

Studien zum Ramaneffekt

II. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzolderivate)

Von

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch

Korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Wir berichten im folgenden über die Fortsetzung unserer, die Ramanspektren organischer Substanzen betreffenden Versuche, die sich diesmal vorwiegend auf Mono- und Biderivate des Benzols bezogen. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche, wie sie in der ersten Mitteilung¹ beschrieben wurde; an kleinen Abänderungen sei erwähnt, daß erstens mit etwas engerem Spektroskopspalt gearbeitet und an Stelle des früher verwendeten Flüssigkeitsgefäßes mit angeblasenen Stirnflächen nun ein Glasrohr benutzt wurde, dem von der Firma Hennige (Freiburg) ebene Glasplatten mit Email bei 850° als Stirnflächen aufgekittet worden waren. Die axiale Durchsicht durch das Rohr war nun völlig schlierenfrei. Die Expositionszeit mußte in einigen Fällen verlängert werden, da sich bei der Belichtung Trübungen und Verfärbungen einstellten.

Die im weiteren gegebenen Zahlentabellen sind gleichartig angelegt wie die in der ersten Mitteilung und schließen in der fortlaufenden Numerierung an diese an; es bedeuten also wieder: ν'_1 die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der auf dem Spektrogramm gefundenen Linien, I ihre ungefähre relative Schwärzungsdichte; nach Zuordnung zu einer der erregenden Quecksilberlinien (ν'_0), die (vergleiche Tab. 1) zur Abkürzung mit den Buchstaben a bis q bezeichnet wurden, ergibt $\nu'_0 \mp \nu'_1$ die in Wellenzahlen gemessene Ramanfrequenz ν' ; die so gefundenen Werte derselben sind jeweils am Schlusse der Tabellen zusammengestellt. Das Zahlenmaterial wird deshalb ausführlich mitgeteilt, weil die Zuordnung nicht immer eindeutig ist; bei den Monoderivaten ergab sich insofern eine kleine Erleichterung, als das tabellarische Nebeneinanderstellen der Ausgangswerte ν'_1 den vergleichenden Überblick gestattet und dadurch eine gewisse Einheitlichkeit im Zuordnungsvorgang gewährleistet. Die Intensitätsschätzungen sind nur mit großer Vorsicht

¹ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, diese Berichte, 138, 41, 1929.

erneuert; das braungefärbte Jodbenzol wurde jedesmal zur Jodabscheidung mit Quecksilber geschüttelt und unter vermindertem Druck destilliert, wodurch eine fast völlige Entfärbung erzielt wurde. Trotz dieses Vorganges war die Platte unterexponiert, insbesondere natürlich im blauviolettten Teil. Immerhin konnte die Zuordnung ohne besondere Schwierigkeiten durchgeführt werden.

Tabelle 19.
Monojodbenzol C_6H_5J . Platte 88.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24440	00	<i>k</i> -265	22780	2	<i>e</i> -158	21572	00 br.	<i>e</i> -1366
24250	00	<i>k</i> -455	22677	3	<i>e</i> -261	21475	00 br.	<i>i</i> -3041
24078	00	<i>k</i> -627	22453	00	<i>e</i> -485	21376	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -1562
23705	0	<i>k</i> -1000	22337	00	<i>e</i> -601	18150	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -158
23526	00	<i>k</i> -1179 [<i>f</i>]	22291	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -647	18042	$\frac{2}{2}$	<i>c</i> -266
23206	0	<i>e</i> +268	21943	3	<i>e</i> -995	17863	00	<i>c</i> -445
23131	00	<i>k</i> -1574	21781	00	<i>e</i> -1157	17704	00	<i>c</i> -604
23097	0	<i>e</i> +159	21651	2 br.	<i>k</i> -3054			

158 (2); 265 (3); 462 (00); 602 (00); 637 ($\frac{1}{2}$); 998 (3); 1168 (00); (1366) (00 br.); 1568 ($\frac{1}{2}$); 3048 (2 br.).

Phenol (Tabelle 20), (Bezeichnung »Kahlbaum« D. A. V. 6).

Die einmal fraktionierte Substanz wurde wegen Anzeichen von Gelbfärbung während der Exposition einmal erneuert. $2\frac{3}{4}$ Stunden

Tabelle 20.
Phenol C_6H_5OH . Platte 91.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24464	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -241	23513	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -1003	21830	0	<i>f</i> -1165
24335	6	Hg[= <i>g</i> -3053]	23451	1 br.	[<i>e</i> +513]?	21780	3	<i>e</i> -1158
24295	1 br.	<i>p</i> -3058	23109	2	<i>k</i> -1596	21650	6 br.	<i>k</i> -3055
24235	1 br.	<i>o</i> -3058	22703	3	<i>e</i> -235	21463	1 br.	<i>i</i> -3053
24180	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -525	22526	0	?	21345	3	<i>e</i> -1593
24092	1	<i>k</i> -613	22417	2	<i>e</i> -521	19886	2 br.	<i>c</i> -3052 [Hg]
23948	0	<i>k</i> -757	22329	2	<i>e</i> -609	18081	1	<i>c</i> -227
23900	3 br.	<i>k</i> -805 [<i>f</i>]	22225	0	<i>g</i> -814	17791	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -517
23702	4	<i>k</i> -1003	22192	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -746 [<i>f</i>]	17706	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -602
23680	2	<i>k</i> -1025	22131	5	<i>e</i> -807	17571	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -737
23633	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> -1072	21945	5	<i>e</i> -993	17506	1	<i>c</i> -802
23535	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1170	21927	3	<i>e</i> -1011			

234 (2); 521 (2); 608 (2); 747 ($\frac{1}{2}$); 807 (3 br.); 1000 (5); 1018 (3); (1072) ($\frac{1}{2}$ br.); 1164 (3); 1594 (3); 3055 (5 br.).

Expositionszeit, Temperatur 50°. Zwei Linien der Tabelle bleiben ungeklärt; die eine von ihnen ließe sich zwar als antistokesche Linie $e+513$ auffassen, jedoch steht dies erstens im Widerspruch mit unserer übrigen bisherigen Erfahrung, wonach nur bei Halogenderivaten blauverschobene Linien auftreten, und steht auch im Widerspruch damit, daß zwar die hohe Frequenz 513, nicht aber die stärkere und niedrigere Frequenz 235 antistokisch auftreten würde.

Anisol (Tabelle 21), (Bezeichnung »Kahlbaum«).

Obwohl die Flüssigkeit einmal über Holzkohle destilliert worden war, erwies sie sich im starken Licht der Hg-Lampe als optisch nicht ganz leer. Sie gibt ein sehr linienreiches Spektrum und sehr intensive unverschobene Hg-Linien (Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden).

Tabelle 21.
Anisol $C_6H_5OCH_3$. Platte 89.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24516	10	Hg $i [= k-189]$	23491	00	$i-1025$	21920	2 br.	$e-1018$
24446	$1\frac{1}{2}$ br.	$q-2942 [k]$	23462	3	$k-1243$	21878	2	$e-1060$
24385	$1\frac{1}{2}$	$p-2968$	23411	1 br.	$k-1294$	21791	1	$e-1147$
24336	10	Hg $h [= 0-2957]$	23256	2	$k-1449$	21769	3 br.	$e-1169 = k-2936$
24323	2 br.	$q-3065$	23111	3	$k-1594$	21701	3 br.	$e-1237$
24289	2 br.	$p-3064 [k]$	23739	2 br.	$e-199$	21647	6 br.	$k-3058 = e-1291$
24228	2 br.	$o-3065$	22680	2 br.	$e-258$	21479	1 br.	$e-1459$
24188	00	$k-517$	22505	3 br.	$e-433$	21345	4	$e-1593$
24097	1	$k-608$	22399	$1\frac{1}{2}$	$e-539$	19880	2 br.	$e-3058 [Hg]$
23926	3	$k-779$	22335	2	$e-603$	17869	1	$c-439$
23705	5	$k-1000$	22164	4	$e-774$	17778	0	$c-530$
23678	2 br.	$k-1027$	22131	$1\frac{1}{2}$?	17696	0	$c-612$
23551	1	$k-1154$	22008	$1\frac{1}{2}$	$f-987$	17526	1	$c-782$
23526	3 br.	$k-1179 [i]$	21953	6	$e-985$			

(194) (2); 258 (2); 436 (3 br.); 529 ($1\frac{1}{2}$); 607 (2); 778 (4); 991 (5); 1023 (2 br.); (1060) (2); 1150 (1); 1174 (3 br.); 1240 (3 br.); (1294) (1 br.); 1454 (1 br.); 1594 (4); 2949 (3 br.); 3062 (5 br.).

Benzaldehyd (Tabelle 22), (Bezeichnung »Kahlbaum«).

Die Substanz wurde vor Gebrauch einmal fraktioniert und die Füllung während der zweieinhalbstündigen Expositionszeit einmal wegen Gelbverfärbung erneuert. Entsprechend diesem gelben Stich fehlen die verschobenen Linien im unterexponierten blauvioletteten Teil; trotzdem wies die Platte noch über 30 Linien auf. Eine Linie konnte nicht zugeordnet werden, die Zuordnung einer zweiten ($\nu' = 642$) erscheint fraglich. Die niederste der gefundenen Ramanfrequenzen ist eine außergewöhnlich breite, bandartige Linie. Die Linie bei $\nu'_1 = 21783$ ist gegenüber der korrespondierenden Linie

$\nu_1 = 23538$ merklich verbreitert; daraus schließen wir, daß hier die scharfe von Hg-*e* erregte Ramanlinie $\nu' = 1159$ überlagert ist von der unscharfen von Hg-*k* erregten Ramanlinie $\nu' = 2922$. Daß letztere nicht auch im blauen, beziehungsweise grünen Teil des Spektrums erscheint, schieben wir einerseits auf die gelbliche Farbe der Flüssigkeit, anderseits auf die Grün-Unempfindlichkeit der Platte.

Tabelle 22.

Benzaldehyd C_6H_5COH . Platte 80.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23700	2	<i>k</i> -1005	22296	1	<i>e</i> -642 ?	21456	1 ₂	<i>i</i> -3060 [<i>g</i>]
23538	1	<i>k</i> -1167	22196	0	?	21405	1 ₂	<i>f</i> -1590
23499	1 $\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1206 [<i>l</i>]	22115	3	<i>e</i> -823	21345	7	<i>e</i> -1593 [<i>g</i>]
23309	0	<i>k</i> -1396 [<i>i</i>]	22005	0	<i>f</i> -990	21296	1 ₂	<i>f</i> -1699
23247	00	<i>k</i> -1458	21941	5	<i>e</i> -997	21244	7	<i>c</i> -1694
23107	4	<i>k</i> -1598	21839	0	<i>f</i> -1156 [<i>g</i>]	19882	1	<i>c</i> -3056 [Hg]
22729- -22683	} 2 br.	<i>e</i> -209 bis	21783	3 br.	<i>e</i> -1155 [<i>k</i>]	18089- -18002	} 1 ₂ br.	<i>c</i> -219 bis
		<i>e</i> -255	21742	4	<i>e</i> -1196			<i>c</i> -306
22501	3	<i>e</i> -437	21651	3 br.	<i>k</i> -3054	17869	1	<i>c</i> -439
22380	0	<i>f</i> -615	21558	1 $\frac{1}{2}$	<i>e</i> -1380 [<i>f</i>]	17699	1 ₂	<i>c</i> -609
22326	3	<i>e</i> -612	21491	0	<i>e</i> -1447	17482	1 ₂	<i>c</i> -826
Band von 214—280 (2); 438 (3); 612 (3); (642) (1); 824 (3); 1000 (5); 1159 (3); 1200 (4); 1388 (1 $\frac{1}{2}$); 1452 (0); 1594 (7); 1696 (7); (2922) (3 br.); 3057 (3 br.).								

Tabelle 23.

Acetophenon $C_6H_5COCH_3$. Platte 76.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24334	6	Hg [= <i>q</i> -3054]	23487	0	<i>i</i> -1029	21869	4	<i>c</i> -1069
24228	0	<i>o</i> -3065	23436	4	<i>k</i> -1269	21788	4 br.	<i>k</i> -2917 [<i>e</i>]
24091	2	<i>k</i> -614 [<i>l</i>]	23252	1 $\frac{1}{2}$	<i>i</i> -1264	21680	3	<i>c</i> -1258
23977	2	<i>k</i> -728	23213	1 $\frac{1}{5}$	<i>k</i> -1492	21641	4 br.	<i>k</i> -3064
23781	0	<i>i</i> -735	23105	7	<i>k</i> -1600	21520	0	<i>f</i> -1475
23755	1 $\frac{1}{2}$?	22582	1	?	21457	1 ₂	<i>i</i> -3059 [<i>e</i>]
23701	5	<i>k</i> -1004	22323	3	<i>e</i> -615	21345	5	<i>e</i> -1593
23675	2	<i>k</i> -1030	22273	0	<i>f</i> -722	21260	5	<i>c</i> -1678
23625	3	<i>k</i> -1080	22212	3	<i>e</i> -726	19998	1	<i>e</i> -2940
23545	1	<i>k</i> -1160	21941	5	<i>e</i> -997	19875	3 br.	<i>e</i> -3063
22517	1	<i>i</i> -999	21918	3	<i>c</i> -1020			
614 (3); 727 (3); 1000 (5); 1026 (3); 1075 (4); (1160) (1); 1264 (3); 1483 (1 $\frac{1}{2}$); 1596 (6); (1678) (5); 2928 (3 br.); 3064 (4 br.).								

Acetophenon (Tabelle 23), (Bezeichnung »Kahlbaum rein«).

Da die Substanz nicht destilliert wurde, zeigte sie Untergrund, jedoch nicht so störend, daß der Versuch hätte wiederholt werden müssen.

Anilin (Tabelle 24).

(Bezeichnung »Kahlbaum, für analytische Zwecke«.)

Wegen der starken Bräunung unter dem Einfluß der Belichtung gelang es erst nach mehrfachen Versuchen, eine wenigstens einigermaßen brauchbare Aufnahme zu erzielen. Bei der endgültigen Aufnahme wurde die Füllung alle 15 Minuten erneuert; die entnommene braungefärbte Flüssigkeit wurde durch Destillation entfärbt. Trotz dieses Vorgehens ist die ganze Platte unterexponiert und die Linien im violetten Teil fehlen ganz. Die Messung der manchmal sehr schwachen Linien auf der Platte wird durch indirekte Beleuchtung (die Linien erscheinen dann hell auf dunklem Untergrund) etwas erleichtert, ist aber unsicherer als gewöhnlich.

Tabelle 24.

Anilin $C_6H_5NH_2$. Platte 83.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24335	3	Hg $h [= k-370]$	22329	00	<i>e</i> -609	21341	2 br.	<i>e</i> -1597
23894	00	<i>k</i> -811	22247	00	<i>e</i> -691	19894	00	<i>e</i> -3044
23716	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -989	22197	00	<i>e</i> -741	18070	$\frac{1}{4}$	<i>c</i> -238
23685	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1020	22121	1 br.	<i>e</i> -817	17918	00	<i>c</i> -390
23106	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1599	21947	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -991	17792	00	<i>c</i> -516
22707	0	<i>e</i> -231	21925	1	<i>e</i> -1013	17618	2	Hg [<i>e</i> -690]
22559	00	<i>e</i> -379 [<i>m</i>]	21795	0 br.	<i>e</i> -1143	17576	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -732
22406	00	<i>e</i> -532	21662	2 br.	<i>k</i> -3043	17496	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -812
236 ($\frac{1}{2}$); 385 (0); 524 (00); (609) (00); (690) (00); 737 (0); 813 (1 br.); 990 (1); 1018 (1); (1143) (0 br.); 1598 (2 br.); 3044 (2 br.)								

Nitrobenzol (Tabelle 25), (Bezeichnung »Detag, destilliert, hell«).

Da Nitrobenzol schwach gelb gefärbt ist und diese Färbung auch durch neuerliche Vakuumdestillation nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte, so war von vornherein die Hoffnung auf einen guten Erfolg nicht sehr groß. In der Tat kamen auch nach $4\frac{1}{2}$ Stunden Exposition die Linien jenseits des blauen Hg-Triplets nicht heraus; dafür erwies sich aber die Platte im grüngelben Teil linienreicher, als erwartet worden war, so daß die Zuordnungsmöglichkeit doch einigermaßen gegeben war. Trotzdem sind viele verschobene Linien nur einmal vorhanden und könnten nur nach

Analogie zu den anderen Monoderivaten zugeordnet werden. Einmal mußte die Fällung wegen anscheinender Vertiefung der Gelbfärbung erneuert werden.

Tabelle 25.

Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Platte 87 und 90.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22754	00	<i>e</i> -184	21782	1	<i>e</i> -1156	19895	$1\frac{1}{2}$	<i>e</i> -3043
22517	00	<i>e</i> -421	21700	$1\frac{1}{2}$	<i>g</i> -1339	18125	3	<i>c</i> -183
22345	1	<i>e</i> -593	21657	1	<i>k</i> -3048 [<i>f</i>]	17913	$1\frac{1}{2}$	<i>c</i> -395
22269	0	<i>e</i> -669 ?	21593	7	<i>e</i> -1345	17777	$1\frac{1}{2}$	<i>c</i> -531
22153	$1\frac{1}{2}$	<i>e</i> -785	21529	0	<i>e</i> -1409	17694	1	<i>c</i> -614
22093	2	<i>e</i> -845	21470	00	<i>i</i> -3046	17508	$1\frac{1}{2}$	<i>c</i> -800
21941	3	<i>e</i> -997	21416	2	<i>e</i> -1522	17454	$1\frac{1}{2}$	<i>c</i> -854
21839	3 br.	<i>e</i> -1099	21355	4	<i>e</i> -1583	16969	2	<i>c</i> -1339
183 (3); 408 ($1\frac{1}{2}$); (531) ($1\frac{1}{2}$); 604 (1); 792 ($1\frac{1}{2}$); 850 (2); (997) (3); (1099) (3); (1156) (1); 1341 (7); (1409) (0); (1522) (2); (1583) (4); 3045 (1 br.).								

o-Dichlorbenzol (Tabelle 26), (Bezeichnung »Kahlbaum gereinigt«).

Beim ersten Versuch entstand in der über Holzkohle destillierten Flüssigkeit bei der Belichtung so starke Trübung, daß die

Tabelle 26.

o-Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$. Platte 64 und 84.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24552	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> -153	23480	$1\frac{1}{2}$	<i>i</i> -1036	22192	3	<i>e</i> -746
24405	00	<i>k</i> -300	23426	$1\frac{1}{2}$	<i>e</i> +488	22003	00	<i>g</i> -1036
24374	00	<i>k</i> -331	23269	0	<i>e</i> +331	21906	3	<i>e</i> -1032
24322	2 br.	<i>q</i> -3066 [<i>i</i>]	23230	0	<i>e</i> +292	21837	1	<i>e</i> -1101
24285	2 br.	<i>p</i> -3068 [<i>k</i>]	23173	3	Hg[= <i>e</i> +235]	21815	1	<i>e</i> -1123
24240	1 br.	<i>k</i> -465	23130	3	<i>k</i> -1575	21642	7 br.	<i>k</i> -3063
24224	2 br.	<i>o</i> -3069	23092	2	<i>e</i> +154	21565	$1\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> -1373
24085	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> -620	22788	4	<i>c</i> -150	21451	$1\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> -3065
24048	1	<i>k</i> -657 [<i>i</i>]	22741	2	<i>e</i> -197	21370	4	<i>e</i> -1568
23964	1	<i>k</i> -741	22700	2	<i>e</i> -238	19875	3 br.	<i>e</i> -3063
23663	3	<i>k</i> -1042	22643	0	<i>e</i> -295	18158	1	<i>c</i> -150
23633	$1\frac{1}{2}$?	22611	2	<i>e</i> -327	18070	$1\frac{1}{2}$	<i>c</i> -238
23597	1	<i>k</i> -1108	22517	2	<i>e</i> -421	17997	$1\frac{1}{2}$ br.	<i>c</i> -295
23575	1	<i>k</i> -1130	22466	3 br.	<i>e</i> -472			<i>c</i> -327
23547	$1\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1158	22315	$1\frac{1}{2}$	<i>e</i> -623	17837	$1\frac{1}{2}$	<i>c</i> -471
23534	$1\frac{1}{2}$?	22283	3	<i>e</i> -655			
152 (3); (196) (2); 238 (2); 295 (0); 329 (2); (421) (2); 474 (1 br.); 622 ($1\frac{1}{2}$); 656 (3); 744 (3); 1037 (3); 1105 (1); 1126 (1); 1158 ($1\frac{1}{2}$); (1373) ($1\frac{1}{2}$ br.); 1569 (3); 3066 (5 br.).								

Exposition nach $1\frac{1}{4}$ Stunden als aussichtslos abgebrochen wurde. Durch Stehen klärte sich die getrübe Flüssigkeit freiwillig und gab nach nochmaliger Destillation auch bei zweieinhalbstündiger Exposition nicht die Spur einer Trübung. Zwei von den 46 verschobenen Spektrallinien des Spektrogrammes konnten nicht zugeordnet werden.

***p*-Dichlorbenzol** (Tabelle 27), (Bezeichnung »Kahlbaum«).

Trotz vorhergehender Destillation stellte sich bei der Belichtung Trübung und Braunfärbung ein, so daß die Exposition nach 2 Stunden abgebrochen wurde; im blauvioletten Teil der Platte sind die Linien nur sehr schwach vertreten. Da *p*-Dichlorbenzol bei Zimmertemperatur fest ist, wurde die Aufnahme bei 65° gemacht, indem durch das das Versuchsgefäß umhüllende Mantelrohr entsprechend vorgewärmtes Wasser getrieben wurde.

Tabelle 27.

p-Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$. Platte 85.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24411	00	<i>k</i> -294	23413	00	<i>i</i> -1103	21839	3	<i>e</i> -1099
24380	00	<i>k</i> -325	23267	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +329	21779	0	<i>e</i> -1159
24325	$\frac{1}{2}$	<i>q</i> -3063	23232	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +294	21645	3 br.	<i>k</i> -3060
24289	0 br.	<i>p</i> -3064	23131	2	<i>k</i> -1574	21571	0 br.	<i>e</i> -1367
24230	0 br.	<i>o</i> -3063 [<i>i</i>]	22795	1	<i>e</i> -143	21456	0 br.	<i>i</i> -3060
24078	0	<i>k</i> -627	22642	1	<i>e</i> -296	21369	3 br.	<i>e</i> -1569
24017	00	<i>k</i> -688	22614	2	<i>e</i> -324	19882	1	<i>e</i> -3056 [Hg]
23965	1	<i>k</i> -740	22318	1	<i>e</i> -620	18012	1	<i>c</i> -296
23633	0 br.	<i>k</i> -1072	22255	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -683	17976	1	<i>c</i> -332
23598	2	<i>k</i> -1107	22200	3	<i>e</i> -738	17558	1	<i>c</i> -750
23551	0	<i>k</i> -1154	21870	1	<i>e</i> -1068			

(143) (1); 295 (1); 328 (2); 623 (1); 685 ($\frac{1}{2}$); 743 (3); 1070 (1); 1103 (3); 1156 (0); (1367) (0 br.); 1572 (3 br.); 3061 (3 br.).

***o*-Xylol** (Tabelle 28), (Bezeichnung »Kahlbaum«).

Die Vorbehandlung bestand in einmaliger Destillation über Natrium. Eine Linie bleibt ungeklärt.

***p*-Xylol** (Tabelle 29), (Bezeichnung »Kahlbaum«).

Die Substanz wurde gleichfalls vor der Belichtung einmal über Na destilliert. Eine sehr schwache Linie konnte nicht zugeordnet werden. P. Pringsheim und B. Rosen (l. c.) geben in einer Anmerkung folgende Ramanlinien für *p*-Xylol an:

$\nu = (179), 313, 458, (538), 823, 1192, (1369), (1447), (1611), 2915, 3050 \text{ cm}^{-1}$; maximale Intensität bei 823. Die Unterschiede gegen die Angaben der Tab. 29 sind nicht unwesentlich.

Tabelle 28.
o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$, Platte 54.

ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung
24473	2	<i>q</i> -2915	23479	3	<i>k</i> -1226	21722	3	<i>e</i> -1216
24444	2	<i>p</i> -2909 [<i>k</i>]	23320	2	<i>k</i> -1385 [<i>i</i>]	21665	4 br.	<i>k</i> -3040 [<i>g</i>]
24371	2	<i>o</i> -2922 [<i>l</i>]	23252	1	<i>k</i> -1453	21565	2 br.	<i>e</i> -1373 [<i>f</i>]
24343	2	<i>q</i> -3045	22759	4	<i>e</i> -179	21492	2	<i>e</i> -1446 [<i>i</i>]
24312	2	<i>p</i> -3041	22682	3	<i>e</i> -256 [<i>m</i>]	21344	3 br.	<i>e</i> -1594
24247	1/2	<i>o</i> -3046	22435	2	<i>e</i> -503	20023	1 br.	<i>e</i> -2915
24204	1/2	<i>k</i> -501 [<i>m</i>]	22360	3	<i>e</i> -578	19895	1	<i>e</i> -3043 [Hg]
24127	1	<i>k</i> -578	22257	00	<i>f</i> -738	18134	1	<i>c</i> -174
23974	3	<i>k</i> -731 [<i>m</i>]	22204	5	<i>e</i> -734	18059	1	<i>c</i> -249
23773	1/2	<i>i</i> -743	22137	00	?	17801	1/2	<i>c</i> -507
23715	1/2	<i>k</i> -990	21945	2 br.	<i>e</i> -993 [<i>f</i>]	17732	1/2	<i>c</i> -576
23649	2	<i>k</i> -1056 [<i>l</i>]	21891	3	<i>e</i> -1047 [<i>g</i>]	17581	1/2	<i>c</i> -727
23542	1/2	<i>k</i> -1163 [<i>l</i>]	21785	4 br.	<i>k</i> -2920 [<i>e, f</i>]			

177 (3); 252 (3); 504 (2); 577 (3); 736 (5); 992 (2 br.); 1052 (3); (1163) (1/2); 1221 (3); 1379 (2); 1450 (2); (1594) (3 br.); 2916 (4 br.); 3043 (4 br.)

Tabelle 29.
p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$, Platte 55.

ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1'	<i>I</i>	Zuordnung
24469	3	<i>q</i> -2919	23519	1	<i>k</i> -1186	21791	5	<i>k</i> -2914
24436	3	<i>p</i> -2917	23498	4	<i>k</i> -1207	21737	4	<i>e</i> -1201
24374	3 br.	<i>o</i> -2919	23393	1	<i>k</i> -1312	21689	2	<i>k</i> -3016
24335	8	Hg[<i>q</i> -3053]	23323	3	<i>k</i> -1382	21654	3	<i>k</i> -3051 [<i>g</i>]
24301	1	<i>p</i> -3052	23249	2	<i>k</i> -1456	21552	3	<i>e</i> -1386
24246	2 br.	<i>o</i> -3047 [<i>k</i>]	22627	3	<i>e</i> -311	21488	2 br.	<i>e</i> -1450
24204	00	<i>i</i> -312 [<i>l</i>]	22545	00	<i>f</i> -450 [<i>m</i>]	21320	3	<i>e</i> -1618
24156	0	<i>m</i> -1436 [<i>l</i>]	22481	3	<i>e</i> -457	20073	0	Hg[<i>e</i> -2865]
24064	1	<i>k</i> -641 [<i>i</i>]	22295	2	<i>e</i> -643	20023	1	<i>e</i> -2915 [<i>d</i>]
23898	1	<i>k</i> -807	22129	1	<i>e</i> -809	19904	1 br.	<i>e</i> -3034
23882	3	<i>k</i> -823 [<i>h, i</i>]	22113	6	<i>e</i> -825	17993	2	<i>c</i> -315
23765	1/2	<i>k</i> -940	21974	1	<i>e</i> -964	17845	2	<i>c</i> -463
23685	1/2	<i>k</i> -1020	21900	1 br.	<i>e</i> -1038	17654	1/2	<i>c</i> -654
23580	00	?	21843	2	<i>k</i> -2862	17478	1	<i>c</i> -830

312 (3); 457 (3); 646 (2); 808 (1); 826 (5); 952 (1); 1029 (1/2 br.); (1186) (1); 1204 (4); (1312) (1); 1384 (3); 1453 (2 br.); (1618) (3); 2864 (1); 2917 (4); 3040 (3 br.)

m-Xylol (Tabelle 30), (Bezeichnung »Kahlbaum reinst«).

Zweimalige Destillation über Natrium; zwei Linien konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 30.
m-Xylol C₆H₄(CH₃)₂. Platte 52.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24472	3	<i>q</i> —2916 [<i>k</i>]	23363	2	<i>k</i> —1342	21795	4	<i>k</i> —2910
24433	2	<i>p</i> —2920	23326	2	<i>k</i> —1379 [<i>h, l</i>]	21678	4	<i>k</i> —3027
24371	2	<i>o</i> —2922	23267	1/2 br.	<i>k</i> —1438	21568	2 br.	<i>e</i> —1370
24333	7	Hg[<i>q</i> —3055]	23221	1/2	?	21491	1 br.	<i>e</i> —1447
24299	2	<i>p</i> —3054	22715	3 br.	<i>e</i> —223	21341	2 br.	<i>e</i> —1597
24247	1 br.	<i>o</i> —3046	22663	1	<i>m</i> —2929	20150	1	<i>f</i> —2845
24175	1 br.	<i>k</i> —530	22631	1/2	<i>e</i> —307	20091	0	<i>e</i> —2847
24074	0 s. br.	?	22413	3 br.	<i>e</i> —525	20024	1 br.	<i>e</i> —2914
23981	2	<i>k</i> —724 [<i>i</i>]	22214	4	<i>e</i> —724	19900	1 br.	<i>e</i> —3038 [Hg]
23886	0 br.	<i>k</i> —819	22120	2 br.	<i>e</i> —819	18095	1	<i>c</i> —213
23798	00 br.	<i>i</i> —718 [<i>h</i>]	22055	0	<i>l</i> —3043	17780	1	<i>c</i> —528
23697	3	<i>k</i> —1008 [<i>i</i>]	21940	4	<i>e</i> —998			
23510	0 s. br.	<i>i</i> —1006 [<i>h</i>]	21851	1	<i>k</i> —2854			

218 (3); (307) (1/2); 528 (3 br.); 724 (4 br.); 819 (1 br.); 1004 (4); (1342) (2); 1374 (2); 1443 (1 br.); (1597) (2); 2849 (1); 2917 (4); 3042 (4 br.).

Xylolgemisch (Tabelle 31), (Bezeichnung »Kahlbaum D. A. V. 6«).

Zum Vergleich mit den Angaben von C. E. Bleeker,¹ dessen errechnete Ramanfrequenzen nicht alle durch die in den Tabellen 28 bis 30 vorkommenden Linien der drei Xylolisomeren zusammengestellt werden können, wurde auch ein Xylolgemisch aufgenommen. Nach zweimaliger Destillation über Natrium ergab sich das in Tab. 31 wiedergegebene Zahlenmaterial; einen Vergleich der daraus abgeleiteten Ramanfrequenzen mit den Angaben Bleeker's und die Zuordnung zu den einzelnen Isomeren gibt die folgende Zahlenzusammenstellung:

Bleeker.....	33	81	—	—	539	—	732	837	1010	1058
Eigene Messung...	—	—	228	312	535	580	729	825	1007	1044
Zugehörigkeit	?	?	<i>m</i>	<i>m, p</i>	<i>m</i>	<i>o</i>	<i>m, o</i>	<i>p, m</i>	<i>m</i>	<i>o</i>
Bleeker.....	1108	1260	1382	1464	1546	—	—	—	1614	—
Eigene Messung.	—	1251	1373	1447	—	1597	—	—	—	2863
Zugehörigkeit	?	?	<i>m, p, o</i>	<i>m, p, o</i>	?	<i>m, o</i>	<i>p</i>	<i>m, p</i>		
Bleeker..					2923	3057				
Eigene Messung....					2917	3048				
Zugehörigkeit					.. <i>m, p, o</i>	<i>m, p, o</i>				

Bleeker findet also fünf Frequenzen (33, 81, 1108, 1260, 1546), die in keinem der drei Isomeren vorkommen; davon findet sich 1260 auch als einzige ungedeckte Linie in unserem Xylolgemisch. Ob hierfür Verunreinigungen des Gemisches (etwa durch

¹ C. E. Bleeker, Zeitschr. f. Phys., 50, 781, 1928.

Mesitylen) oder Zuordnungsfehler verantwortlich zu machen sind, läßt sich derzeit kaum entscheiden.

In Ergänzung zu den obigen Angaben seien noch die Ergebnisse zweier Versuche mitgeteilt, die nur in losem Zusammenhang mit der übrigen Beobachtungsreihe stehen. Nämlich einerseits

Tabelle 31.

Xylolgemisch $C_6H_4(CH_3)_2$. Platte 47.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24472	4 br.	<i>q</i> —2916 [<i>k</i>]	23483	1	<i>i</i> —1033	21889	2	<i>c</i> —1049
24436	3 br.	<i>p</i> —2917	23456	3	<i>k</i> —1249	21842	3	<i>k</i> —2863
24371	3 br.	<i>o</i> —2922 [<i>k</i>]	23325	5	<i>k</i> —1380	21787	6	<i>k</i> —2918
24335	8	Hg[= <i>q</i> —3053]	23253	2	<i>k</i> —1452	21742	3	<i>f</i> —1253
24305	3 br.	<i>p</i> —3048	22710	3	<i>c</i> —228	21674	5 br.	<i>k</i> —3031 [<i>e</i>]
24244	2 br.	<i>o</i> —3049	22626	1	<i>c</i> —312	21572	4	<i>e</i> —1366
24170	1	<i>k</i> —535	22540	00	<i>m</i> —3052	21496	3 br.	<i>e</i> —1442
24122	1	<i>k</i> —583	22483	1	<i>f</i> —512 [<i>g</i>]	21341	3 br.	<i>e</i> —1597
23977	4 br.	<i>k</i> —728	22408	3	<i>c</i> —530	20079	0	<i>e</i> —2859 [Hg]
23937	0	<i>h</i> —579	22398	3	<i>c</i> —540	20023	1	<i>e</i> —2915
23878	2	<i>k</i> —827	22359	2	<i>e</i> —579	19897	1	<i>e</i> —3041 [Hg]
23790	0	<i>i</i> —726	22287	1/2 br.	<i>f</i> —708 [<i>g</i>]	18105	00	<i>c</i> —203
23702	5	<i>k</i> —1003	22209	5	<i>e</i> —729			
23650	2	<i>k</i> —1055	22115	3 br.	<i>e</i> —823			
23499	1 br.	<i>i</i> —1017	21936	4	<i>e</i> —1002			

228 (3); (312) (1); 535 (3 dopp.); 580 (2); 729 (5 br.); 825 (3 br.); 1007 (4); 1044 (2); 1251 (3); 1373 (4); 1447 (4); (1597) (4); (2863) (3); 2917 (5 br.); 3048 (4 br.).

das Ramanspektrum von Methyläthylketon, dessen Eigenschaften wegen der enthaltenen Doppelbindung $C=O$ und wegen des Vergleiches mit den bereits bekannten Ketonen [Aceton (Tab. 5), Acetophenon (Tab. 23)] sowie mit Benzaldehyd (Tab. 22) interessieren. Andererseits Naphthalin, das als Beispiel für ein kondensiertes Ring-system und für die Möglichkeit, das Ramanspektrum einer festen Substanz in Lösung zu bestimmen, dienen soll.

Methyläthylketon (Tabelle 32), (Bezeichnung »Kahlbaum«).

Die Substanz wurde einmal fraktioniert und gab bei 2 1/2 Stunden Exposition das in Tab. 32 zusammengestellte Spektrum.

Naphthalin (Tabelle 33).

(Bezeichnung »Naphthalin für kalorimetrische Bestimmung«.)

Naphthalin wurde bei etwa 50° in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (200 g CCl_4 + 100 g N), die Lösung im Heißwassertrichter filtriert, in das vom Mantelgefäß mit durchlaufendem Heißwasser umhüllte

Versuchsgefäß eingefüllt und die Füllung während der zweieinhalb-stündigen Exposition zweimal wegen Braunfärbung erneuert. Es ergab sich ein Spektrum mit 42 verschobenen Linien, aus welchen sich ohne Zuordnungsschwierigkeiten einerseits die bereits bekannten Ramanfrequenzen des CCl_4 , anderseits als überbleibende neue

Tabelle 32.

Methyläthylketon $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$. Platte 73 und 75.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24469	2	<i>q</i> -2919	23655	00 ?	<i>l</i> -1443 ?	22125	1 $\frac{1}{2}$	<i>c</i> -813 [<i>l</i>]
24453	0	<i>p</i> -2900	23636	0	<i>k</i> -1069	21787	4 br.	<i>k</i> -2918
24412	1	<i>q</i> -2976	23366	0	<i>k</i> -1339	21735	3 br.	<i>k</i> -2970
24369	1	<i>o</i> -2924	23288	1 $\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1417	21602	2 br.	<i>c</i> -1336 [<i>i</i>]
24313	00	<i>k</i> -392	23257	1 $\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1448	21526	2 br.	<i>c</i> -1412
24124	00	<i>k</i> -581	22692	00 br.	<i>m</i> -2900	21495	2 br.	<i>c</i> -1443
23948	1	<i>k</i> -757	22539	1 $\frac{1}{2}$	<i>c</i> -399	21228	2	<i>c</i> -1710
23894	00	<i>k</i> -811	22361	1 $\frac{1}{2}$	<i>c</i> -577	20019	1 br.	<i>c</i> -2919
23757	0	<i>i</i> -759	22183	2	<i>c</i> -755 [<i>l</i>]			

396 (1 $\frac{1}{2}$); 579 (1 $\frac{1}{2}$); 757 (2); 812 (1 $\frac{1}{2}$); (1069) (0); 1337 (2 br.); 1414 (2 br.); 1445 (2 br.); (1710) (2); 2913 (4 br.); 2973 (3 br.).

Tabelle 33.

Naphthalin (C_{10}H_8) + Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4). Platte 66 und 79.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24393	1 $\frac{1}{2}$	<i>k</i> -312	23290	00	<i>k</i> -1415	21703	0	<i>e</i> -1235
24335	8	Hg[= <i>q</i> -3053]	23253	2	<i>e</i> +315	21655	1 br.	<i>k</i> -3050 [<i>g</i>]
24300	1 $\frac{1}{2}$	<i>p</i> -3053 [<i>i</i>]	23133	2	<i>k</i> -1572 [<i>i</i>]	21564	3	<i>e</i> -1374
24247	1 $\frac{1}{2}$ br.	<i>o</i> -3046 [<i>k</i>]	22777	1 $\frac{1}{2}$	<i>f</i> -218	21528	0	<i>e</i> -1410
24199	1	<i>k</i> -506 [<i>i</i>]	22725	3	<i>c</i> -213 [<i>g</i>]	21483	0	<i>i</i> -3033
24141	0 br.	<i>k</i> -564 [H _g]	22629	2	<i>c</i> -309	21364	3	<i>e</i> -1574
24006	00	<i>i</i> -510 [<i>m</i>]	22549	00	<i>m</i> -3043 [<i>f</i>]	19884	2	<i>e</i> -3054
23951	2	<i>k</i> -754	22487	2	<i>c</i> -451	18101	00	<i>c</i> -207
23900	00	<i>i</i> -616	22437	2	<i>e</i> -501	17859	1 $\frac{1}{2}$	<i>c</i> -449
23766	00 br.	<i>k</i> -939 [<i>i</i>]	22368	0	<i>e</i> -570	17743	0	<i>c</i> -565
23678	2	<i>k</i> -1027	22331	0	<i>c</i> -607	17700	0	<i>c</i> -608
23564	0	<i>k</i> -1141	22183	2	<i>c</i> -755	17556	1 $\frac{1}{2}$	<i>c</i> -752
23450	0	<i>k</i> -1255	22005	0	<i>e</i> -933			
23390	00	<i>e</i> +452	21920	2	<i>c</i> -1018			
23324	5	<i>k</i> -1381	21794	0	<i>c</i> -1144			

CCl_4 : 213 (2); 312 (2); 452 (2); 754 (2).
 C_{10}H_8 : 505 (2); 610 (0); 936 (0); 1023 (2); 1142 (0); 1245 (0); 1377 (4); 1412 (0); 1573 (3); 3046 (1 br.).

Frequenzen die des Naphthalins ergaben. Die für das Benzol und seine Monoderivate so charakteristischen Frequenzen bei rund 600, 1000, 1600, 3050 sind hier merklich zurückgetreten gegen die Frequenz $\nu' = 1377$, die in Benzol nur schwach, bei Toluol kräftiger, bei Xylol stark ausgebildet ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Resultate der in den Tabellen 17 bis 33 niedergelegten Beobachtungen sind wieder so wie in der ersten Mitteilung (l. c.) in graphischer Darstellung (Fig. 1) zusammengefaßt. In den einzelnen Zeilen dieser Figur, die den zugehörigen Tabellen entsprechend numeriert sind, sind neben dem Namen der Substanz die Wellenzahlen ν' der Ramanlinien aufgetragen; in den die ungefähre Intensität darstellenden Linienhöhen sind Werte unter 1 und ober 5 nicht mehr unterschieden. Zu Vergleichszwecken sind die Daten für Benzol und Toluol gleichfalls eingezeichnet; Kopien der Photogramme für einzelne dieser Ramanspektren haben wir an anderer Stelle (Phys. Zeitschrift l. c.) veröffentlicht.

Beim Anblick von Fig. 1 fällt außer der bereits in Mitteilung I konstatierten Linienlücke zwischen 1800 und 2800 zunächst auf, daß die meisten der im reinen Benzol vorhandenen Frequenzen sich in den Mono-, zum Teil auch in den Biderivaten mit nur geringen Abweichungen wiederholen. Diese Linien sind für die Monoderivate in der folgenden Tabelle 34 zusammengestellt, wobei die Reihenfolge der Substanzen nach steigenden Werten der Frequenz 604 geordnet wurde. Wenn die Größe der Abweichungen auch die Fehlergrenzen übersteigen dürfte, so sind sie doch zu gering, als daß ein systematischer Gang bei Variation der Substituenten erkennbar wäre; die zu 604 gehörige Reihenfolge wiederholt sich nur sehr unvollkommen, wenn man die Substituenten etwa nach steigenden Werten von 993 oder 1589, beziehungsweise nach fallenden Werten von 1176, beziehungsweise 3057 anordnet. Für den Fall, als die Abweichungen als zufällig aufgefaßt werden, enthalten die letzten beiden Zeilen die Mittelwerte und die mittleren Fehler der Einzelangabe. Anzumerken ist die deutliche Verstärkung, die die Linie bei 1600 in Benzaldehyd und Acetophenon erfährt.

Neben den in den Derivaten erhalten bleibenden »beständigen« Linien zeigt Benzol drei in den Derivaten nur fallweise vertretene Linien, bei 1368, 846 und 2947. Die erste von ihnen, 1368, ist schon in Benzol selbst so schwach, daß ihr Fehlen oder Auftreten in andern Substanzen keine bindenden Schlüsse gestattet; wahrscheinlich ist sie zu der vorher besprochenen Gruppe der beständigen Linien zu zählen. Ihr abnormal starkes Vorkommen in Nitrobenzol (Tab. 25) schieben wir (vergl. w. u.) auf andere Ursachen.

Die Linie 2947 verschwindet, wenn ein Substituent eintritt, in dessen Komplex keine aliphatische C-H-Bindung vorhanden ist

(z. B. in Nr. 17 bis 20 und 24 bis 27), erscheint aber, eventuell unter Verschiebung und Aufspaltung, in allen den Komplex CH enthaltenden Derivaten (21, 22, 4, 23, 28 bis 31).¹ Da dieselbe

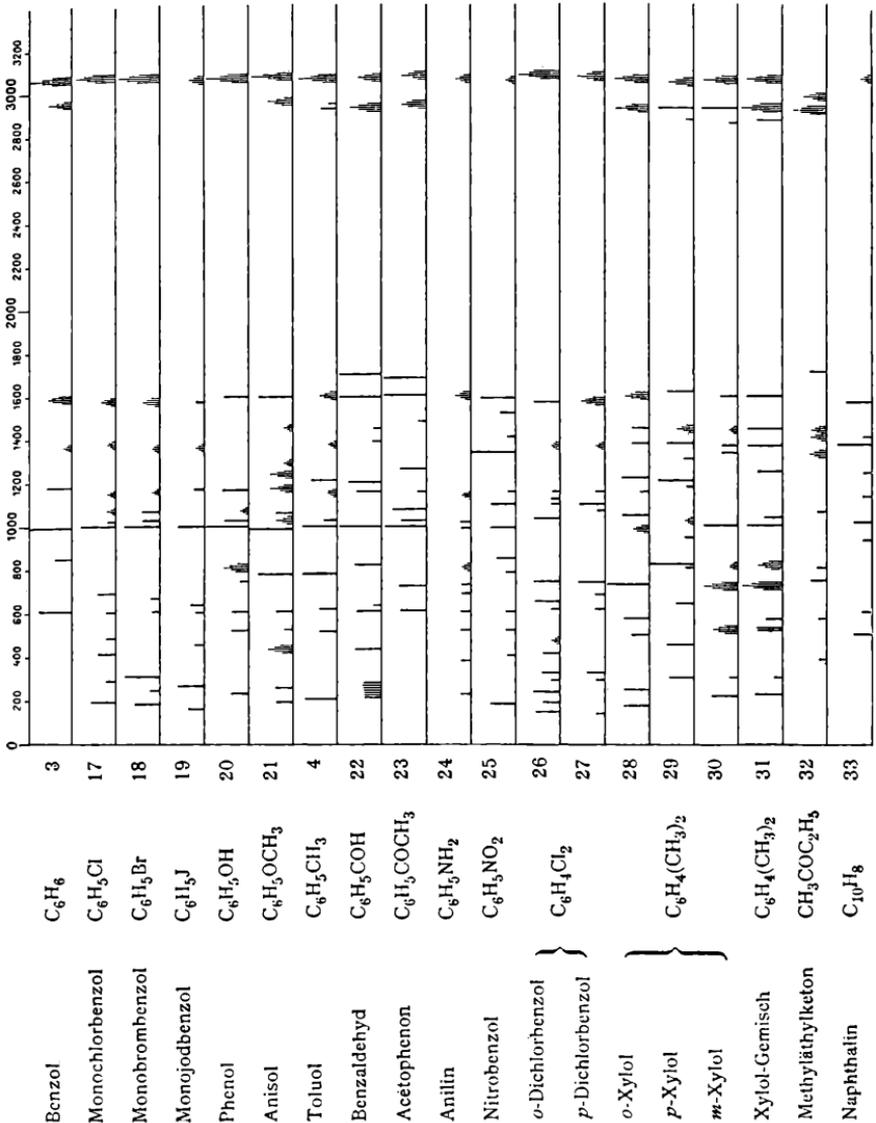


Fig. 1.

Frequenz, wie a. a. O. (Phys. Zeitschr. I. c.) ausführlich besprochen wurde, auch in Benzol selbst vorhanden ist, so hat es den Anschein,

¹ Bei Benzaldehyd ist die Existenz dieser Linie allerdings unsicher (vgl. Tab. 22).

als ob eine der sechs C-H-Bindungen des Benzols aliphatischen Charakter hätte; das zugehörige H-Atom müßte etwas lockerer gebunden sein als die restlichen fünf, denn die Frequenz 2947 ist etwas niedriger als 3057 und letztere wird üblicherweise der aromatischen C-H-Bindung zugeschrieben. Der eintretende Substituent des Monoderivates müßte sich an dieser Stelle kleinster H-Ablösearbeit ansetzen und müßte, wenn er nicht selbst eine aliphatische C-H-Bindung aufweist, die Frequenz 2947 zum Verschwinden bringen, wie es in der Tat alle bisherigen Versuche

Tabelle 34.

Die beständigen Benzollinien.

Tabelle										
Nr. 19, C ₆ H ₅ J	602	00	998	3	1168	00	1568	1/2	3048	2
3, C ₆ H ₅ ...	604	4	993	10	1176	5	1589	3	3057	8
25, C ₆ H ₅ NO ₂	604	1	997	3	1156	1	1583	4	3045	1
21, C ₆ H ₅ OCH ₃	607	2	991	5	1174	3	1594	4	3062	5
17, C ₆ H ₅ Cl.....	608	1	999	4	1152	1	1576	2	3062	5
20, C ₆ H ₅ OH....	608	2	1000	5	1164	3	1594	3	3055	5
24, C ₆ H ₅ NH ₂ ..	609	00	990	11/2	1143	00	1598	2	3044	2
18, C ₆ H ₅ Br....	611	1	999	4	1159	1	1575	2	3058	5
22, C ₆ H ₅ COH...	612	3	997	5	1159	3 1/2	1594	7	3057	3
23, C ₆ H ₅ COCH ₃ .	615	3	1000	5	1155	4	1597	5	3063	4
4, C ₆ H ₅ CH ₃	619	2	1003	4	1152	4	1599	2	3049	5
Mittel....	609		997		1160		1588		3054	
Mittlerer Einzelfehler	5·04		4·77		9·91		10·7		6·97	

zeigten. Obwohl diese Annahme über ein ausgezeichnetes H-Atom im Benzol durch chemische Überlegungen kaum überprüfbar sein dürfte, so ist doch die durch sie bedingte Unsymmetrie schon gefühlsmäßig nicht sehr wahrscheinlich.

Was die dritte bei 846 gelegene nicht beständige Benzolfrequenz anbelangt, so ist ihr Auftreten in den meisten Fällen mit dem von 2947 gekoppelt; nur ist die Aussage hier unsicherer, weil die Linie anscheinend verschiebbar und in einer Gegend gelegen ist, in der sich die Linien überhaupt häufen. Auffallend ist jedenfalls das Fehlen dieser Linie in den Halogenderivaten (17, 18, 19, 26, 27) und ihr kräftiges Auftreten bei 21, 4, 22, 29, 30, 31. Dagegen sollte sie in 20, 24, 25 fehlen, während Fig. 1 dort Linien zeigt, die allerdings anderen Ursprungs sein können.

Von den weiteren in den einzelnen Benzolderivaten vorhandenen Ramanlinien seien ferner zwei herausgegriffen, die durch ihre große Intensität ausgezeichnet sind und deren Deutung uns

gesichert erscheint. Und zwar erstens die in den Fettsäuren und ihren Estern (I. Mitteilung Nr. 7 bis 16), ferner in den Ketonen (Aceton Nr. 5, Acetophenon Nr. 23, Methyläthylketon Nr. 32) und im Aldehyd Nr. 22 vorkommende Linie bei 1700, die bis jetzt in allen untersuchten Substanzen auftrat, welche eine $C=O$ -Doppelbindung aufweisen. Zweitens die in Nitrobenzol bei 1341 vorhandene Linie, die (vgl. Tab. 25) wegen ihrer besonderen Intensität im Spektrogramm sofort auffällt; da Carelli, Pringsheim und Rosen¹ bei 1300 eine Frequenz sowohl in Salpetersäure ($OH.NO_2$) als im Natriumnitrit ($Na.NO_2$) finden, so glauben wir sicher zu gehen, wenn wir diese Linie mit der NO_2 -Gruppe in Zusammenhang bringen.

Die Frequenz bei 1440, die schon in der aliphatischen Reihe schwer zuzuordnen war, ist auch hier zwar häufig vorhanden, jedoch nicht einheitlich zu deuten. Ihre Existenz in Benzol, die wir in der I. Mitteilung errechneten, scheint uns jetzt fraglich. In Toluol könnte ihr Vorhandensein eine ungeklärte Linie der Tab. 4 verstehen lassen. Zusammen mit den Aussagen der Fig. 1, wo diese Ramanlinie in 21, 22, 23 und insbesondere in den Xylole auftritt, könnte man wie in der I. Mitteilung zu dem Schluß kommen, sie der aliphatischen C-H-Bindung zuzuordnen zu sollen.

Die eingehendere Diskussion der bisherigen Ergebnisse, die einen größeren Raum beanspruchen wird und einen Versuch zur zahlenmäßigen Deutung des Aufbaues und der Verwandtschaft der Ramanspektren bringen soll, werden wir in einer besonderen Mitteilung durchführen.

Wir benützen neuerlich die Gelegenheit, mit herzlichem Dank auf die materielle Unterstützung durch Herrn Dr. Jerome Stonborough hinzuweisen, die uns die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

¹ A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys., 51, 411, 1928.

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. II. Das Ramanspektrum organischer Substanzen \(Benzolderivate\). 337-351](#)