

## Studien zum Ramaneffekt

### IV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzol- derivate)

Von

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, korr. Mitglied  
d. Akad. d. Wissensch.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In Ergänzung unserer bisherigen Mitteilungen<sup>1</sup> über diesen Gegenstand berichten wir im folgenden über weitere Versuche betreffend das Ramanspektrum in organischen Substanzen, u. zw. wieder vorwiegend an Benzol und seinen Derivaten. An der verwendeten und in Mitteilung I und II beschriebenen Apparatur ist nur insofern eine Veränderung eingetreten, als an Stelle des improvisierten Spaltkopfes ein von Zeiß (in der gleichen Ausführung wie in dem bekannten „Spektrograph für Chemiker“) gelieferter benützt wurde; die mit ihm gewonnenen Spektren sind selbst bei nur 0.005 mm Spaltbreite frei von den lästigen „Staubstreifen“.

Wir haben an Benzol und Tetrachlorkohlenstoff Aufnahmen mit variiertem Spaltbreite durchgeführt und folgende Erfahrung gemacht: geht man unter eine gewisse, wahrscheinlich von der Linienunschärfe und daher von der Substanz abhängige Spaltbreite herab, so geht der Gewinn an Linienschärfe anscheinend ganz auf Kosten der Intensität. Denn man kann mit breiterem Spalt und kurzer Exposition fast dieselbe Linienschärfe erhalten wie mit schmalen Spalt und langer Exposition. Exponiert man in beiden Fällen auf ungefähr gleiche Schwärzung, so erhält man auch ungefähr gleiche Linienschärfe“.

Man hat es eben<sup>2</sup> sowohl bei den „unverschoben“ wie bei den „verschoben“ gestreuten Primärlinien mit mehr oder weniger schmalen Banden infolge Überlagerung der „Rotationsverschiebung“ zu tun. Daher gelang es uns, mit dem verwendeten Spektrographen relativ geringer Dispersion auch nicht, durch Herabgehen mit der Spaltbreite bis auf 0.005 mm den zu erwartenden Isotopeneffekt (Verdopplung der Linien, z. B. bei

<sup>1</sup> A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II a) 138, 1929, S. 41, 335, 419. (Im weiteren zitiert als I, II, III.) Ferner Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 384, und Naturwiss. 17, 1929, S. 366.

<sup>2</sup> Vgl. W. Gerlach, Ann. Physik (5) 1, 1929, S. 301.

Tetrachlorkohlenstoff), nach dem wir schon lange suchen und den auch A. Petrikal'n<sup>3</sup> kürzlich erwähnte, zu finden.

Die meisten der weiteren Aufnahmen wurden mit 0.03 mm Spaltweite durchgeführt; dies ist merklich weniger, als wir uns mit dem improvisierten Spalt erlauben durften. Daher sind bei den neuen Aufnahmen, abgesehen vom Gewinn infolge Fortfallens der Staubstreifen, auch Einzelheiten erkennbar, die sich früher nicht bemerkbar machten; z. B. die Aufspaltung der Linie  $\nu' = 1600$  in Benzol u. a. m.

### Benzol.

Mehrfach haben wir bereits auf den auffallenden Umstand hingewiesen, daß die Ramanlinie mit der Frequenz  $\nu' = 2945 \text{ cm}^{-1}$ , die sich in allen Substanzen mit aliphatischer C-H-Bindung findet, auch bei Benzol auftritt. Da der Zuordnungsvorgang, d. i. die Ermittlung der charakteristischen Ramanfrequenzen aus den im Streuspektrum vorkommenden verschobenen Linien, nicht immer ganz eindeutig ist, haben wir a. a. O. das Verfahren eingehend diskutiert. Wir verwiesen darauf, daß die fragliche Frequenz sich in jeder Aufnahme mindestens dreimal (vgl. in Tabelle 3 a die Linien Nr. 1, 2, 23), unter günstigen Umständen (bei Überexposition oder Rot-Grün-Sensibilisierung) fünfmal als verschobene Linie einstellt. Wir verwiesen ferner darauf, daß auch in den Reproduktionen von Aufnahmen anderer Autoren (Wood<sup>4</sup>, Petrikal'n und Hochberg<sup>5</sup>), die unter anderen Versuchsbedingungen mit erleichterter Zuordnung arbeiteten, die um 2945 verschobene Frequenz bemerkbar ist.

Da das Auftreten dieser „aliphatischen“ C-H-Frequenz in Benzol doch einigermaßen sonderbar ist, haben wir die Sache weiter verfolgt und geben in Tabelle 3 a die Messungsergebnisse an vier unter etwas verschiedenen Bedingungen gewonnenen Benzolaufnahmen. Platte 78 bezieht sich, zum Unterschied gegen die in unserer ersten Mitteilung ausgewertete Platte 26, auf zweimal über Na destilliertes Benzol, das in neuen Flüssigkeitsgefäß mit ebenen Stirnwänden (vgl. Mitteilung II) aufgenommen wurde. Bei Platte 94 wurde gleichartig behandeltes Benzol 4½ Stunden statt der üblichen Zeit von 2½ Stunden exponiert. Bei Platte 100 wurde der neue Spaltkopf (s. o.) mit 0.03 mm Spaltweite benützt und die Substanz in folgender Weise vorbehandelt: Das von Kahlbaum als „reinst“ erhältliche Benzol mit der Bezeichnung: „für Analyse und Molekulargewichtsbestimmung“ wurde zunächst einmal über Na destilliert unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufes; hierauf

<sup>3</sup> A. Petrikal'n, Z. physikal. Chem. 3, 1929, S. 360.

<sup>4</sup> R. W. Wood, Phil. Mag. 7, 1929, S. 859

<sup>5</sup> A. Petrikal'n, J. Hochberg, Z. physikal. Chemie 3, 1929, S. 217. Dazu Berichtigung S. 405.

\* Die Numerierung der Tabellen erfolgt zur Erleichterung einer allfälligen nachträglichen Diskussion fortlaufend. In Mitt. I hatte die Benzoltabelle die Nr. 3.

wurde es siebenmal ausgefroren und neuerlich unter Verwerfung von Vor- und Nachlauf über Na destilliert. Nach zweimaligem weiterem Ausfrieren wurde es mit der zuletzt abgegossenen Mutterlauge optisch verglichen; u. zw. erstens nach der Schlierenmethode<sup>6</sup>, nach der sich kein deutlicher Unterschied mehr erkennen ließ, und zweitens im Interferometer, wobei sich ein geringer Unterschied entsprechend wenigen Einheiten der 5. Dezimale im Brechungsexponenten ergab. Daraufhin wurde ein zehntes Mal ausgefroren und das so gereinigte Benzol zur Aufnahme Nr. 100 mit 2½ Stunden Expositionszeit verwendet. Dasselbe Benzol wurde bei Platte 107 benützt, wobei die Spaltbreite auf 0.01 mm herabgesetzt, die Expositionszeit auf 9 Stunden erhöht wurde.

Bei den Aufnahmen mit dem feineren Spalt erweist sich die Linie bei  $\nu' = 1590 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. in Tabelle 3 a die Linien Nr. 14 und 15, 28 und 29) als doppelt, ein Befund, der schon von Pringsheim-Rosen<sup>7</sup> und von Wood<sup>8</sup> mitgeteilt wurde. Ferner läßt sich an Linie Nr. 24 deutlich erkennen, daß sie, worauf ebenfalls bereits Wood hingewiesen und was Gerlach (l. c.) photometrisch nachgemessen hat, aus zwei überlagerten Linien besteht. Der Schwerpunkt der stärkeren und schmäleren ist gegen den der schwächeren und breiteren auf unseren Aufnahmen um etwa  $6 \text{ cm}^{-1}$  nach Rot verschoben; das gleiche, nur weniger deutlich ausgeprägt, ist aus dem Aussehen der Linien Nr. 4 und 5 zu folgern.

Vier von den 30 Linien konnten nicht zugeordnet werden; jedoch sind zwei von ihnen (Nr. 7 und 9) an der Sichtbarkeitsgrenze und vielleicht nicht reell. In der Hauptsache, nämlich bezüglich der Existenz einer Frequenz  $\nu' = 2945 \text{ cm}^{-1}$ , ist keinerlei Unterschied zwischen gewöhnlichem und sorgfältigst gereinigtem Benzol vorhanden; die fraglichen Linien Nr. 1, 2 und 23 bleiben in der Intensität nahezu unverändert. — Die vier in Tabelle 3 a vereinigten Einzelbeobachtungen ( $\nu'_1$ ) wurden gemittelt ( $\bar{\nu}'_1$ ), mit der zu Platte 94 gehörigen Intensität ( $I$ ) versehen und hierauf die Zuordnung in der üblichen Weise durchgeführt; die letzte Zeile enthält das Ergebnis bezüglich der Frequenz  $\nu'$  der Ramanlinien.

Alle die bisher an Benzol gesammelten Erfahrungen bestärken uns in unserer Ansicht, daß die sonst nur bei aliphatischer C-H-Bindung vorkommende Frequenz 2945 auch in Benzol vorhanden ist. Wie wir in Mitteilung II feststellten, verschwindet diese Frequenz in monosubstituierten Benzolen, wenn der Substituent selbst keine aliphatische C-H-Bindung aufweist, also z. B. in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Der nächstliegende Schluß wäre, daß eine unter den sechs C-H-Bindungen ausgezeichnet, u. zw. lockerer

<sup>6</sup> F. Emich, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 269, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1923, S. 745. Herrn Hofrat Prof. Dr. F. Emich, in dessen Institut diese Vergleiche durchgeführt wurden, sind wir zu bestem Dank verpflichtet.

<sup>7</sup> P. Pringsheim, B. Rosen, Ztschr. Physik 50, 1928, S. 741.

<sup>8</sup> R. W. Wood, Phil. Mag. 6, 1923, S. 723.

Tabelle 3a.  
Benzol, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Platte 78, 94, 100, 107.

Nr.	Platte 78	Platte 94	Platte 100	Platte 107	$\bar{\nu}_1$	<i>I</i>	Zuordnung	Platte 78	Platte 94	Platte 100	Platte 107	$\bar{\nu}_1$	<i>I</i>	Zuordnung	Nr.
1	24442	42	44	40	24442	1	<i>q</i> —2946	23534	37	40	42	23538	1 br.	<i>m</i> —3054	16
2	24407	07	05	—	24406	1/4	<i>p</i> —2957	22336	35	35	37	22336	3	<i>e</i> —602	17
3	24331	31	32	31	24331	7	Hg <i>h</i> [ <i>q</i> —3057]	22155	53	59	—	22156	00	<i>f</i> —839	18
4	24298	92	95	92	24298	3 br.	<i>p</i> —3060	22091	91	93	93	22092	1	<i>e</i> —846	19
5	24231	31	31	29	24230	2 br.	<i>o</i> —3063	22050	50	53	52	22051	1/2	<i>g</i> —988	20
6	24206	04	05	—	24205	1/4	?	22007	05	07	07	22006	1	<i>f</i> —989	21
7	—	24167	73	—	24170	00	?	21948	49	48	49	21948	10	<i>e</i> —990	22
8	24102	02	02	00	24102	1	<i>k</i> —603	21768	63	63	64	21764	4 br.	<i>k</i> —2941, <i>e</i> —1174	23
9	—	23976	64	—	23970	00	?	21654	52	51	59	21654	8 br.	<i>k</i> —3051	24
10	23854	64	—	—	23859	1/4	<i>k</i> —846	—	21578	—	—	21578	0	<i>e</i> —1360	25
11	23707	07	08	09	23708	8	<i>k</i> —997	21533	32	28	22	21529	1/3	?	26
12	23523	24	25	24	23524	3	<i>k</i> —1181 [ <i>i</i> ]	21466	64	65	61	21464	3 br.	<i>i</i> —3052	27
13	23339	40	41	42	23340	1/2 br.	<i>k</i> —1365 [ <i>i</i> ]	21350	50	57	56	21353	3 br.	<i>e</i> —1587	28
14	23120	26	20	20	23121	2	<i>k</i> —1584	—	—	21338	38	21338	1	<i>e</i> —1600	29
15	—	—	23100	099	23100	1	<i>k</i> —1605	21885	84	81	82	21883	4 br.	<i>e</i> —3055	30

$\bar{\nu}$  602 (3); 844 (1); 991 (10); 1178 (2); 1362 (1/2 br.); 1586 (3 br.); 1603 (1); 2945 (4 br.); 3056 (8 br.).

als die übrigen fünf, denen die aromatische C-H-Frequenz 3056 zukommt, sein müßte.

Diese offenbar einfachste Erklärung würde aber eine schon rein gefühlsmäßig sehr wenig sympathische Unsymmetrie des Benzols verlangen. Sie würde auch in Widerspruch stehen mit dem von L a d e n b u r g und zum Teil auch von H ü b n e r und P e t e r m a n n auf rein chemischem Wege geführten Nachweis der völligen Gleichwertigkeit der Benzolwasserstoffatome, ein Nachweis, dessen Aussage allerdings vielleicht nicht ganz bindend ist. Denn bei allen Untersuchungen dieser Art muß die Voraussetzung gemacht werden, daß im Verlaufe des Konstitutionsbeweises keinerlei Platzwechsel der Substituenten stattfindet; und diese Voraussetzung erscheint uns dann, wenn etwa eine der H-Bindungen lockerer wäre, schon vom energetischen Standpunkte aus durchaus nicht als selbstverständlich.

Hält man aber an der Gleichwertigkeit der H-Atome fest, dann wäre, wie anlässlich einer Diskussion über diesen Gegenstand von befreundeter physikalischer (M. R a d a k o v i c) und chemischer Seite (A. Z i n k e) vorgeschlagen wurde, der Ramanbefund wohl nur so zu erklären; daß sowohl zur Schwingung mit der Frequenz 3056 als mit 2945 jedes der 6 H-Atome des Benzols befähigt ist, daß aber letztere Frequenz nur auftritt, wenn die völlige Symmetrie des Moleküls ungestört vorhanden ist. Daß diese „Symmetrieschwingung“ gerade die Frequenz der aliphatischen C-H-Bindung aufweist, wäre dann ein allerdings merkwürdiger Zufall. Daß sich eine solche Auffassung auch gegenüber einer an Hand eines einfachen Modelles durchgeführten Überschlagsrechnung aufrechterhalten läßt, wird im letzten Abschnitt zu zeigen versucht werden.

Benzylalkohol (Tabelle 35) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Die Substanz wurde zweimal unter vermindertem Druck destilliert, zeigte aber nach zweistündiger Exposition trotzdem

Tabelle 35.

Benzylalkohol,  $C_6H_5CH_2OH$ , Pl. 102.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24334	8	Hg $\eta$ [q-3054]	23507	1/2 br.	k-1198 [j]	21744	1	e--1194
24291	00	p-3062	23114	00	k-1591	21658	1	k-3047
24237	0 br.	o-3056	22801	1	e-137	21573	00	e-1365
24092	00	k-613	22323	0	e-615	21342	2	e--1596
23912	00	k-793 [z]	22142	0	e-796	19892	3	e-3046
23699	3	k-1006	21943	3	e-995			
23675	1/2	k-1030	21845	1	e-1093			
$\nu$	(137) (1); 614 (0); 794 (0); 1000 (3); (1093) (1); 1196 (1); (1365) (00); 1594 (2); 3050 (3 br.).							

einen starken kontinuierlichen Untergrund. Abschwächen der entwickelten Platte bringt keine nennenswerten Vorteile; ausgemessen wurde sowohl vor als nach der Abschwächung.

## Dimethylanilin.

(Tabelle 36) (Bezeichnung: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke“).

Die Substanz verliert auch nach zweimaliger Destillation nicht die schwache Gelbfärbung, die sich bei der Exposition

Tabelle 36.

Dimethylanilin,  $C_6H_5N(CH_3)_2$ , Pl. 110.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24445	00	<i>p</i> -2908	22794	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -144?	21598	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -1340 [ <i>i</i> ]
24378	00	<i>o</i> -2915	22201	2	<i>e</i> -737	21493	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -1445
23968	1	<i>k</i> -737	22001	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -994	21342	3 br.	<i>e</i> -1596
23763	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> -753	21953	3	<i>e</i> -985	19883	2 br.	<i>e</i> -3055
23711	2	<i>k</i> -994	21909	2	<i>e</i> -1029	17575	1	<i>c</i> -733
23673	1	<i>k</i> -1032	21789	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> -2916			
23107	2	<i>k</i> -1598	21650	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> -3055			
$\nu$	(144?) ( $\frac{1}{2}$ ); 740 (2); 991 (3); 1030 (2); 1344 ( $\frac{1}{4}$ ); (1445) ( $\frac{1}{4}$ ) 1597 (3 br.); 2913 ( $\frac{1}{2}$ ); 3055 (3 br.);							

Tabelle 37.

Äthylbenzol,  $C_6H_5C_2H_5$ , Pl. 99.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24456	3	<i>q</i> -2932	23100	5	<i>k</i> -1605	21743	4 br.	<i>e</i> -1195 [ <i>k</i> ]
24421	3	<i>p</i> -2932 [ <i>q</i> ]	22788	5 br.	<i>e</i> -150	21676	2 br.	?
24388	$\frac{1}{4}$	<i>p</i> -2965	22647	$\frac{1}{2}$ br.	<i>m</i> -2945	21655	6 br.	<i>k</i> -3050
24354	2 br.	<i>o</i> -2939	22545	$\frac{1}{2}$ br.	<i>m</i> -3047	21590	0	<i>i</i> -2926
24335	8 br.	Hg <i>h</i> [ <i>q</i> , <i>o</i> ]	22456	2	<i>e</i> -482	21549	$\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> -2967 [ <i>e</i> , <i>f</i> ]
24297	1 br.	<i>p</i> -3056	22387	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -551 [ <i>f</i> ]	21496	3 br.	<i>e</i> -1442
24238	2 br.	<i>o</i> -3055	22322	2	<i>e</i> -616	21468	2 br.	<i>i</i> -3048
24149	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> -556	22230	0	<i>f</i> -765	21358	1	<i>f</i> -1637
24086	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -619	22187	1 br.	?	21338	4	<i>e</i> -1600
23940	2	<i>k</i> -765	22173	4	<i>e</i> -765	20004	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -2934
23744	1	<i>k</i> -961 [ <i>i</i> ]	22100	$\frac{1}{2}$ br.	<i>g</i> -939	19966	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> -2972
23701	4	<i>k</i> -1004	22039	$\frac{1}{2}$ br.	<i>f</i> -956	19885	2 br.	<i>e</i> -3053
23675	2	<i>k</i> -1030	21976	2	<i>e</i> -962 [ <i>f</i> ]	18151	3	<i>c</i> -157
23643	$\frac{1}{4}$	?	21939	10	<i>e</i> -999	17826	1	<i>c</i> -482
23550	1	<i>k</i> -1155 [ <i>i</i> ]	21911	3	<i>e</i> -1027	17749	0	<i>c</i> -559
23509	2 br.	<i>k</i> -1196 [ <i>i</i> ]	21844	2 br.	<i>f</i> -1151	17684	1	<i>c</i> -624
23322	0 br.	<i>k</i> -1383 [ <i>i</i> ]	21809	2 br.	<i>f</i> -1186	17539	1	<i>c</i> -769
23259	2 br.	<i>k</i> -1446	21777	4 br.	<i>e</i> -1161 [ <i>k</i> ]			
$\nu$	153 (4 br.); 482 (2); 555 ( $\frac{1}{2}$ ); 620 (2); 766 (4); 960 (2); 1001 (8); 1028 (3); 1156 (3 br.); 1192 (2 br.); (1386) (0 br.); 1444 (3 br.); 1603 (5); 2934 (3 br.); 2962 ( $\frac{1}{2}$ br.); 3051 (5 br.).							

noch etwas vertieft und hinreicht, um trotz  $3\frac{1}{4}$ stündiger Exposition zwar nicht den Untergrund, aber dafür das Linienspektrum sehr lichtschwach zu machen.

Äthylbenzol (Tabelle 37) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Nach zweimaliger Destillation über Natrium wurde  $2\frac{1}{2}$  Stunden exponiert und das sehr linienreiche Streuspektrum der Tabelle 37 erhalten. Drei von den enthaltenen 53 Linien konnten nicht zugeordnet werden.

Benzonitril (Tabelle 38) (Bezeichnung: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke“).

Die Vorbehandlung war einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Nach  $2\frac{1}{4}$  Stunden ergab sich ein schönes Ramanspektrum, in dem aber sämtliche Linien doppelt waren, offenbar infolge einer Störung bei der Exposition. Da sich die „verwackelten“ Linien ohne Schwierigkeit als solche erkennen ließen, wurde die Aufnahme nicht wiederholt. — Das dreifach an C gebundene Stickstoffatom liefert eine in die „spektrale Lücke“ zwischen 1800 und 2800  $cm^{-1}$  fallende Linie bei  $\nu' = 2227\text{ }cm^{-1}$ . Petrikaln (l. c.) gibt für sie an:  $\lambda = 4.48\text{ }\mu$ , also  $\nu' = \frac{1}{\lambda} = 2232\text{ }cm^{-1}$ ; über die Lage der anderen Linien (abgesehen von  $\lambda = 3.25\text{ }\mu$ , also  $\nu' = 3076$ ) sind bei Petrikaln keine Angaben gemacht. Ein solcher Vergleich wäre bezüglich der nicht zum Benzolkern gehörigen Linien (die „beständigen“ Benzolfrequenzen liegen bei: 610, 1000, 1160, 1370, 1600, 3056), nämlich hier

Tabelle 38.

Benzonitril,  $C_6H_5CN$ , Pl. 104.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24336	4	Hg <i>h</i> [ <i>g</i> -3052]	22564	0	<i>e</i> -374	21455	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -3061
24285	00	<i>p</i> -3068	22478	6	<i>k</i> -2227 [ <i>e</i> ]	21403	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -1592
24231	00	<i>o</i> -3062 [ <i>k</i> ]	22392	1	<i>e</i> -546	21345	4	<i>e</i> -1593
24160	0	<i>k</i> -545	22318	1	<i>e</i> -620	20766	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -2229
24088	0	<i>k</i> -617	22292	2	<i>i</i> -2224	20711	4	<i>e</i> -2227
23948	0	<i>k</i> -757	22189	2 br.	<i>e</i> -749	19877	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -3061
23703	3	<i>k</i> -1002	22001	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -994	18136	3	<i>c</i> -172
23526	1	<i>k</i> -1179	21941	6	<i>e</i> -997	17924	0	<i>c</i> -384
23512	2	<i>k</i> -1193 [ <i>i</i> ]	21767	2	<i>e</i> -1171	17849	1	<i>c</i> -459
23106	3	<i>k</i> -1599	21752	3	<i>e</i> -1186	17764	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -544
22771	4 br.	<i>e</i> -167	21642	4 br.	<i>k</i> -3063			
$\nu'$	170 (4 br.); 379 (0); (460) ( $\frac{1}{2}$ ); 545 (1); 619 (1); 754 (2 br.); 998 (5); 1175 (2); 1190 (3); 1595 (4); 2227 (5); 3063 (4 br.).							

bezüglich  $\nu' = 170, 379, 545, 754, 2227$ , deshalb von Interesse, weil gegen die niederste dieser Frequenz ein gewisser Verdacht hinsichtlich ihrer Realität besteht.

Benzylchlorid (Tabelle 39) (Bezeichnung: Kahlbaum, reinst“).

Die Substanz wurde einmal unter vermindertem Druck destilliert; nach einer Stunde Exposition trat Gelbfärbung und Trübung ein, so daß die Füllung erneuert werden mußte. Nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden Gesamtzeit der Exposition ergab sich ein Spektrum mit starkem Untergrund im blaugrünen Teil; im violetten Teil waren die Linien wegen der Gelbfärbung nur recht schwach vertreten. Daher kommen mehrere Ramanlinien nur einmal als verschobene Linien vor; bezüglich der beständigen Benzolfrequenzen, deren Existenz und Lage gesichert ist aus anderen Erfahrungen, schadet dies nichts. Bezüglich der Sicherheit in der Existenz der niederen Frequenzen (143 bis 319) sind Gelbfärbung und Untergrund sehr störend. Eine der 36 Linien konnte nicht zugeordnet werden. Wie in allen Halogenderivaten treten auch hier blauverschobene, sogenannte anti-stokesche Linien auf.

Tabelle 39.

Benzylchlorid,  $C_6H_5CH_2Cl$ , Pl. 93.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24335	3	Hg <sup>h</sup> [q-3057]	23543	$\frac{1}{2}$	k-1162	22380	00	f-614
24296	0	p-3057	23495	2	k-1210	22324	0 br.	e-614
24237	$\frac{1}{2}$	o-3056 [k]	23442	2 br.	k-1263	22267	3 br.	e-671
24086	$\frac{1}{2}$	k-619	23411	00	e+473	22179	$\frac{1}{4}$	e-759
24031	2 br.	k-674	23259	00	e+321	22137	$\frac{1}{4}$	e-801
23960	1	k-745	23214	00	e+276	22017	0	?
23892	1	k-813	23105	2	k-1600	21946	3	e-992
23843	00	i-673	23077	1	e+139	21743	1 br.	e-1195=k-2962
23751	00	i-765	22790	2 br.	e-148	21665	1 br.	k-3040 [e]
23701	3	k-1004 [i]	22677	0	e-261	21346	1 br.	e-1592
23675	1	k-1030	22620	0	e-318	19977	0	e-2961
23617	0	k-1088	22473	1	e-465	19886	2 br.	e-3052
$\nu'$	143 (2); 269 (0); 319 (0); 469 (1); 616 ( $\frac{1}{2}$ ) 673 (3 br.) 756 ( $\frac{1}{2}$ ); 807 (1); 998 (3); (1030) (1); (1088) (0); (1162) ( $\frac{1}{2}$ ); (1210) (2); (1263) (2); 1596 (1 br.); 2962 (1 br.); 3046 (2 br.).							

Benzoylchlorid (Tabelle 40) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Vorbehandlung: Einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Auch hier entstand nach nur 2 Stunden Exposition ein starker Untergrund, der aber, da die verschobenen Linien sehr kräftig hervortreten, nicht weiter stört.

Tabelle 40.  
Benzoylchlorid,  $C_6H_5COCl$ , Pl. 98.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24391	1/2 br.	<i>k</i> -314	23250	2	<i>e</i> +318	21774	3 br.	<i>e</i> -1164
24319	1	<i>g</i> -3069	23106	10	<i>k</i> -1599 [ <i>e</i> ]	21740	3 br.	<i>e</i> -1198
24283	1	<i>k</i> -422 [ <i>p</i> ]	22780	4 br.	<i>e</i> -158	21640	4 br.	<i>k</i> -3065
24221	1	<i>o</i> -3072	22749	1	<i>i</i> -1767	21451	1/4	<i>i</i> -3065
24201	2	<i>k</i> -504 [ <i>i</i> ]	22686	00	<i>f</i> -309	21408	0	<i>f</i> -1587
24092	2	<i>k</i> -613	22623	3	<i>e</i> -315	21348	5	<i>e</i> -1590
24037	2	<i>k</i> -668	22521	2 br.	<i>e</i> -417	21209	1	<i>f</i> -1786
23935	1/2	<i>k</i> -770	22433	3	<i>e</i> -505	21168	4	<i>e</i> -1770
23908	1/3	<i>i</i> -608	22323	3	<i>e</i> -615	19882	2 br.	<i>e</i> -3056
23695	8	<i>k</i> -1010	22271	3	<i>e</i> -667	18144	1/3	<i>c</i> -164
23671	2	<i>k</i> -1034	22165	0	<i>e</i> -773	17905	1/2	<i>c</i> -403
23526	4 br.	<i>k</i> -1179	21997	1/4	<i>f</i> -998	17802	1/2	<i>c</i> -506
23495	4 br.	<i>k</i> -1210 [ <i>i</i> ]	21939	5	<i>e</i> -999	17690	1/3	<i>c</i> -618
23342	1/2	<i>i</i> -1174	21916	2	<i>e</i> -1022	17634	1/2	<i>c</i> -674
23307	1/2	<i>i</i> -1209	21832	00	<i>f</i> -1163			
$\nu'$		161 (3 br.); 314 (3); 412 (1); 505 (3); 615 (3); 670 (3); 771 (1/2); 1003 (6); 1028 (2); 1168 (3 br.); 1206 (3 br.); 1592 (6); 1774 (4); 3067 (4 br.).						

Benzophenon (Tabelle 41) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Die Substanz ist schwach gelblich gefärbt, so daß die violetten Linien gänzlich absorbiert werden und im Spektrum fehlen. Außerdem muß die Aufnahme wegen des hohen Schmelzpunktes bei 60° gemacht werden, was erfahrungsgemäß nicht günstig für die Intensität der rotverschobenen Linien ist.

Tabelle 41.  
Benzophenon,  $C_6H_5COC_6H_5$ , Pl. 105.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
22794	2	<i>e</i> -144	22181	1	<i>e</i> -757	21452	1/4	<i>i</i> -3064
22705	4 br.	<i>e</i> -233	22091	1/4	?	21405	1/4	<i>f</i> -1590
22657	1 br.	?	22002	1/2	<i>f</i> -993	21345	6	<i>e</i> -1593 [ <i>f</i> ]
22538	1	<i>m</i> -3054	21941	6	<i>e</i> -997	21286	5	<i>e</i> -1652
22437	00	<i>g</i> -602	21916	2	<i>e</i> -1022	19882	3 br.	<i>e</i> -3056
22381	2	<i>f</i> -614	21833	00 br.	<i>f</i> -1162	18088	1	<i>c</i> -220
22328	3	<i>e</i> -610	21796	5 br.	<i>e</i> -1142	17688	1	<i>c</i> -620
22285	00	<i>f</i> -710	21670	2	<i>k</i> -3035	17536	1	<i>c</i> -772
22223	2	<i>e</i> -715	21586	00	<i>e</i> -1352	17145	0	<i>c</i> -1163
$\nu'$		(144) (2); 227 (4 br.); 615 (3); 713 (2); 764 (1); 995 (6); (1022) (2); 1156 (5 br.); (1352) (00); 1592 (6); 1652 (5); 3052 (3 br.).						

Trotzdem waren nach  $3\frac{1}{4}$  Stunden Exposition die verschobenen Linien im blaugrünen Teil so kräftig vertreten, daß auch häufig die verschobenen Hg-*f*-Linien erkennbar waren und wesentliche Zuordnungsschwierigkeiten nicht entstanden.

Azetophenon (vgl. Mitt. II, Tabelle 23) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Die Aufnahme für Azetophenon wurde mit längerer Exposition ( $3\frac{1}{2}$  Stunden) wiederholt, die Substanz aber vorher vakuumdestilliert und während der Exposition einmal wegen schwacher Gelbfärbung erneuert. Die Messungsergebnisse der neuen Platte Nr. 92 wurden mit denen von Tabelle 23, Platte 76, kombiniert und führten zu folgenden Werten der Ramanfrequenzen:

neue Werte: 161 (4); 388 (1); 613 (3); 731 (3); 946 (1); 999 (5);  
 alte Werte: — ; — ; 614 (3); 727 (3); — ; 1000 (5);  
 neue Werte: 1025 (3); 1074 (4); 1155 (1); 1263 (3); 1483 ( $\frac{1}{2}$ );  
 alte Werte: 1026 (3); 1075 (4); (1160) (1); 1264 (3); 1483 ( $\frac{1}{2}$ );  
 neue Werte: 1597 (6); 1679 (5); 2923 (4 br.); 3063 (4 br.);  
 alte Werte: 1596 (6); 1678 (5); 2928 (3 br.); 3064 (4 br.).

Azetaldehyd (Tabelle 42) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Obwohl nicht in die aromatische Reihe gehörig, seien die Ergebnisse an dieser Substanz wegen des Vergleiches, insbesondere mit Benzaldehyd, hier angeführt. Wegen des tiefen Siedepunktes mußte während der Aufnahme mit Eiswasser gekühlt werden. Es tritt schwache Gelbfärbung auf, und die Ramanlinien sind trotz  $2\frac{1}{2}$ stündiger Aufnahme unterexponiert und auf dem ziemlich starken kontinuierlichen Untergrund schlecht zu erkennen. Unter ihnen sind zwei bandartige Gebilde, deren Ränder aber so unscharf sind, daß eine Breitenbestimmung nicht durchzuführen war. Auf einer nur 45 Minuten exponierten Aufnahme war zwischen der *g*- und *f*-Linie

Tabelle 42.

Azetaldehyd,  $\text{CH}_3\text{COH}$ , Pl. 101, 106, 108.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24475	2 br.	<i>g</i> -2913	22795	1	?	21603	2 br.	<i>i</i> -2913
24440	1 br.	<i>p</i> -2913	22431	2	<i>e</i> -507	21513	2 br.	<i>e</i> -1425
24374	$\frac{1}{2}$ br.	<i>o</i> -2919	22055	$\frac{1}{2}$ s.br.	<i>f</i> -940	21222	2 br.	<i>e</i> -1716
23804	$\frac{1}{2}$ s.br.	<i>k</i> -901	21984	1 s.br.	<i>e</i> -954	20024	2 br.	<i>e</i> -2914
23569	$\frac{1}{2}$ s.br.	<i>k</i> -1136 [ <i>i</i> ]	21872	2 s.br.	<i>f</i> -1123	17806	1	<i>c</i> -502
23291	1 s.br.	<i>k</i> -1414	21792	8 br.	<i>e</i> -1146 [ <i>k</i> ]			
$\nu$		505 (2); 932 (1, s. br.); 2914 (6 br.);			1136 (2, s. br.); 1420 (2 br.); (1716) (2);			

des blauen Quecksilbertriplets die gegen  $k$  um 1700 verschobene Linie (C = O-Frequenz) deutlich zu erkennen und zu messen.

### Diskussion.

In der dritten Mitteilung haben wir zum Schluß die Meinung ausgesprochen, daß zur Deutung der in den Raman-spektren mehratomiger Moleküle auftretenden Eigenfrequenzen die Theorie der Koppelschwingungen heranzuziehen sei; als erster Schritt in dieser Richtung möge die Behandlung des folgenden einfachen Falles angesehen werden: Gegeben seien drei in einer Geraden gelegene Massen  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ , die untereinander durch Federkräfte so verbunden seien, daß bei Veränderung der gegenseitigen Entfernung je zweier Massen die den Elongationen  $x$  und  $x'$  proportionalen rücktreibenden Kräfte  $f \cdot x$  und  $f' \cdot x'$  auftreten. (Fig. 1.) Dieses Modell würde

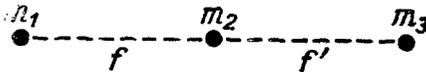


Fig. 1.

etwa dem Wassermolekül H-O-H entsprechen, vorausgesetzt, daß alle 3 Atome in einer Geraden liegen. Es würde aber auch in erster Näherung komplizierter aufgebauten Molekülen entsprechen, wenn gewisse Gruppen in ihnen relativ so fest zusammengehalten werden, daß drei derartige Gruppen als kompakte Massen  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  angesehen werden können. Man kann also z. B. das Benzolmolekül auf dieses Modell zurückführen, wenn es sich etwa um die Koppelschwingung zweier H-Atome in Parastellung handelt; dann würden  $m_1$  und  $m_3$  die Wasserstoffatome,  $m_2$  den Molekülrest  $C_6H_4$  bedeuten.

Ähnliche Schwingungsprobleme findet man in den meisten Lehrbüchern der Mechanik behandelt<sup>9</sup>, auf welche bezüglich der Ableitung hingewiesen werden kann. Das Ergebnis läßt sich in folgender Form schreiben: Gerät ein System wie in Fig. 1 in longitudinale Schwingungen, so führt jede der Massen  $m_1$  und  $m_3$  eine Doppelschwingung aus, deren Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  gegeben sind aus:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right)^2 - 4 \frac{f'}{\mu'} \cdot \frac{f}{\mu''}} \right], \quad (1)$$

worin zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad \frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_2} \qquad \frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2 + m_3}.$$

Wir spezialisieren Formel 1 für folgende Grenzfälle:

a) Es sei  $f = 0$ , d. h. man hat es mit nur zwei gegeneinander schwingenden Massen  $m_2$  und  $m_3$ , die durch die Feder  $f'$  an-

<sup>9</sup> Vgl. etwa Cl. Schaefer, Einführung in die theoret. Physik, Bd. I, oder A. Föppl, Vorlesungen über techn. Mechanik, Bd. IV.

einandergebunden sind (zweiatomiges Molekül), zu tun, dann wird:

$$\omega_1^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f''}{\mu'} \quad \omega_2^2 = 0, \quad (2)$$

eine Formel, die schon in allen unseren Mitteilungen Verwendung gefunden hat.

b) Es sei  $\frac{f}{\mu}$  so klein, daß sein Wert additiv neben  $\frac{f''}{\mu'}$  vernachlässigt werden kann. Also  $\frac{f}{\mu} \ll \frac{f''}{\mu'}$ ; dann wird nach Gl. 1

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \frac{f''}{\mu'} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{f}{\mu} \frac{f''}{\mu'}} \right].$$

Da  $\frac{1}{\mu''}$  kleiner als  $\frac{1}{\mu}$  ist, so ist auch  $\frac{f}{\mu''} \ll \frac{f''}{\mu'}$ ; der vierfache Quotient beider Größen ist klein gegen 1 und die Wurzel kann entwickelt werden:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \frac{f''}{\mu'} \left[ 1 \pm \left( 1 - 2 \frac{f}{\mu} \frac{f''}{\mu'} \right) \right],$$

daraus folgt:

$$\omega_1^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f''}{\mu'} \quad \omega_2^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f}{\mu'} \quad (3)$$

Das System besitzt also zwei Frequenzen:  $\omega_1$  und  $\omega_2$ ; die erstere ist dieselbe wie im Falle a), wie wenn nur die beiden Massen  $m_2$  und  $m_3$  vorhanden wären. Wie demnach  $m_1$  aufgebaut und wie  $f$  beschaffen, ist für  $\omega_1$  gleichgültig, wenn nur  $\frac{f}{\mu}$  klein ist gegen  $\frac{f''}{\mu'}$ , sei es deshalb, weil  $f$  klein ist gegen  $f'$ , oder weil  $\mu$  groß ist gegen  $\mu'$ , beziehungsweise weil  $m_1$  groß ist gegen  $m_3$ . (Man denke dabei etwa an Phenol und an seine schwingenden Gruppen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-H, wo  $m_1 = 77 m_2$  und  $f$ , nach der Spaltungsarbeit beurteilt, ungefähr  $\frac{2}{3} f'$  ist.) Dies entspricht also dem Fall, den wir in Mitteilung III in Anlehnung an die Ausdrucksweise in der Ultrarotspektroskopie als „innere Schwingung“ bezeichnet haben, bei der die für den Bau einer Gruppe (z. B. O—H, C—H, C=O, C≡N) charakteristische Frequenz nicht oder nur durch sekundäre (konstitutionelle) Einflüsse vom Aufbau des Molekülrestes, an den die Gruppe gebunden ist, abhängt. Solche Moleküle, in denen derartige innere oder Atomschwingungen nachweisbar sind, müssen aber nach Gl. 3 auch einer Schwingung mit der Frequenz  $\omega_2$  fähig sein. Da  $\frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2 + m_3}$  ist, so bedeutet dies eine Bewegung, bei der die ganze Masse der aus  $m_2 + m_3$  bestehenden Gruppe gegen den Molekülrest  $m_1$  schwingt; das ist also das, was wir „äußere“ oder Gruppenschwingung nannten und wofür wir Beispiele in den schwingenden Komplexen CH<sub>3</sub>, OH, NH<sub>2</sub> angeben konnten.

In einem mechanischen System würde es kaum gelingen, die schnelle Schwingung  $\omega_1$  anzuregen, ohne daß sich in sehr kurzer Zeit auch die zweite Frequenz  $\omega_2$  einstellt. Wie die Verhältnisse bei der optischen Anregung liegen, ist unbekannt. Im Sinne der Quantenauffassung dürfte es gestattet sein, jeder der Frequenzen eine eigene Energiestufe  $h\omega_1$  und  $h\omega_2$  zuzuschreiben, so daß Anregungen (Ramanlinien) mit  $h\omega_1$ ,  $h\omega_2$  und  $h\omega_1 \pm h\omega_2$  erwartet werden könnten.

c) Es sei  $m_1 = m_3 = m$ ;  $m_2 = M$ ;  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$ ;  $f = f'$ ; ein durch völlige Symmetrie ausgezeichneter Fall. Dann wird nach Gl. 1

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \left[ \frac{f}{\mu} \pm \sqrt{\frac{f^2}{\mu^2} - \frac{f}{\mu} \cdot \frac{f}{\mu'}} \right] = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f}{\mu} \left( 1 \pm \frac{m}{m+M} \right). \quad (4)$$

Diese Symmetrieschwingung äußert sich also folgendermaßen: Wäre nur  $M$  und ein einziges  $m$  vorhanden, so entstünden nach Gl. 2 die „mittleren“ Frequenzen

$$\omega^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{f}{\mu}.$$

Sind aber zwei Massen  $m$  symmetrisch an  $M$  gebunden, dann spaltet sich  $\omega$  in zwei Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , die nach Gl. 4 um gleich viel nach höheren und tieferen Werten verschoben sind; um wieviel, hängt von der Größe der zentralen Masse ab. Ist  $M$  neben  $m$  vernachlässigbar, dann ist  $\omega_1 = \omega\sqrt{2}$ ,  $\omega_2 = 0$ ; ist umgekehrt  $m$  sehr klein gegen  $M$ , dann liegen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  links und rechts dicht neben  $\omega$ .

Diese Symmetrieschwingung kann offenbar nur auftreten, wenn wirklich beide Massen  $m$  in Schwingung versetzt werden, wozu die Anregungsenergie  $h(\omega_1 + \omega_2) = 2h\omega$  nötig ist. Wird nur  $h\omega$  zugeführt, dann entsteht die Frequenz  $\omega$ , und erst wenn noch ein zweites Quantum  $h\omega$  eingestrahlt wird, tritt die Spaltung in  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ein.

Von den in b) und c) besprochenen Spezialfällen kann man bei der Diskussion auch des in der vorliegenden Arbeit gebrachten Tatsachenmaterials an herausgegriffenen Linien Gebrauch machen. Zur Übersicht sind zunächst analog wie in den beiden ersten Mitteilungen die Ergebnisse der Tabellen 3 a sowie 25 bis 42 in Figur 2 graphisch zusammengestellt<sup>10</sup>. Zu Vergleichszwecken wurden überdies die Substanzen Azeton Tab. 5, Mitteilung I) sowie Azetophenon und Benzaldehyd (Tabelle 22 und 23, Mitteilung II) neuerlich eingezeichnet.

Die aromatische C-H-Frequenz mit dem mittleren Wert  $\nu'_0 = 3050 \text{ cm}$  soll im folgenden wieder als Bezugsfrequenz

<sup>10</sup> Entlang der Skala der Wellenzahlen sind zu jeder Substanz die Frequenzen  $\nu'$  aufgetragen. Die Linienhöhe ist ein ungefähres Maß der geschätzten Schwärzung, wobei Intensitäten unter 1 oder ober 5 nicht mehr unterschieden sind. Besondere Breite der Linien ist durch Strichlierung angedeutet.

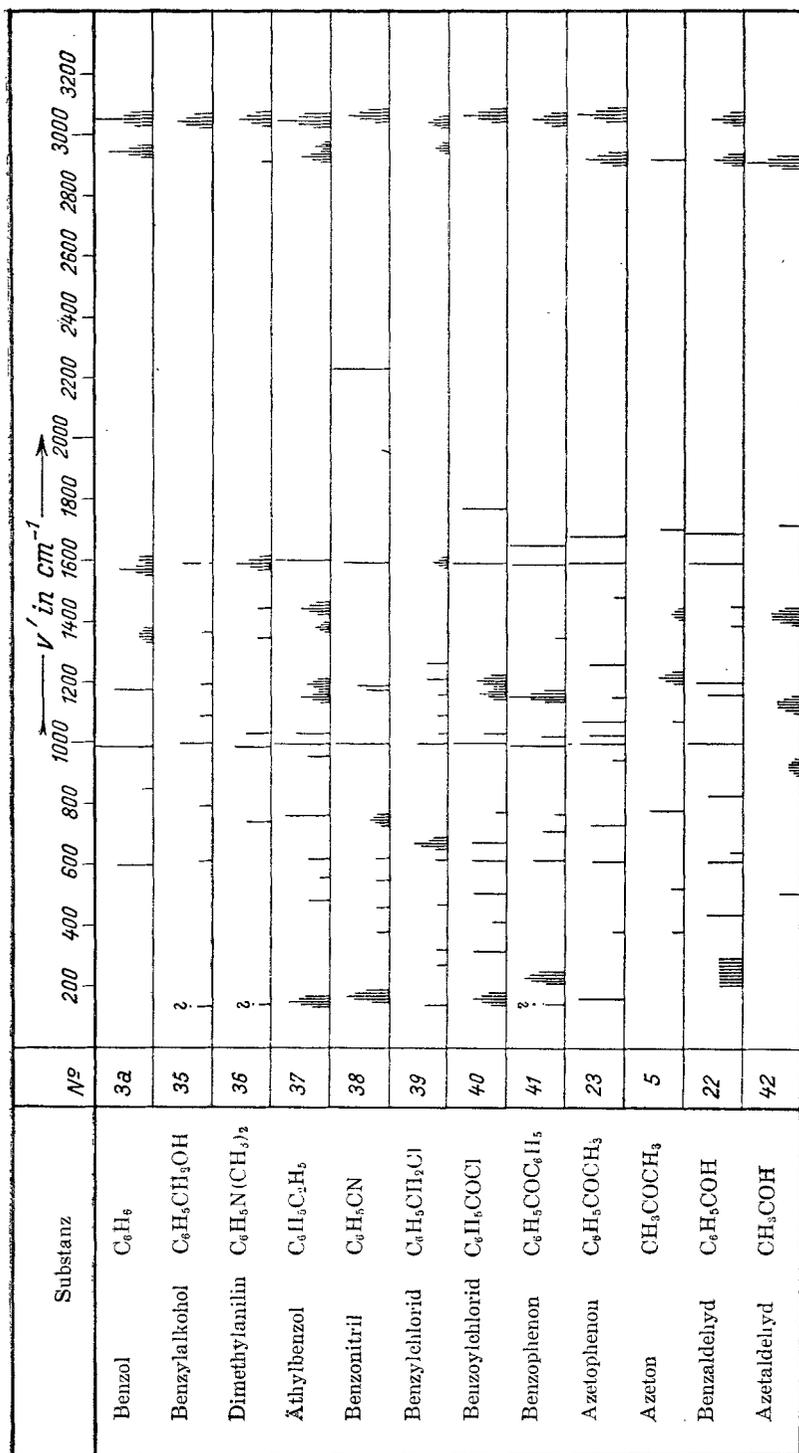


Fig. 2.

dienen; setzt man die rücktreibende Kraft  $f$  als proportional der Spaltungsarbeit  $A$  voraus, so läßt sich Gl. 2 schreiben

$$\nu' = \text{Const.} \sqrt{\frac{A}{\mu}} = 291 \cdot 5 \sqrt{\frac{A}{\mu}}. \quad (6)$$

Der Wert des Proportionalitätsfaktors wird  $\text{Const.} = 291 \cdot 5$ , wenn, so wie in Mitteilung III,  $\nu'_0 = 3050$ ,  $A = 101$  Cal/Mol (Spaltungsarbeit für die aromatische C-H-Bindung) und  $\frac{1}{\mu} = 1 + \frac{1}{12} = 1 \cdot 0833$  (ein H-Atom schwingt gegen ein C-Atom) gesetzt wird.

Beispiele für innere Schwingungen. Zu den schon in der III. Mitteilung besprochenen Fällen der aromatischen ( $\nu' = 3050$ ) und aliphatischen ( $\nu' = 2920$ ) C-H-Bindung der „beständigen“ Benzolkernlinien bei  $\nu' = 600, 990, 1180, 1350$  und  $1850$ , der  $\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ -Bindung bei  $\nu' = 1340$  und der C=O-Bindung bei  $\nu' = 1700 \text{ cm}^{-1}$  kommen in Fig. 2 erstens neue Beispiele für die C=O-Doppelbindung (vgl. Nr. 40, 41, 42) und zweitens die C≡N-Bindung (Nr. 38) dazu. In bezug auf die C=O-Doppelbindung sei auf den stark verschiebenden, bindungsfestigenden Einfluß verwiesen, den in Benzoylchlorid das Cl-Atom ausübt. Wir sind im Begriffe, eine Anzahl neuer Substanzen mit solchen C=O-Bindungen aufzunehmen und haben die Absicht, diese konstitutionellen Einflüsse an Hand eines größeren Erfahrungsmaterials zu diskutieren.

Die dreifache CN-Bindung wäre nach Formel 5 (mit  $A = 212$  Cal/Mol<sup>11</sup> und  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{12} + \frac{1}{14} = 0 \cdot 1547$ ) bei  $\nu'_1 = 1670^{-1}$  zu erwarten, während sie nach Tabelle 38 bei  $2227 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Dieser Unterschied ist viel zu groß, als daß er auf Unsicherheit des Zahlenwertes von  $A$  oder etwa auf das nur annäherungsweise Erfülltsein der zu Formel 3 notwendigen Bedingungen geschoben werden könnte. Man kann sich aber vielleicht die Lage dieser Frequenz in folgender Art erklären: so wie es, vgl. S. 294, schwierig wäre, ein mechanisches System nur mit der Frequenz  $\omega_1$  und nicht mit  $\omega_2$  zu erregen, wenn  $\omega_1$  sehr viel größer ist als  $\omega_2$ , so könnte irgendeine korrespondierende Ursache es bewirken, daß der Quantensprung um  $h(\omega_1 + \omega_2)$  oder um  $h\omega_2$  wesentlich häufiger ist als der um  $h\omega_1$ ; nun ist für die Gruppenfrequenz  $\nu'_2$  des CN-Komplexes (vgl. w. u.) ein Wert von ungefähr 592 zu erwarten, und in der Tat ist eine Linie bei 545 vorhanden. Faßt man diese als zu  $\omega_2$  gehörig auf, so wird  $\nu'_1 + \nu'_2 = 2215$ , ein Wert, der die Frequenz bei 2227 vollkommen erklären würde.

<sup>11</sup> H. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. 24, Kap. 6.

## Beispiele für äußere Schwingungen.

Die Frequenz der gegen den Rest  $C_6H_5CH_2$  schwingenden O-H-Gruppe in Benzylalkohol wäre nach Gl. 5 mit  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{17} + \frac{1}{91} = 0.0698$  und mit  $A = 94$  Cal/Mol zu erwarten bei

$$\nu' = 291.5 \sqrt{94 \cdot 0.0698} = 747.$$

Bei  $\nu' = 794 \text{ cm}^{-1}$  liegt eine der beiden gesicherten und nicht zu den beständigen Benzolkernlinien gehörigen Frequenzen des Benzylalkohols. Die zugehörige innere Schwingung der O-H-Bindung konnte ebenso wie bei den Fettsäuren auch hier nicht beobachtet werden. Daß die aliphatische C-H-Bindung sich im Benzylalkohol nicht äußerte, dürfte an den ungünstigen Versuchsbedingungen gelegen sein.

Die  $CH_3$ -Gruppenschwingung des Dimethylanilins wäre mit  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{15} + \frac{1}{91} = 0.0777$  und mit  $A = 70$  Cal/Mol als Spaltungsarbeit für eine aliphatische N-C-Bindung bei

$$\nu' = 291.5 \sqrt{70 \cdot 0.0777} = 614 \text{ cm}^{-1}$$

zu erwarten. Der Erwartungswert ist hier, wie in den meisten Fällen, zu tief, denn eine der nicht zum Benzolkern gehörigen Linien liegt bei  $740 \text{ cm}^{-1}$ ; und daß sie der betreffenden Gruppenfrequenz zugehört, sieht man aus einem Vergleich mit Äthylbenzol, in welchem, wie wir in Mitteilung III zeigten,  $\nu' = 766$  der  $CH_3$ -Schwingung entspricht. Da für diese Schwingung  $\frac{1}{\mu}$  in Äthylbenzol und in Dimethylanilin zufällig den gleichen Wert hat und  $A$  in ersterem Falle 71, im zweiten 70 Cal/Mol ist, so folgt aus diesem Vergleich

$$\nu' = 766 \sqrt{70/71} = 751$$

in genügender Übereinstimmung mit der Beobachtung.

In Benzonitril wäre die Schwingung der CN-Gruppe nach Gl. 5 mit  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{26} + \frac{1}{17} = 0.0515$  und mit dem für den vorliegenden Fall wohl nur näherungsweise verwendbaren Wert für die Spaltungsarbeit  $A = 80$  einer  $C_{ar}-C_{al}$ -Bindung zu erwarten bei

$$\nu' = 291.5 \sqrt{80 \cdot 0.0515} = 592 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei 545 liegt eine der für dieses Monoderivat charakteristischen Frequenzen. Dies ist jener Wert, der weiter oben zur Deutung der Frequenz 2227 herangezogen wurde.

In Azetaldehyd läßt sich die Schwingung der beiden Gruppen  $(CH_3)-(COH)$  gegeneinander aus dem Vergleich mit Azeton finden. Daß in diesem ( $\frac{1}{\mu} = 0.0900$ ) die Frequenz 783 der  $CH_3$ -Gruppe entspricht, ist aus der Mitteilung III bekannt; daher ist für Azetaldehyd mit  $\frac{1}{\mu} = 0.1012$  der Erwartungswert

830, wenn die C-C-Bindung in beiden Fällen gleich gesetzt wird. Da jedoch die Spaltungsarbeit für die benachbarte C=O-Bindung in den Aldehyden kleiner ist als in den Ketonen, so dürfte in ersteren die C-C-Bindung fester sein als bei den letzteren und der Wert 830 ist wahrscheinlich zu nieder. In der Tat liegt die nächstbenachbarte Linie im Azetaldehyd höher, u. zw. bei 932.

Wird nun diese als  $\text{CH}_3$ - bzw. COH-Gruppenfrequenz im Azetaldehyd angesehen, so kann man den Erwartungswert für dieselbe Gruppenschwingung im Benzaldehyd angeben. Entsprechend der Änderung des  $\frac{1}{\mu}$  von 0.1012 im Azetaldehyd auf 0.0475 im Benzaldehyd und der Spaltungsarbeit für C-C von 71 auf 80 Cal/Mol, errechnet man  $\nu' = 676$  für die COH-Gruppenfrequenz im Benzaldehyd, während bei 640 eine, allerdings nicht starke Linie beobachtet wurde.

Die Symmetrieschwingung des Benzols zur Erklärung heranzuziehen dafür, daß neben der aromatischen C-H-Frequenz bei  $\nu' = 3056$  eine zweite C-H-Frequenz geänderten Wertes dann auftreten kann, wenn die Symmetrie des Benzols nicht gestört ist, gelingt, wenigstens in grober Annäherung, durch folgende Vorstellung:  $\nu_0$  entspricht der Schwingung des H-Atoms gegen das C-Atom und entsteht dann, wenn nur eines der H-Atome angeregt ist. Wird in einem durch vorhergehende Einstrahlung oder durch Temperaturstöße so angeregten Benzolmolekül das zweite, zum ersten in Parastellung befindliche H-Atom zum Schwingen gebracht, dann springt der Schwingungszustand in die oben unter c) beschriebene Symmetrieschwingung um; ihre Frequenz läßt sich, da in Gl. 4  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{1} + \frac{1}{76} = 1.0132$  und in der für 3056 verantwortlichen Schwingung  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{1} + \frac{1}{12} = 1.0833$  ist, und da sich bei gleicher Bindung die Frequenzen wie die Wurzeln aus den reziproken Massen verhalten, berechnen zu

$$\nu_{1,2} = 3056 \sqrt{\frac{1.0132}{1.0833}} \cdot \left(1 \pm \frac{\mu}{M}\right) = 2952 \left(1 \pm \frac{1}{77}\right).$$

Zur Anregung der ganzen Koppelungsschwingung wäre die Energie  $h(\omega_1 + \omega_2) = 2h\omega$  nötig; da durch die Anregung der ersten Schwingung bereits  $h\omega_0$  zugeführt wurde, so fehlt noch die Differenz beider, also  $2h\omega - h\omega_0$ , d. h. es ist eine mittlere Ramanfrequenz bei  $2.2952 - 3056 = 2850$  zu erwarten, während eine unscharfe Frequenz bei 2945 wirklich auftritt. Man erhält also mit Hilfe des einfachen Modells und auf Grund der allerdings vielleicht etwas gekünstelten Annahmen die richtige Größenordnung und kann auf diese Art der unerwünschten Forderung nach einer Unsymmetrie im Bau des Benzolmoleküls ausweichen.