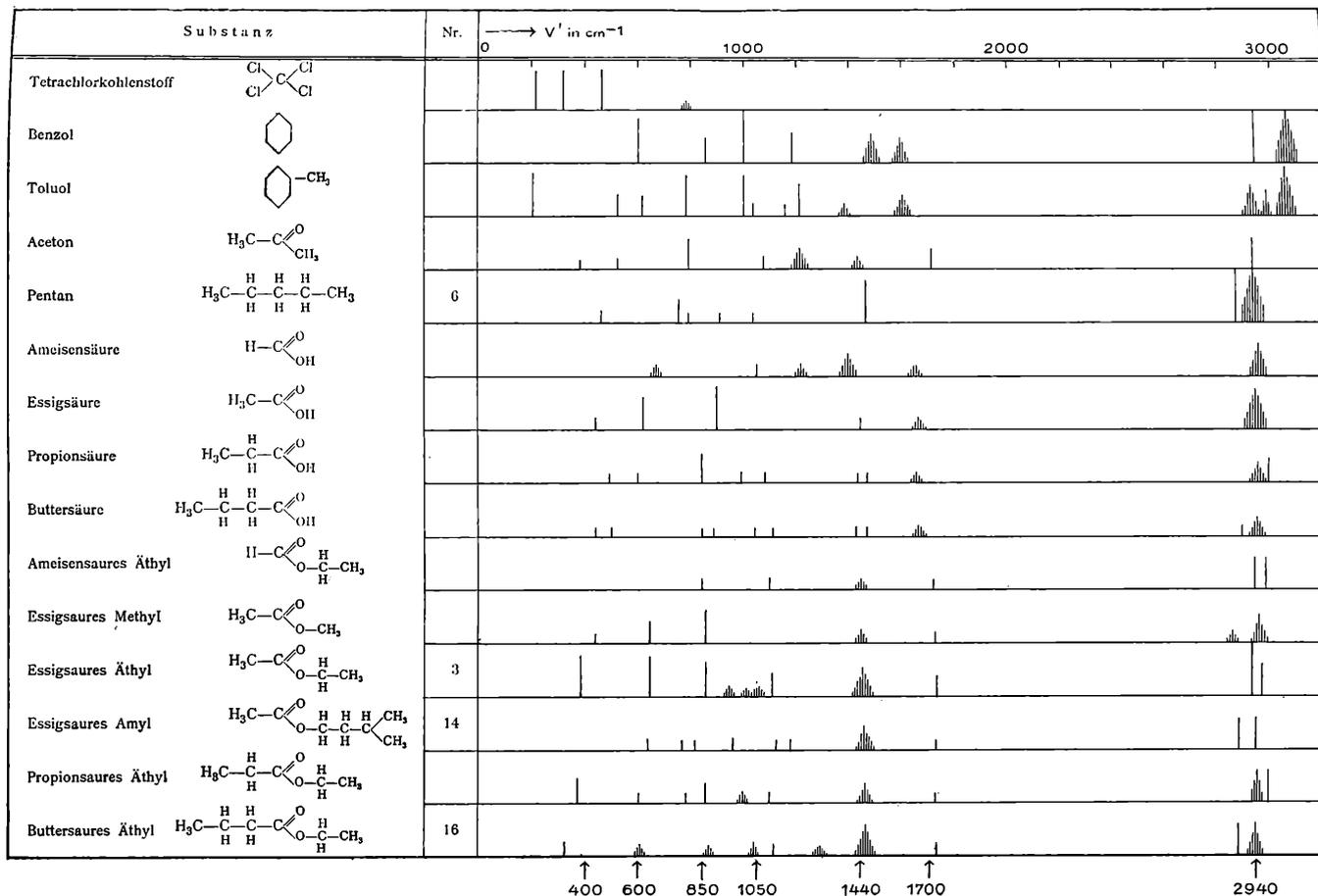
Grund. So wie beim Übergang von Propion- zu Buttersäure einerseits die Linie bei 440 gespalten, andererseits der Trabant von 2940 von der größeren nach der kleineren Frequenz rückt, so ist dies auch hier der Fall. An Stelle der übrigen gespaltenen Linien treten hier stark verbreiterte Linien auf.

Diskussion der Ergebnisse.

Die teilweise Übereinstimmung der nach der Ramanmethode erhaltenen Ultrarotfrequenzen mit den nach direkten Messungen gewonnenen zeigt sich auch an unseren Resultaten; so gibt z. B. W. Weniger¹ im Bereich von 3 bis $13\cdot8 \mu$ die folgenden Frequenzen an (die hier gefundenen Werte der Tabelle 13 sind in Klammern beige setzt): 2900 (2960, 2921), 2335, 2250, 1870, 1710 (1724), 1516 (1442), 1370, 1235, 1124 (1100), 1032 (1044), 996 (1005), 953, 930 (938), 905, 848 (852), 819, 786, 774. Nach V. Henri² und Tabelle 5 sind die Zahlen für Aceton: 3066 (2920), 2033, 1753 (1704), 1350 (1426), 1217 (1216), 1089 (1069), 916, 790 (783), 756. Jedoch ist es, wie bereits Pringsheim und Rosen (l. c.) bemerkten, nicht ersichtlich, warum manche im direkten Absorptionsversuch kräftig auftretende Banden sich im Ramanspektrum nicht bemerkbar machen.

¹ W. Weniger, Phys. Rev. 31, 388, 1910.

² V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919.



400 600 850 1050 1440 1700

2940

Die Resultate der in den Tabellen 2 bis 16 wiedergegebenen Beobachtungen sind graphisch in Fig. 2 zusammengefaßt. Zu jeder der gemessenen Substanzen, deren Name, Strukturformel und Tabellenummer am Zeilenbeginn stehen, ist die Lage der gefundenen Ramanlinien entlang der Skala der Wellenzahlen ν' eingetragen. Die Höhe der Linien ist ein ungefähres Maß ihrer subjektiv aus der Linienschwärzung geschätzten Intensität, wobei aus Darstellungsgründen Intensitäten unter 1 einerseits, ober 5 andererseits nicht mehr unterschieden sind.

Werden im Innern eines Moleküles 2 Atome oder Atomgruppen durch irgendetwelche Kräfte in eine gegenseitige Ruhelage gezwungen, so können sie um diese Ruhelage Schwingungen ausführen. Ist die rücktreibende Kraft der Elongation ξ proportional, also $f \cdot \xi$, dann tritt eine harmonische Schwingung der Grundfrequenz

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

auf, worin μ , die sogenannte »reduzierte Masse«, aus den Massen m_1 und m_2 der gegeneinander schwingenden Systeme nach

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

zu rechnen ist. Ist die rücktreibende Kraft nicht einfach proportional mit ξ , so treten unharmonische Schwingungen auf, wobei obiger Ausdruck für die mechanische Schwingungsfrequenz nur für unendlich kleine Amplituden gilt. Die Energie eines solchen Oszillators im n -ten Quantenzustand ist gegeben durch

$$W_n = n h \omega_0 (1 - \beta n + \dots)$$

worin β eine Korrekptionsgröße ist, die die Abweichung von der einfachen Schwingung berücksichtigt und von der Art der Atombindung abhängen wird. Für $\beta = 0$, nur dieser Fall soll für die folgende Näherungsüberlegung verwendet werden, schreitet die Oszillationsenergie um ganzzahlige Vielfache von $h \omega_0$ vor.

Die vom Molekül dem einfallenden Lichtquant $h \nu_0$ entzogene Energie $h \nu$ soll nach dem in der Einleitung Gesagten auf die Anregung solcher Kernschwingungen verwendet werden. Dann ist, wenn man von antistokes'schen Linien absieht,

$$h \nu = h \omega_0 (n+m) - h \omega_0 n = h m \omega_0, \quad (2)$$

wenn das System von dem n -ten in den $(m+n)$ -ten Quantenzustand gehoben wird. Die Wellenzahlen ν' der Ramanlinien wären also durch

$$\nu' = \frac{m}{c} \cdot \omega_0$$

(c = Lichtgeschwindigkeit) den mechanischen Grundfrequenzen proportional, wobei m eine ganze Zahl ist, deren kleinster Wert 1 ist und im Falle von Flüssigkeiten wohl hauptsächlich in Betracht kommen dürfte.

Denkt man sich also die Atome etwa durch Federn verbunden, so würden deren rücktreibende Kräfte $f \cdot \xi$ den Bindungskräften entsprechen, denen entgegen man z. B. bei einer Dissoziation des Moleküles die Trennungsarbeit zu verrichten hat. Nach diesen einfachen — und sehr wahrscheinlich zu einfachen — Vorstellungen würde die Lage der Ramanlinien bei richtiger Zuordnung zu den entsprechenden, im zugehörigen Molekül vorhandenen Bindungen ein anschauliches Maß für die Bindungskräfte und ein übersichtliches Bild über deren Veränderungen, bei Änderungen des Gesamtsystemes abgeben. Der erste Blick auf die Fig. 2 läßt auch schon Regelmäßigkeiten entdecken und es scheint zunächst leicht und vielversprechend, diese Deutung zu versuchen.

Solche Zuordnungen von Ramanfrequenzen zu bestimmten Bindungstypen wurden auch schon von anderer Seite vorgenommen. Im Bereiche organischer Substanzen haben z. B. Pringsheim und Rosen (l. c.) die Liniengruppe $\nu' \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ der C-H-Bindung zugeschrieben; in der Tat führt, wie kürzlich z. B. wieder J. W. Ellis¹ zeigte, diese Frequenz auch zu einem Wert der Bildungsenergie, der mit thermochemischen Erfahrungen in ungefährer Übereinstimmung steht. Ferner haben S. Venkateswaran und A. Karl² aus ihren Versuchen an Alkoholen geschlossen, daß die Linie mit $\nu' \approx 1430$ »durch die O-H-Gruppe verursacht sei, weil sie in allen Alkoholen und Säuren erscheint«.

Unser etwas umfangreicheres Material zeigt, daß sich derartige Zuordnungen im allgemeinen nicht widerspruchsfrei vornehmen lassen. Unverbindlich für die spätere Stellungnahme, zu der wir nach Abschluß der im Gange befindlichen Fortsetzung unserer Versuche gelangen werden, sei hierüber unter aller Reserve das folgende ausgeführt: Für eine erste Orientierung lassen sich an den untersuchten organischen Substanzen etwa sieben Hauptgruppen unterscheiden, die sich, sei es verschoben, sei es diffus oder doppelt, immer wieder einstellen. Sie seien im weiteren der Reihe nach besprochen:

Die Liniengruppe 2940 ist nach fremden und eigenen Versuchen nur vorhanden, wenn das Molekül eine C-H-Bindung enthält. Einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den neben 2940 häufig auftretenden Trabanten, die bald rechts, bald links von ihr liegen, haben wir nicht gefunden. Im Gegensatz zu andern Autoren finden wir aber auch bei Benzol (3) eine Doppellinie. Wird, wie dies im allgemeinen angenommen wird, 2940 (beziehungsweise 3050) der C-H-Bindung zugeschrieben, dann steht dieser Befund in einigem Widerspruch mit der üblichen Anschauung von der völligen Symmetrie des Benzols.

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

² S. Venkateswaran, A. Karl, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 1, 466, 1929.

Die Liniengruppe 1700 ist gut gekennzeichnet dadurch, daß sie in den Säuren diffus, in den Estern und in Aceton relativ scharf und in den letzteren Fällen deutlich verschoben erscheint von 1650 nach 1720; die Gleichartigkeit in der Wirkung der Veresterung verschiedener Säuren legt die Vermutung nahe, daß diese Linie mit der $C=O$ -Doppelbindung zusammenhängt. Dem entspricht ihr Auftreten bei Aceton (5). Ein Widerspruch jedoch ergibt sich, wenn man die bei Benzol (3), Toluol (4) sowie Xylol (Pringsheim und Rosen sowie Bleeker, l. c.) vorhandene Linie bei 1600 zur selben Gruppe zählt; ein Widerspruch ergibt sich ferner durch das Auftreten derselben Linie bei Allylalkohol (Venkateswaran, l. c.), es sei denn, daß die Doppelbindung $C=C$ äquivalent mit $C=O$ angenommen wird. Jedoch ist nach thermochemischen Daten die Spaltungsarbeit für $C=O$ merklich größer als für $C=C$; sie ist aber auch mehr als doppelt so groß wie für $C-H$, so daß die Lage der zugehörigen Ramanlinien bei kleineren Frequenzen als 2950 überhaupt unwahrscheinlich wird.

Die Liniengruppe 1440 wurde, wie bereits erwähnt, von anderer Seite der O-H-Bindung zugeschrieben. Allerdings tritt sie in allen Alkoholen auf; nach unseren Versuchen auch in allen Säuren (7—10). Da sie aber auch in den O-H-freien Estern (11—16) vorkommt und beim Übergang vom Methylester (12) zum Aceton (5) unverändert bleibt, in Pentan (6) an Schärfe und Stärke — soweit ein Intensitätsvergleich zulässig ist — noch gewinnt, so scheint uns diese Deutung abzulehnen zu sein, wengleich wir keine bessere an ihre Stelle setzen können. Am ehesten noch scheint es angängig, sie ebenso wie die Gruppe 2940, zu deren Frequenz sie im ungefähren Verhältnis 1 : 2 steht, der C-H-Bindung zuzuordnen; wobei allerdings die merklichen Verschiebungen von Benzol (2) zu Toluol (3) und von Ameisensäure (7) zu Essigsäure (8), die in 2940 kein Analogon haben, sowie ihr Fehlen bei den von Pringsheim-Rosen untersuchten H-hältigen Halogenderivaten aufklärungsbedürftig bleiben.

Die Liniengruppe 1050 ist in der aromatischen Reihe mit dem Wert 1000 bei Benzol (3), Toluol (4), Xylol (Bleeker, l. c.) und Monochlorbenzol (Pringsheim-Rosen) auffallend stark vertreten, fehlt aber bei Paraxylol (Pringsheim-Rosen). Mit Werten zwischen 1000 und 1100 kommt sie in der aliphatischen Reihe in den meisten Substanzen, abgesehen von Essigsäure (8) und deren Methylester vor. Der Übergang von Säure zu Ester macht sich dabei nicht deutlich bemerkbar; der Übergang von Säure zu Säure 7—10 und der von Ester zu Ester 12—14 bewirkt kleine, jedoch unübersichtliche Veränderungen.

Die Liniengruppe 840 tritt mit Werten von 760 bis 890 in fast allen Substanzen auf. Wegen des auffälligen Fehlens in Ameisensäure 7 könnte man an die Schwingung des Komplexes CH_3 (relative Masse 15) gegen den Molekülrest (Masse z. B. bei Essigsäure 45, bei Propionsäure 59, bei Buttersäure 73) denken. Bei gleicher

Bindungskraft (Gleichheit von f) müßten sich nach Gleichung 2 die Frequenzen für $H-C$ und z. B. $H_3C-COOH$ verkehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den »reduzierten Massen« μ . Schwingt $C-H$ mit der Frequenz 2950, dann würden $H_3C-COOH$ (Essigsäure) die Frequenz 870, $H_3C-C_2OOH_3$ (Propionsäure) 840, $H_3C-C_3OOH_5$ (Buttersäure) 830 erwarten lassen. Dies ist in der Tat die Größenordnung und der Gang der Frequenz in den untereinander vergleichbaren Fällen 8, 9, 10, wo die Frequenzwerte 890 bis 840 auftreten. Für die Verschiebung der Linienlage bei andern Substanzen könnte man dann Veränderungen der Bindungskraft f verantwortlich machen. Einen Widerspruch bildet jedoch die Existenz dieser Linie beim Benzol.

Über die Liniengruppen 600 und 400 sei nur bemerkt, daß sie ebenfalls in Ameisensäure (7) sowie in ihrem Ester (11) fehlen und daß sie, wie man insbesondere an Toluol (4), Aceton (5), Essigsäure (8), Propionsäure (9) und an den Estern 12, 13, 15, 16 erkennt, mit der Gruppe 840 irgendwie gekoppelt zu sein scheinen. Für einen Teil der Erscheinung kann vielleicht die Schwingung des Komplexes C_2H_5 zur Erklärung herangezogen werden.

Hält man die augenscheinlich vorhandenen Regelmäßigkeiten der Fig. 2 dem eben durchgeführten Deutungsversuch gegenüber, so wird man wenig befriedigt sein und vielleicht überhaupt daran zweifeln, ob der beschrittene Weg der richtige ist. Wir selbst sind von der Zulässigkeit dieser Interpretationsart noch nicht überzeugt und der Meinung, daß nur ein nach Breite und Tiefe ausgedehntes Erfahrungsmaterial erfolgsversprechende und hinreichend gesicherte Deutungsversuche erhoffen läßt. Wir sind daher im Begriffe, den Gegenstand weiter zu verfolgen und werden über die Ergebnisse fortlaufend berichten.

Die Mittel zur Beschaffung der hier benötigten Chemikalien verdanken wir einer privaten Spende des Herrn Dr. J. Stonborough in Wien; wir sprechen ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aus.

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. I. Das Ramanspektrum organischer Substanzen \(Fettsäuren und ihre Ester\) 41-61](#)