

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Plattennummer	angew. Cyanat	Raman-Linien (cm ⁻¹)			
[9]	3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN	1210		2223	
[16]	„	1221		2225	
[16]	„	1219		2219	
[38]	O- u. N-Cyanat-Gemisch?	294	854	1285	2219
[55]	„	331	823	1266	2236
[17]	Hg(NCO) ₂ , KCl	1243	1287		
[17]	„	1249	1311	2189	
[27]	Hg(NCO) ₂ , KCl	290	1237	1286	2182
[41]	„	299	1252	1332	2218
[59]	„	308	1228	1296	
[61]	„		1226	1286	
[18]	Hg(OCN) ₂ , KCl				2212
[23]	„				2195
[58]	„	299			2244
[52]	Pb(OCN) ₂	233	889		2193
[66]	„		867		2179
[67]	(CH ₃) ₄ N.OCN		844		2203
[72]	Cyansäure			1297	
[73]	„			1314	3304
[77]	„	1223	1311		3313
[78]	„			1318	3307

Die Punkte an den eingeklammerten Zahlen bedeuten die Anzahl der mit einer Probe ausgeführten Aufnahmen.

178. Josef Goubeau: Raman-Effekt und das Konstitutions-Problem des Cyanat-Restes (XXX. Mittel.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Bei 3-atomigen Molekülen sind im Kernschwingungs-Spektrum 3 Frequenzen zu erwarten, ω_1 , ω_2 und ω_3 (Fig. 1), die je nach den Symmetrie-Verhältnissen im Molekül — entsprechend den Auswahl-Regeln für den

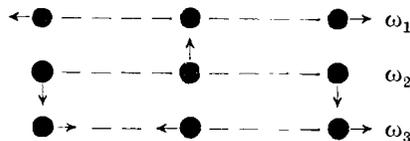


Fig. 1. Atom-Schwingungen eines 3-atomigen, gestreckten Moleküls.

¹⁾ XXIX. Mittel.: B. 68, 895 [1935].

Raman-Effekt²⁾ — raman-aktiv bzw. -inaktiv sind. Für das Cyanat-Ion kommen folgende Molekül-Formen in Betracht unter der Voraussetzung, daß das C-Atom das Zentralatom der Gruppe bildet:



Von der Erörterung einer ringförmigen Struktur, die äußerst unwahrscheinlich ist, kann abgesehen werden.

I und II haben den Symmetriegrad $C_{\infty v}$, während die beiden gewinkelten Formen (Ia, IIa) den Symmetriegrad C_s besitzen. Da Konfiguration II wegen der großen Ähnlichkeit von O und N, besonders von O und der NH-Gruppe in der Cyansäure, sich stark dem Symmetriegrad des CO_2 $D_{\infty h}$ nähert, so muß auch dieser in den Bereich der Betrachtung gezogen werden. Im Falle von C_s sind alle Frequenzen raman-aktiv, ebenso bei $C_{\infty v}$; jedoch ist dort die Deformations-Schwingung ω_2 äußerst schwach aktiv, und auch ω_3 wird sehr schwach, wenn die Symmetrie sich sehr stark dem Symmetriegrad $D_{\infty h}$ nähert, da dann nur ω_1 aktiv ist.

Berechnet man auf Grund eines Valenz-Kraftsystems³⁾ die für die beiden Formen I und II zu erwartenden Frequenzen, so erhält man für I 886 und 2276 cm^{-1} , nach den Auswahl-Regeln ungefähr gleich intensiv, und für II 1123 und 2105 cm^{-1} , von denen die erstere bedeutend stärker sein muß. Die Werte für die Bindungskräfte, die diesen Berechnungen zu Grunde gelegt wurden, sind dem Buch von K. W. F. Kohlrausch⁴⁾ entnommen: $f_{\text{C—O}} = 5.0 \times 10^5$, $f_{\text{C=N}} = 17.9 \times 10^5$, $f_{\text{C=O}} = 11.9 \times 10^5$ dyn/cm; während der Wert für $f_{\text{C=N}} = 10.4 \times 10^5$ dyn/cm aus dem Werte $\omega = 1653$ cm^{-1} des Acetaldoxims errechnet wurde.

Da sich aus diesen Überlegungen ergab, daß sich die beiden wahrscheinlichsten Formen der Cyanatgruppe in ihrem Raman-Spektrum weitgehend unterscheiden werden, so erschien es wünschenswert, die in einer früheren Arbeit von Birckenbach und Kolb⁵⁾ mitgeteilten Ergebnisse über die Tautomerie des Cyanat-Restes, die auf rein chemischem Wege gewonnen wurden, durch Bestimmung der Raman-Spektren zu bestätigen. Die Aufnahmen lassen erkennen, daß bei den einzelnen Verbindungs-Typen 2 verschiedene Spektren der Cyanat-Gruppe auftreten: Kalium-, Tetramethylanmonium- und Bleicyanat besitzen 2 Linien bei 860 und 2190 cm^{-1} , von denen die 2. die intensivere ist, Quecksilber- und Silbercyanat, die freie Säure und die Ester eine starke Linie bei 1300 (bzw. 1400) und 2 schwache bei 1200 und 2200 cm^{-1} , wovon die letztere in der Cyansäure nicht beobachtet werden konnte.

Diese starke Unterscheidung der beiden Spektren erlaubte sehr rasch den sicheren Nachweis der beiden isomeren Formen. Quantitative Aussagen in der früher beschriebenen Weise⁶⁾ konnten nicht gemacht werden, da die

²⁾ G. Placzek: Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, Handbuch d. Radiologie, Leipzig 1934, Bd. VI/2, 205—374.

³⁾ F. Lechner, Monatsh. Chem. **61**, 385 [1933].

⁴⁾ „Der Smekal-Raman-Effekt“ (abgekürzt S.-R.-E.) [Springer, 1931], S. 154.

⁵⁾ B. **66**, 1571 [1933].

⁶⁾ Birckenbach u. Goubeau, B. **65**, 1140 [1932].

Aufnahme-Bedingungen wegen der sehr unterschiedlichen Beschaffenheit der Salze nicht reproduzierbar waren.

Die beiden erhaltenen Schwingungs-Spektren entsprechen den beiden geradlinigen Anordnungen I und II, da die Deformations-Frequenz ω_2 , die in der Gegend von 600 cm^{-1} und darunter zu erwarten wäre, nicht aufgefunden wurde. Dies steht in Übereinstimmung mit der Struktur-Analyse des Kaliumcyanats, aus der S. B. Hendricks und L. Pauling⁷⁾ eine gestreckte Form für das Cyanat-Ion folgern. Die Dipolmoment-Daten der Isocyan säure-ester, die häufig als Beweis für die gestreckte Struktur herangezogen werden, lassen jedoch diesen Schluß nicht eindeutig zu⁸⁾. Die gestreckte Form findet sich bei vielen ähnlich gebauten Molekülen, wie CO_2 , CS_2 , COS ⁹⁾, N_2O ¹⁰⁾, dem Azid- und Rhodanid-Ion¹¹⁾.

Das Spektrum der Cyansäure ergibt eindeutig die Konstitution $\text{HN}:\text{C}:\text{O}$. Die stärkste Frequenz 1307 cm^{-1} ist ω_1 ; ω_3 , die höhere Schwingung bei 2200, konnte nicht aufgefunden werden, da sie wahrscheinlich wegen der großen Symmetrie des Cyansäure-Moleküls nur wenig raman-aktiv ist. Die sehr schwache Linie 1204 ist als die erlaubte Oberschwingung $2\omega_2$ zu deuten, die in allen ähnlich gebauten Molekülen auftritt. Die Frequenz 3320 ist der Schwingung des H- gegen das N-Atom zuzuordnen und liegt allgemein in dieser Höhe, wie z. B. im Methylamin 3319 und 3378¹²⁾. Trotzdem kann in der freien Cyansäure noch ein Isomeren-Gemisch vorliegen, bzw. es kann Dicyansäure¹³⁾ enthalten sein. Nach den früher gemachten Erfahrungen bei der Benutzung des Raman-Effektes zur quantitativen Analyse⁶⁾ kann die normale Cyansäure bzw. Dicyansäure höchstens zu 5% vorhanden sein. Aller Wahrscheinlichkeit liegt der Wert unter 2%; genau kann er nicht angegeben werden, weil die Intensitäten der Linien beider Substanzen nur ungefähr geschätzt werden können analog den Linien-Intensitäten ähnlich gebauter Stoffe.

Ein ähnliches Spektrum ergeben auch die Ester der Cyansäure, aus deren chemischen Eigenschaften schon immer die Isocyan säure-Form gefolgert wurde. Kohlrausch¹⁴⁾ und Mitarbeiter konnten an einer Anzahl von Beispielen beweisen, daß die Schwingungen der Kette R in Verbindungen RX ($\text{X} = \text{Halogen}$ bzw. Pseudohalogen) fast unabhängig von der Bindung $\text{C}-\text{X}$ sind. Aus diesem Grunde ist es möglich, durch Gegenüberstellung der Spektren der Cyansäure-ester und der entsprechenden Chlor-, Brom- und Hydroxylderivate die für die $-\text{N}:\text{C}:\text{O}$ -Gruppe charakteristischen Linien herauszustellen.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2904 [1925].

⁸⁾ N. V. Sidgwick, L. E. Sutton u. W. Thomas, Journ. chem. Soc. London **1933**, 406; E. Bergmann u. M. Tschudnowsky, Ztschr. physikal. Chem. (B) **17**, 101 [1932] für $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

⁹⁾ Dadiou u. Kohlrausch, Physikal. Ztschr. **33**, 165 [1932].

¹⁰⁾ A. Langseth u. J. R. Nielsen, Nature **130**, 92 [1932].

¹¹⁾ A. Langseth, J. R. Nielsen u. J. U. Sörensen, Ztschr. physikal. Chem. (B) **27**, 100 [1934].

¹²⁾ S.-R.-E., S. 311.

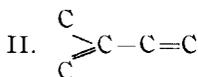
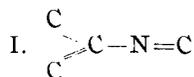
¹³⁾ Davis u. Blanchard, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1806 [1929].

¹⁴⁾ Naturwiss. **22**, 161, 181 [1934].

Tabelle 1: Vergleich der Frequenzen der Cyansäure-ester mit den Kohlenwasserstoffen, Chlor-, Brom- und Hydroxylderivaten im Bereich 1200—1600. Durch die Gegenwart von $-N=C=O$ bedingte Linien sind fett gedruckt.

	$-N=C=O$	H	Cl	Br	OH
Methyl CH_3-	1409 (5) ¹⁵⁾ 1453 (3b)			1296 ($1/2$) ¹⁷⁾	1362 (0) ¹⁷⁾ 1450 (5b)
Äthyl C_2H_5-	1278 (2) ¹⁶⁾ 1346 (2) 1434 (5) 1456 (3)	1460	1276 ($1/2$) ¹⁷⁾	1240 (1b) ¹⁷⁾	1270 (1) ¹⁷⁾ 1456 (4b)
Isopropyl C_3H_7-	¹⁵⁾ 1330 (4) 1421 (4) 1455 (4b)	¹⁷⁾	1257 (2) ¹⁷⁾ 1326 (1)	1222 (6) ¹⁸⁾ (1321)(1b) (1378)(2b)	¹⁸⁾ 1338 (2b) 1450 (6b)
Phenyl C_6H_5-	1157 (2) ¹⁶⁾ 1440 (5) 1510 (4) 1596 (8)	1178 (3) ¹⁷⁾	1155 (4b) ¹⁹⁾ (1389)($1/2$)	1156 (2b) ²⁰⁾	1162 (5b) ²⁰⁾ 1253 (4b) 1599 (7b)
Naphthyl $C_{10}H_7-$	1380 (7) ¹⁶⁾ 1438 (3b) 1487 (2) 1513 (4) 1576 (6)	1377 (10) ²¹⁾	1375 (10) ²¹⁾ 1434 (2) (1453)(1)	1373 (10) ²¹⁾ (1441)(3) 1533 (0) 1566 (6)	

Die Ester zeigen alle eine charakteristische Linie bei 1410—1440 cm^{-1} ; außerdem bei Äthyl- und Isopropylcyanat eine Linie bei 1340, bei Phenyl- und Naphthylcyanat eine Linie bei 1510. Diese Frequenzen gehören jedoch nicht zu den inneren Schwingungen des Cyanat-Restes, sondern sind bei den beiden aliphatischen Cyanaten geknüpft an eine Gruppierung $-C-C-N=C$, bzw. bei den aromatischen an eine Gruppierung I; denn auch aliphatische Senföle, die die gleiche Gruppierung enthalten, besitzen eine Linie bei 1340¹⁶⁾, ebenso wie Amylen eine Linie bei 1330¹⁷⁾ aufweist wegen der ähnlichen Gruppierung $C-C-C=N$. Ebenso finden wir in allen aromatischen Senfölen



¹⁵⁾ H. Kopper u. A. Pongratz, Monatsh. Chem. **62**, 78 [1933].

¹⁶⁾ A. Dadiou, Monatsh. Chem. **57**, 437 [1931]. ¹⁷⁾ S.-E.-E., S. 304 u. ff.

¹⁸⁾ A. Dadiou, A. Pongratz u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **61**, 369 [1933].

¹⁹⁾ A. Dadiou, A. Pongratz u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **61**, 426 [1933].

²⁰⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Monatsh. Chem. **63**, 427 [1934].

²¹⁾ S. Ziemecki, Ztschr. Physik **78**, 123 [1932].

eine Linie bei 1490¹⁶⁾ und in einer Reihe von Verbindungen mit der Konfiguration II ganz allgemein eine Linie bei 1490, z. B. im Styrol, Propenyl-benzol¹⁷⁾, Stilben und Iso-stilben²²⁾. Im Methyl-isocyanat fehlen dementsprechend die beiden Linien. Die merkliche Erhöhung der inneren Frequenz des Cyanat-Restes beim Übergang der freien Säure zu den Estern 1300 \rightarrow 1410 cm^{-1} trifft man auch beim Cyanwasserstoff an: 2094 \rightarrow 2250 (Nitril) bzw. 2161 (Isonitril).

Das gleiche Spektrum des Cyanat-Restes wie in der freien Säure und den Estern, konnte auch im Silber- und Quecksilbercyanat festgestellt werden, eine mittelstarke Linie bei 1300 und eine schwache bei 1240 cm^{-1} . Daneben wurde noch in zahlreichen Quecksilbercyanaten und einmal auch im Silbercyanat eine sehr schwache Linie bei 2210 gemessen, deren Auftreten auf zweierlei Weise erklärt werden kann: ein Teil des Salzes liegt in der Oxy-nitril-Form vor, die eine deutliche Linie bei 2200 aufweist; die nahezu gleiche Länge der beiden Linien spricht für diese Erklärung, steht aber im Widerspruch zum chemischen Befund. Andererseits muß ω_3 durch die Unsymmetrie des Cyanat-Restes raman-aktiv sein, ähnlich wie im N_2O (2223)¹⁰⁾, den Senfölen (2100 und 2180)¹⁶⁾ und im COS (2055)⁹⁾. Daß diese Linie in der freien Cyansäure nicht aufgefunden wurde, kann mit der größeren Symmetrie erklärt werden, da Sauerstoff und die NH-Gruppe sich in der Masse nur um 7% unterscheiden und in chemischen und physikalischen Eigenschaften ähnlich sind²³⁾. Neben den angeführten Frequenzen zeigt das Quecksilbercyanat noch eine starke Linie bei 290, die der Schwingung der Cyanatgruppe gegen

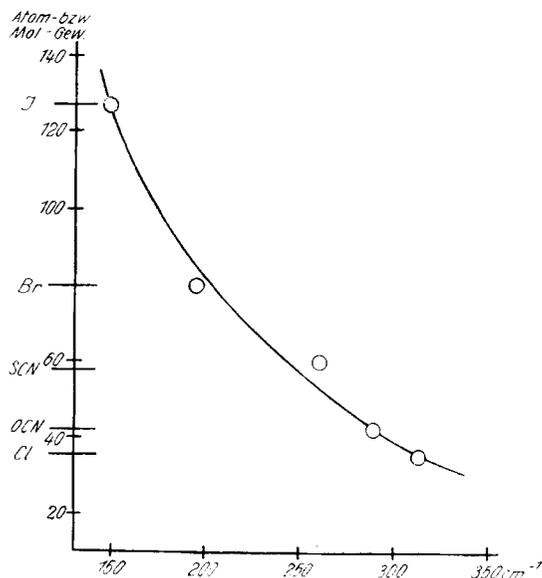


Fig. 2. Abhängigkeit der Frequenzen der Quecksilberhalogenide vom Atom- bzw. Mol-Gewicht.

das Hg-Atom zuzuordnen ist. Fig. 2 zeigt, daß sich diese Frequenz der Cyanat-, ebenso wie der Rhodan-Gruppe, zwanglos in die Reihe der Halogene einordnen läßt, ein Beweis, daß die Bindungskräfte bei Halogenen und Pseudohalogenen ähnlich sind. Die Werte für die Quecksilberhalogenide stammen von H. Braune und G. Engelbrecht²⁴⁾ (Chlorid und Bromid geschmolzen, Jodid in alkohol. Lösung).

Eine Berechnung der Bindkräfte der Cyanatgruppe aus den gefundenen Frequenzen nach der Theorie von F. Lechner³⁾ führt zu imaginären Werten und erst, wenn man die Annahme macht, daß im Quecksilbercyanat nicht

²²⁾ A. Dadiou, A. Pongratz u. K. W. F. Kohlrausch, *Monatsh. Chem.* **60**, 221 [1933].

²³⁾ H. G. Grimm, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 474 [1925].

²⁴⁾ *Ztschr. physikal. Chem. (B)* **19**, 303 [1933], **(B)** **11**, 409 [1931].

nur das N-Atom allein, sondern durch die Bindung an das Hg-Atom eine größere Masse als 14.0 mitschwingt, erhält man reelle Werte und zwar bei der Annahme einer schwingenden Masse von 36 für $f_{C=O} = 13.2 \times 10^5$ und für $f_{C=N} = 17.9 \times 10^5$ dyn/cm. Allerdings haben diese Werte keine besondere Bedeutung, da für derartige Betrachtungen das reine Drei-Massen-Molekül nicht mehr gilt.

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die Spektren der 4 isosteren Moleküle bzw. Atomgruppen zusammengestellt, die alle gleiche Anzahl von Kernen und Elektronen besitzen, und für die man deshalb nach L. Langmuir²⁵⁾ eine beträchtliche Ähnlichkeit ihrer Schwingungs-Frequenzen erwarten darf, die auch vorhanden ist. CO₂ und -N₃ besitzen den Symmetriegrad D_{∞h}; deshalb ist ω₃ raman-inaktiv, während N₂O und -NCO den gleichen Symmetriegrad C_{∞v} besitzen. Im Falle des CO₂ tritt nach E. Fermi²⁶⁾ eine starke Koppelung von ω₁ und 2ω₂ ein, die die Werte des CO₂ nicht vollständig vergleichbar macht. Die große Ähnlichkeit der 4 Moleküle tritt trotzdem sehr deutlich in Erscheinung.

Tabelle 2. Grundfrequenzen der isosteren Moleküle CO₂, -N₃, -NCO, N₂O
(a = raman-aktiv, i = raman-inaktiv.)

Schwingung	CO ₂ ¹¹⁾	-N ₃ ¹¹⁾	-NCO	N ₂ O ¹¹⁾
ω ₁	1385 (a)	1348 (a)	1302 (a)	1287 (a)
2 ω ₂	1286 (a)	1258 (a)	1232 (a)	1170 (a)
ω ₂	668 (i)	(629) (i)	(616) (i)	589 (i)
ω ₃	2359 (i)	2040 (i)	2206 (a)	2223 (a)

Die beiden geklammerten ω₂-Werte sind aus 2 ω₂ berechnet, während die übrigen raman-inaktiven Werte aus Ultrarot-Messungen stammen.

Der Befund eines völlig anderen Spektrums bei Kalium-, Tetramethylammonium- und Bleicyanat stimmt mit den von N. N. Pal und P. N. Sengupta²⁷⁾ an Kaliumcyanat-Lösungen gewonnenem Ergebnis überein, die neben den beiden Linien 838 und 2183 noch eine schwache, in Klammern gesetzte, Doppellinie bei 1299, 1314 angeben, die nicht bestätigt werden konnte. Demnach liegt im Kaliumcyanat innerhalb der Fehlergrenze die reine Oxynitril-Form vor. Dies steht im Widerspruch zu der Annahme von J. A. Cranstone und A. V. Livingstone²⁸⁾, die wegen der großen Ähnlichkeit von KOCN und KN₃ für Dichte, Brechungsindex, Löslichkeit, Leitfähigkeit und Kristallstruktur für beide Atomgruppen die gleiche Anordnung von Atomen und Elektronen fordern. Aber auch die Struktur-Analyse⁷⁾ ergibt für das Kaliumcyanat eine niedrigere Symmetrie, die bei genau der gleichen Anordnung und genau den gleichen Gitter-Abständen nur durch eine innere Unsymmetrie der Cyanatgruppe hervorgerufen sein kann, die durch die Unterschiede in Masse und Bindungsart (ein- bzw. dreifache) von O- und N-Atom bedingt ist. Die geringe Frequenz-Verminderung beim Übergang

²⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1543 [1919].

²⁶⁾ Ztschr. Physik **71**, 250 [1931].

²⁷⁾ Indian Journ. Physics **5**, 13 [1930].

²⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 501.

vom festen Salz zu einer ungefähren 5-n. wäßrigen Lösung entspricht den an Nitraten und Perchloraten gemachten Erfahrungen²⁹⁾.

Berechnet man aus den beiden gefundenen Frequenzen die Bindekräfte, so ergibt sich $f_{\text{C}=\text{N}} = 16.6 \times 10^5$ und $f_{\text{C}-\text{O}} = 4.7 \times 10^5$ dyn/cm, in guter Übereinstimmung mit den Werten, die sich aus den Einzelbindungen (Nitrile bzw. Methylalkohol) errechnen lassen: $f_{\text{C}=\text{N}} = 17.9 \times 10^5$ und $f_{\text{C}-\text{O}} = 5.0 \times 10^5$ dyn/cm.

In Tabelle 3 sind die Spektren der Oxy-nitril-Form des Cyanat-Restes und der Rhodanid-Gruppe nebeneinandergestellt. Da es sich nicht um isostere Gruppen, sondern nur um Gruppen von gleichem Bauprinzip handelt, so ist nur annähernde Ähnlichkeit der beiden Spektren in ihrem Aufbau zu erwarten, aber nicht Ähnlichkeit in der Größe der Frequenzen.

Tabelle 3. Frequenzen der beiden Gruppen ^-OCN und ^-SCN (a = raman-aktiv, i = raman-inaktiv).

	^-OCN	^-SCN
ω_1	857 (a)	750 (a)
2 ω_2	(970) ?(a)	796 (a)
ω_2	(485) (i)	(398) (i)
ω_3	2192 (a)	2066 (a)

Der Wert 970 für $2\omega_2$ ist äußerst fraglich, da er nur bei einer einzigen Aufnahme als äußerst schwache Linie gemessen werden konnte.

Das Raman-Spektrum des Cyanat-Restes zeigt eindeutig, daß dieser in 2 verschiedenen Formen auftritt, je nach dem Bindungs-Partner. In den eindeutig heteropolaren Alkalisalzen, sowie im Bleisalz, das diesen zuzuzählen ist, tritt die Oxy-nitril-Form auf. Dagegen tritt bei rein homöopolarer Bindung in Säure und Estern die Keto-imid-Form auf, die wir auch bei den Metallsalzen finden, bei denen aus anderen Gründen Übergang zu homöopolarer Bindung angenommen werden muß³⁰⁾. Nur in den Quecksilbersalzen, vor allem in den komplexen, konnten beide Formen nebeneinander nachgewiesen werden. Dies bestätigt die Anschauungen von Hantzsch³¹⁾, nach denen die Bildung isomerer Salze nur bei einigen Schwermetallsalzen, wie des Quecksilbers, möglich ist. In allen anderen Fällen konnte mit Hilfe des Raman-Effektes nur eine der beiden möglichen Formen nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche.

Die zu den Raman-Aufnahmen benutzte Apparatur und die Arbeitsweise wurden früher schon beschrieben⁶⁾. Die Aufnahmen der festen Substanzen wurden nach einer von W. Gerlach³²⁾ angegebenen Methode ausgeführt. An Stelle des dort angewandten Reagensglases wurde eine Glas-Cuvette als Behälter für das Krystallpulver benutzt, welche zwischen Quecksilberlampe und Spektrographen-Spalt aufgestellt wurde. Das Eindringen von störendem Seitenlicht wurde durch Loch- und Röhrenblenden verhindert. Die Cuvette wurde während der Belichtung mit einem Fön gekühlt, so daß die Erwärmung der Substanz trotz der großen Nähe der Lampe (2—3 cm)

²⁹⁾ W. Gerlach, Naturwiss. 18, 182 [1930], 20, 560 [1932]. — J. Goubeau, Naturwiss. 21, 468 [1933].

³⁰⁾ Birckenbach u. Goubeau, B. 67, 1420 [1934].

³¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 209, 213 [1933].

³²⁾ Ann. Physik 5, 196 [1930].

nur wenige Grade betrug. Zur Prüfung der Anordnung wurden zuerst die Raman-Spektren von Natrium- und Silbernitrat aufgenommen, die vollständige Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren ergaben, mit Ausnahme einiger schwächer Linien.

Die Spektren der festen Cyanate waren meistens schwach bis mittel auf mittlerem bis starkem Untergrund. Da außerdem die Linien unscharf waren und ihre Werte streuten, so erwies es sich als zweckmäßig, von jeder Substanz mindestens 2 Proben zu untersuchen. Die starken Schwankungen der Dichte des Materials, auch Graufärbung der Substanz während der Belichtung, verursachten sehr unterschiedliche Belichtungs-Zeiten — von einigen Min. bis zu mehreren Std. —, so daß von jeder Probe mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungs-Zeiten gemacht wurden, von denen die Beste ausgewertet wurde.

Zur Aufnahme der Cyansäure befand sich das zylindrische Gefäß mit der Cyansäure, das einen planen Boden besaß, in einem durchsichtigen Dewar-Gefäß mit Alkohol als Kühlflüssigkeit, die durch zwei unten geschlossene Kupferröhren, in denen Äther-Kohlensäure sich befand, auf ungefähr -50° gehalten wurde. Die Quecksilberlampe brannte parallel zum Aufnahme-Gefäß außerhalb des Dewars. Das aus der Bodenfläche des Gefäßes austretende Licht wurde durch einen 45° -Spiegel auf den Spektrographen-Spalt geworfen. Eine Reihe von Blenden hielt alles störende Licht ab. Die Anordnung wurde durch Aufnahmen von Äther geprüft, die völlig mit den Literatur-Angaben übereinstimmten.

Die Aufnahmen an der Cyansäure ergaben sehr klare, starke Spektren auf ganz schwachem Untergrund.

Einzelheiten über die Darstellung der untersuchten Substanzen finden sich in der voranstehenden Arbeit. Da die Spektren gleicher Substanzen gleich waren, so konnten alle Werte gemittelt werden.

Ergebnisse.

Kalimcyanat, fest (Mittel aus 4 Aufnahmen): 857 (s), (970) (ss), 2192 (m). — Kaliumcyanat, ungefähr 5-n. Lösung (Mittel aus 3 Aufnahmen): 852 (ss), 2185 (s). — Tetramethyl-ammoniumcyanat, fest (Mittel aus 2 Aufnahmen): 337 (m), 520 (s), 652 (s), 753 (ss), 844 (ss), 975 (s), (1306) (ss), 1381 (m), 1460 (m), 2203 (ss), 2842 (s), 2894 (m), 2942 (s). — Bleicyanat, fest (Mittel aus 2 Aufnahmen): 878 (s), 2186 (s). — Mercuricyanat, fest (Mittel aus 15 Aufnahmen): (233) (s), 290 (st), 1232 (s), 1302 (m), 2209 (ss-s). — Silbercyanat, fest (Mittel aus 2 Aufnahmen): 1233 (s), 1297 (m) 2206 (ss). — Cyansäure, 100% (Mittel aus 5 Aufnahmen): 1204 (ss), 1307 (st), 3320 (s). — Cyansäure, ätherische Lösung 30—50% (Mittel aus 5 Aufnahmen): 1306 (st), 3297 (s). — Methyl-isocyanat, Lösung in CCl_4 (Mittel aus 2 Aufnahmen): 339 (3), 855 (7), 1410 (7), 1452 (4), 2811 (3), 2871 (3), 2947 (8). — Mercurirhodanid, fest (aus Wasser umkristallisiert): 261 (st), 336 (s), 715 (s), 2104 (st). — Acetaldoxim (Mittel aus 2 Aufnahmen): 320 (m), 464 (s), 562 (m), 806 (ss), 898 (s), 1309 (s), 1371 (s), 1432 (m), 1653 (st), 2924 (st), 2959 (m), 2987 (s).

Dem Direktor des Chemischen Instituts der Bergakademie Clausthal, Hrn. Prof. Dr. L. Birckenbach, schulde ich besonderen Dank für die Bereitstellung von Instituts-Mitteln zur Ausführung dieser Arbeit.