

Studien zum Ramaneffekt

VII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

Von

A. Dadiou

und

K. W. F. Kohlrausch

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in G~~ra~~zy

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1930)

In dem Bestreben, für die Deutung der Ramanspektren eine möglichst breite experimentelle Basis bereitzustellen, haben wir die Versuche an organischen Substanzen fortgesetzt und berichten im folgenden, anschließend an unsere früheren Mitteilungen¹, über die neuen Ergebnisse. Äußere Umstände, wie Schwierigkeiten bei der Beschaffung mancher Chemikalien und zeitweilige Mißerfolge beim Experimentieren, brachten es mit sich, daß der Arbeitsplan meist nicht eingehalten werden konnte, die Reihenfolge, in der die Ergebnisse gewonnen und mitgeteilt wurden, keine in sich logische blieb, und eine eingehende Diskussion erst nach Abschluß längerer, einander ergänzender Arbeitsperioden möglich wird.

Die zu den vorliegenden Versuchen verwendete Apparatur war im wesentlichen die gleiche, wie sie in unserer ersten Mitteilung beschrieben wurde (vgl. auch Mitteilung IV); bei einigen der untersuchten Chemikalien wurde aus Ersparungsgründen der Querschnitt des Rohres für die zu bestrahlende Flüssigkeit herabgesetzt. Das bisher stets verwendete Rohr hatte bei 13 cm Länge eine lichte Weite von 3·4 cm; an seiner Stelle wurden nun auch Rohre von 12·5 cm Länge und 2·0 cm („mittleres Rohr“), bzw. 1·5 cm („enges Rohr“) lichter Weite verwendet. Irgendeine wesentliche Störung in der Sauberkeit der damit erzielten Spektren trat — gute optische Zentrierung und einige sonstige Vorsichtsmaßregeln vorausgesetzt — nicht ein. Die zur Rohrfüllung nötige Flüssigkeitsmenge geht dabei von 110 cm³ auf 39·3 bzw. 22·1 cm³ herunter.

Bei zwei Substanzen (CH₃Cl und CH₃Br), die bei Zimmertemperatur flüchtig, jedoch unter Druck verflüssigt in Glasrohren käuflich sind, wurde mit vertikaler Anordnung ge-

¹ A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. (IIa) 133, 1929: I, S. 41; II, S. 335; III, S. 419; IV, S. 607; V, S. 651; VI, S. 799. Vgl. auch Naturwiss. 17, 1929, S. 366, 625, 18, 1930, S. 154, und Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 484.

arbeitet. Das Flüssigkeitsrohr wird in ein zweites zylindrisches Glasrohr (für durchströmendes Kühlwasser eingerichtet) mit ebenem Glasboden gestellt und von einer vertikal brennenden Quecksilberlampe beleuchtet; improvisierte Zylinderspiegel konzentrieren das Licht auf die Achse des Flüssigkeitsgefäßes und mittels eines unterhalb angebrachten totalreflektierenden Prismas wird das Streulicht in das horizontale Kollimatorrohr des Spektrographen gelenkt.

Methylchlorid (Tabelle 90). (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“.)

Ohne Vorbehandlung wurde dieses unter Druck verflüssigte Gas im Originalgefäß bei vertikaler Anordnung (siehe oben) exponiert. In Tabelle 90 sind die Ergebnisse dreier Aufnahmen kombiniert; die erste mußte wegen einer Störung vorzeitig abgebrochen werden, die Expositionszeit der beiden anderen betrug $4\frac{3}{4}$ und $5\frac{1}{2}$ Stunden; in allen Fällen war die Spaltbreite 0.05 mm , die Temperatur 15° . Die in Tabelle 90 getroffene Zuordnung ist nicht zweifelsfrei; abgesehen von den völlig gesicherten Hauptlinien mit $\nu' = 712$ und 2955 cm^{-1} könnte man vielleicht an Stelle der Aufspaltung der C-H-Frequenz auf die Existenz von Ramanlinien mit $\nu' = 1050$ und 1098 schließen. Wir halten die angegebene Zuordnung für die wahrscheinlichere. Kontrollversuche mit gefilterter Primärstrahlung sind in Vorbereitung. Auffallend und im Gegensatz zu den sonstigen Erfahrungen mit Halogenen ist es, daß die blauverschobenen Frequenzen verhältnismäßig schwach vertreten sind.

Tabelle 90.

Methylchlorid CH_3Cl . Platte 235, 241, 243.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24575	1	<i>q</i> -2813	23327	0	<i>g</i> -712	21676	2 br.	<i>k</i> -3029
24433	8	<i>q</i> -2955 [<i>p</i>]	22779	2	<i>f</i> '-716	21566	3	<i>i</i> -2950
24397	5	<i>p</i> -2956	22225	10	<i>e</i> -713	21496	1 br.	<i>i</i> -3020
24363	00?	<i>q</i> -3025	22012	$\frac{1}{4}$?	20073	2	H <i>g</i> ; <i>e</i> -2865
23995	5	<i>k</i> -710	21888	2	<i>k</i> -2817	19982	4	<i>e</i> -2956
23808	2	<i>i</i> -708	21840	2	<i>k</i> -2865	17592	2	<i>c</i> -716
23643	1	<i>e</i> +705	21746	10	<i>k</i> -2959			
ν'	712 (10); 2815 (2); 2865 (2); 2955 (10); 3024 (2 br.).							

Methylbromid (Tabelle 91). (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“.)

Keine Vorbehandlung, Versuchsanordnung wie im vorhergehenden Fall. Wieder sind die Zahlen der Tabelle 91 aus

zwei Aufnahmen mit 0.05 mm Spaltbreite, 14° und 4½ bzw. 10 Stunden Exposition abgeleitet; die ursprünglich infolge Br-Abspaltung schwach gelbliche Substanz wurde unter dem Einflusse der Bestrahlung allmählich vollkommen wasserklar. Die Verdopplung der Expositionszeit brachte keine neuen Ramanlinien zutage; die Spektren zeigten schwachen Untergrund und kräftige, auch blauverschobene Linien. Die 18 verschobenen Linien führen auf drei Ramanfrequenzen, von denen die niederste zehnmal im Spektrum vertreten ist; zwei Linien bleiben ungeklärt.

Tabelle 91.

Methylbromid CH₃Br. Platte 225 und 226.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24432	5	<i>q</i> -2956	23403	½	?	21655	3 br.	<i>k</i> -3050
24398	3	<i>p</i> -2955	22767	½	?	21567	2	<i>i</i> -2949
24110	4	<i>k</i> -595	22443	½	<i>g</i> -596	19980	3	<i>e</i> -2958
23922	2	<i>i</i> -594	22400	2	<i>f</i> -595	17909	00	<i>b</i> +581
23593	½	<i>f</i> +598	22345	8	<i>e</i> -593	17853	0	<i>a</i> +588
23531	1	<i>e</i> +593	21757	5	<i>k</i> -2948	17704	6	<i>c</i> -604
ν'	594 (8); 2956 (5); 3050 (3 br.).							

Methyljodid (Tabelle 92). (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“.)

Vorbehandlung: Schütteln mit Quecksilber mit nachfolgender Destillation; da die Substanz im Quecksilberlicht rasch braun wird, mußte die Füllung während der Exposition zehnmal erneuert werden. Wegen des bei der wiederholten Reinigung eintretenden Verlustes wurde, da nur eine geringe Substanzmenge zur Verfügung stand, mit dem „engen Rohr“ gearbeitet. Bei 14°, 0.06 mm Spaltbreite und einer von Pausen unterbrochenen Expositionszeit von 3½ Stunden wurde ein untergrundfreies Spektrum erhalten, dessen sieben verschobene Linien in Tabelle 92 zusammengestellt sind; die Linie bei 21687 ist unter dem Mikroskop nur schlecht, mit freiem Auge deutlich erkennbar.

Methylalkohol (Tabelle 93). (Bezeichnung: „Kahlbaum zur Analyse“.)

Vorbehandlung: Fünfstündiges Kochen mit CaO und zweimalige Destillation. Temperatur 16°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 10 Stunden. Das Spektrum zeigte 18 verschobene Linien auf mittelstarkem Untergrund; zwei davon sind so diffus und breit (Maxima bei 23967 und 21350), daß die mikro-

skopische Lagenbestimmung nur nach vorheriger Markierung der mit freiem Auge geschätzten Stelle größter Schwärzung möglich war. Bis auf zwei schwache, aber deutliche Linien

Tabelle 92.

Methyljodid CH_3J . Platte 238.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24449	0	<i>q</i> -2939	22419	4	<i>e</i> -519	17788	4	<i>c</i> -520
24183	3	<i>k</i> -522	21762	1	<i>k</i> -2943			
23462	1	<i>e</i> +524	21687	00	?			
ν'	522 (4); 2941 (1).							

konnten alle zugeordnet werden und führten zu einem Ramanpektrum, das, wie die folgende Zahlenzusammenstellung zeigt, mit den Angaben anderer Autoren (Daure², Ven-

Vergleichstabelle zu Methylalkohol.

Daure	V. K.	G. V.	D. K.	Daure	V. K.	G. V.	D. K.
1040 (1)	1031 (2)	1031 (2)	1035 (4)	2840 (3)	2832 (3)	2834 (3)	2832 (8)
—	—	(1257) (1)	—	2950 (3)	2938 (2)	2939 (3)	2941 (7)
—	—	(1360) (2)	—	—	3333 (Bd)	—	3388 (Bd)
1460 (2)	1462 (1)	1465 (1)	1454 (3sb)				

kateswaran-Karl³, Ganesan-Venkateswaran⁴) identisch ist. Die letzteren Beobachter geben auch 1257 und 1360 als Ramanfrequenzen an; die betreffenden Verschiebun-

Tabelle 93.

Methylalkohol CH_3OH . Platte 217.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24557	4	<i>q</i> -2831 [<i>m</i>]	23233	3 s.br.	<i>k</i> -1472	21686	3	<i>i</i> -2830
24451	5 br.	<i>q</i> -2937 [<i>o</i>]	22335	0 br.	?	21576	3	<i>i</i> -2940
24408	3 br.	<i>p</i> -2945	21903	4	<i>e</i> -1035	21483	3 br.	<i>e</i> -1455
23967	2 Bd	<i>q</i> -3421+85	21871	8	<i>k</i> -2834	21350	1 Bd	<i>k</i> -3355
23669	4	<i>k</i> -1036	21763	7	<i>k</i> -2942	20104	3	<i>e</i> -2834
23482	1/2	<i>i</i> -1034	21721	1/2	?	19996	3 br.	<i>e</i> -2942
ν'	1035 (4); 1454 (3 s. br.); 2832 (8); 2941 (7); 3388+85 (2 s. s. br.).							

² P. Daure, Ann. Physik (10) 12, 1929, S. 375. ³ S. Venkateswaran, A. Karl, Z. physikal. Chem. B 7, 1928, S. 466. ⁴ A. S. Ganesan, S. Venkateswaran, Ind. Journ. of phys. 4, 1929, S. 196.

gen kommen in ihrem Spektrogramm nur je einmal vor, u. zw. als die auch in Tabelle 93 vorhandenen Linien bei 21631 bzw. 21576, die aber wohl zweifellos durch die von uns gewählte Zuordnung sinngemäßer erklärt sind. Die hohe Frequenz um 3350 gehört offenbar zur O-H-Schwingung.

Methylamin (Tabelle 94). (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“.)

Das Kahlbaumsche Präparat besteht aus einer 33%igen Lösung des gasförmigen CH_3NH_2 in Wasser. Ohne weitere Vorbehandlung ergab sich bei 17° , 0.06 mm Spaltweite und nach $8\frac{1}{2}$ stündiger Exposition ein Spektrum, das neben starker klassischer Streuung auf merklichem, aber nicht besonders störendem Untergrund 23 meist kräftige, verschobene Linien

Tabelle 94.

Methylamin CH_3NH_2 in H_2O . Platte 216.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24425	2	<i>q</i> —2963	23226	3 br.	<i>k</i> —1479	21390	5	<i>k</i> —3315
24394	1	<i>p</i> —2959 [o]	22327	0	?	21329	3	<i>k</i> —3376
24066	4 br.	<i>q</i> —3322	21899	4 s.br.	<i>e</i> —1039	21205	1 br.	<i>i</i> —3311
24035	2 br.	<i>p</i> —3318	21805	4	<i>k</i> —2900	20034	2 br.	<i>e</i> —2904
24010	1 br.	<i>q</i> —3378	21742	5	<i>k</i> —2963	19974	2	<i>e</i> —2964
23975	2 br.	<i>p</i> —3378 [o]	21616	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —2900	19617	2	<i>e</i> —3321
23914	0	<i>o</i> —3379	21546	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —2970	19550	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —3388
23669	3	<i>k</i> —1036	21477	3 br.	<i>e</i> —1461			
ν	1038 (4 br.); 1470 (3 br.); 2901 (4 br.); 2964 (5); 3319 (5); 3378 (3);							

aufwies, die sich mit einer Ausnahme sicher zuordnen ließen. Die Verschiebungen um 3319 und 3378 cm^{-1} sind nicht die bekannte Doppelbande (3320 und 3520) des Wassers; sie sind vielmehr als zwar mäßig breite, aber sonst scharfe Linien überlagert über die Wasserbanden, die auf der Platte mit freiem Auge deutlich bemerkbar, unter dem Mikroskop wegen ihres diffusen Charakters aber nur nach vorheriger Markierung der Maxima ausmeßbar sind. Eine solche schätzungsweise Ausmessung ergab die den Wasserbanden zugehörigen Verschiebungen zu: *q*—3420 ($\pm 100 \text{ cm}^{-1}$) an der Stelle maximaler Schwärzung bei $\nu_1 = 23970$, sowie *k*—3400 ($\pm 180 \text{ cm}^{-1}$) an der Stelle $\nu_1 = 21307$.

Die in der Tabelle angeführten hohen Frequenzen gehören daher teils zur C-H-Schwingung (2901 und 2964), teils zur N-H-Schwingung (3319 und 3378). Für die N-H-Schwingung in Ammoniak fanden: D a u r e (l. c.) im verflüssigten

Gas die Frequenzen 3210, 3310 und 3380; Carelli, Pringsheim, Rosen⁵ in wässriger Lösung die Werte 3314 und 3385; Wood⁶ im Gas 3333; Dickinson, Dillon, Rasetti⁷ im Gas 3334, im verflüssigten Gas 3215 und 3298.

Nitromethan (Tabelle 95). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Über CaCl_2 getrocknet und zweimal destilliert. Mit 0.06 mm Spaltbreite bei 17° ergab sich nach fünfständiger Exposition ein untergrundfreies Spektrum mit 24 kräftigen und fast durchwegs scharfen verschobenen Linien; eine schwache Linie konnte nicht zugeordnet werden. Nitromethan wurde bereits von Petrikaln-Hochberg⁸ sowie von Ganesan-Venkateswaran (l. c.) ausgemessen; da ihre Angaben in einigen wesentlichen Punkten nicht übereinstimmten, wurde die Beobachtung von uns wiederholt, so daß jetzt folgendes Zahlenmaterial vorliegt:

Vergleichstabelle für Nitromethan.

P. H.	G. V.	D. K.	P. H.	G. V.	D. K.
487 (3)	485 (2)	478 (3)	1274 (1)	—	—
—	655 (3)	656 (4)	1380 (5)	} 1396 (6) {	1373 (4)
711 (4)	—	—	1404 (5)		1400 (7)
917 (5)	916 (6)	917 (10)	1564 (1)	1561 (1)	1563 (3)
992 (1)	—	—	2973 (4)	2961 (5)	2966 (8)
1101 (1)	1111 (1)	1105 (1)	—	3042 (0)	—

Die Verschiebung um 711 leiten Petrikaln-Hochberg aus einer starken Linie bei $\nu_1 = 22227$ ab; weder Ganesan-Venkateswaran noch Dadiou-Kohlrausch finden an dieser Stelle die Spur einer Linie, während umgekehrt die starke Linie bei $\nu' = 22283$ im Spektrogramm von Petrikaln-Hochberg zu fehlen scheint; vermutlich handelt es sich um einen Rechenfehler der letzteren. Ebenso fehlt bei Ganesan-Venkateswaran und Dadiou-Kohlrausch die Frequenz $\nu = 21946$, die von Petrikaln-Hochberg mit $e-992$ erklärt wird. Die von Ganesan-Venkateswaran angegebene Verschiebung um 3042 halten wir nicht für reell; sie beruht auf zwei Linien, von denen die eine bei 21662 zwanglos (vgl. Tab. 95) durch $g-1375$, die andere bei 19897 durch eine Hg-Linie (19890) erklärt werden kann.

Durch die in Tab. 90—95 mitgeteilten Beobachtungsergebnisse ist die Reihe der leicht zugänglichen Methylverbindungen

⁵ A. Carelli, P. Pringsheim, B. Rosen, Ztsch. Physik 51, 1923, S. 511.

⁶ R. W. Wood, Phil. Mag. 7, 1929, S. 744.

⁷ R. G. Dickinson, R. T. Dillon,

F. Rasetti, Physical Rev. 34, 1929, S. 582.

⁸ A. Petrikaln, J. Hochberg,

Z. physikal. Chem. B 3, 1929, S. 217 u. 405.

mit einfach gebauten Substituenten vorläufig abgeschlossen; und es sind zur Auswertung bereitgestellt die im allgemeinen sehr übersichtlichen Ramanspektren der Verbindungen des Methyls CH_3 mit folgenden Gruppen: CH_3 (Daure, l. c.), OH (Tab. 93), NO_2 (Tab. 95), NH_2 (Tab. 94), CO-H (Tab. 42 in IV), CO-OH (Tab. 8 in I), $\text{C} \equiv \text{N}$ (75 in VI), C_6H_5 (Tab. 4 in I), Cl (Tab. 90), Br (Tab. 91), J (Tab. 92).

Tabelle 95.

Nitromethan CH_3NO_2 . Platte 210.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24050	2	<i>k</i> -655 [<i>i</i>]	22333	2	<i>f</i> -662	21631	1/2	<i>f</i> -1364[<i>g</i>]
23790	4	<i>k</i> -915	22283	4	<i>e</i> -655	21565	4	<i>e</i> -1373 [<i>i</i>]
23597	2	<i>k</i> -1108[<i>i</i>]	22126	0	<i>g</i> -913	21541	7	<i>e</i> -1397
23326	4	<i>k</i> -1379	22079	1	<i>f</i> -916	21379	3	<i>e</i> -1579
23301	6	<i>k</i> -1404	22021	10	<i>e</i> -917	19970	3	<i>e</i> -2968
23138	1	<i>k</i> -1567[<i>i</i>]	21836	1	<i>e</i> -1102	17955	0	?
23114	1	<i>i</i> -1402	21741	8	<i>k</i> -2964	17831	1	<i>c</i> -477
22459	3	<i>e</i> -479	21664	1/4	<i>g</i> -1375	17657	2	<i>c</i> -651
ν	478 (3); 656 (4); 917 (10); 1105 (1); 1373 (4); 1400 (7); 1563 (3); 2966 (8)							

Zur analogen Reihe der Äthylverbindungen fehlen noch $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Propionitril und Nitroäthan waren uns bisher leider nicht zugänglich; die Beobachtungen an Äthylamin und Äthyljodid sowie eine neuerliche Aufnahme an Äthylalkohol werden im folgenden mitgeteilt.

Tabelle 96.

Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Platte 200.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24516	10	Hg[<i>q</i> -2872]	23250	4 br	<i>k</i> -1455	21665	1	<i>e</i> -1273
24461	4 br.	<i>q</i> -2927	22503	1	<i>e</i> -435	21645	1/3	<i>i</i> -2871
24417	4 br.	<i>q</i> -2971[<i>p, o</i>]	22059	5	<i>e</i> -879	21592	2	<i>i</i> -2924
24366	1 br.	<i>p</i> -2987 [<i>o</i>]	21989	0	<i>g</i> -1050?	21548	1	<i>i</i> -2968
23823	2	<i>k</i> -882	21945	0	<i>f</i> -1050	21480	3	<i>e</i> -1458
23654	1	<i>k</i> -1051 [<i>i</i>]	21889	3	<i>e</i> -1049	20058	1 br.	Hg[<i>e</i> -2880]
23607	1	<i>k</i> -1098	21830	5 br	<i>k</i> -2875[<i>e</i> -1108]	20010	2	<i>e</i> -2928
23464	0	<i>i</i> -1052	21782	8	<i>k</i> -2923	19963	1	<i>e</i> -2975
23425	1	<i>k</i> -1280 [<i>i</i>]	21735	5	<i>k</i> -2970	17881	1/2	<i>c</i> -427
ν_1	431 (1); 880 (5); 1050 (3); 1098 (1); 1276 (1); 1457 (4 br.); 2873 (5 br.); 2926 (8 br.); 2974 (5).							

Äthylalkohol (Tabelle 96).

Da unsere erste Messung an C_2H_5OH (vgl. V, Tab. 43) mit 5stündiger Exposition eine geringere Anzahl von Ramanlinien ergab, als von Daure (l. c.) bzw. Ganesan-Venkateswaran (l. c.) angeführt werden, und da Alkohol häufig als Lösungsmittel verwendet wird und dabei wegen der meist geringen Konzentration des Gelösten sehr lange Expositionszeiten erforderlich sind, so wurde die Messung wiederholt. Die Substanz wurde nach fünfständigem Kochen mit CaO einmal destilliert; bei 17° , 0.05 mm Spaltweite und 10stündiger Exposition erhielten wir ein Spektrum mit schwachem Untergrund und 27 verschobenen Linien, die sich ohne Schwierigkeiten zuordnen ließen.

Die Gegenüberstellung der bisher über Äthylalkohol bekannten Ergebnisse führt zu folgender Vergleichstabelle:

Vergleichstabelle für Äthylalkohol.

D. u. K., Tab. 43	Daure	Ganesan u. Venk.	D. u. K., Tab. 96
—	420 (1)	—	431 (1)
880 (3)	890 (3)	884 (5)	880 (5)
1048 (1)	1040 (1)	—	1050 (3)
—	1090 (1)	—	1098 (1)
—	—	1165 (2)	—
—	1270 (1)	—	1276 (1)
1447 (2 br.)	1460 (3)	1461 (3)	1457 (7 br.)
2890 (4 br.)	2870 (5)	2872 (2)	2873 (5 br.)
2926 (5 br.)	2930 (5)	2930 (3)	2926 (8 br.)
2968 (3)	2980 (5)	2973 (5)	2974 (5)

Unsere zweite Messung stimmt also mit den Ergebnissen Daures in allen Einzelheiten überein, während unsere erste Aufnahme offenbar unterexponiert war; gegenüber dem Befunde von Ganesan-Venkateswaran bestehen merkwürdige Unterschiede.

Äthylamin (Tabelle 97). (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“.)

So wie bei Methylamin handelt es sich um ein in Wasser gelöstes 33%iges Präparat, das ohne weitere Vorbehandlung zur Aufnahme im „mittleren Rohr“ verwendet wurde. Bei 14° , 0.05 mm Spaltweite und 10stündiger Exposition ergab sich ein Spektrum mit starkem Untergrund, auf dem die verschobenen Linien oft nur schlecht meßbar waren. Die Zuordnung war zwar in allen Fällen möglich, doch ist eine der resultierenden Ramanfrequenzen (609) wenig gesichert. Bezüglich der hohen Frequenzen gilt dasselbe wie für Methylamin.

Tabelle 97.

Äthylamin, $C_2H_5NH_2$, in Wasser. Platte 273.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24464	2 s.br.	<i>q</i> -2924 [<i>p</i>]	22329	1	<i>e</i> -609?	21401	2 br.	<i>k</i> -3304
24415	4	<i>q</i> -2973 [<i>p</i>]	22057	3	<i>e</i> -881	21344	2 br.	<i>k</i> -3361
24083	4 br.	<i>q</i> -3305 [<i>k</i>]	21828	3	<i>k</i> -2877	20057	3	Hg; <i>e</i> -2881
24047	1	<i>p</i> -3306	21778	2 br.	<i>k</i> -2927	20006	2	<i>e</i> -2932
24026	0	<i>q</i> -3362	21737	2 br.	<i>k</i> -2968	19961	1/2	<i>e</i> -2977
23987	2	<i>p</i> -3366 [<i>o</i>]	21648	1/4	<i>i</i> -2868	19632	2	<i>e</i> -3306
23827	2	<i>k</i> -878	21584	0	<i>i</i> -2932			
23248	2	<i>k</i> -1457	21488	2	<i>e</i> -1450			
ν	(609) (1); 880 (3); 1454 (2); 2873 (3); 2929 (2 br.); 2973 (3 br.); 3305 (2 br.); 3363 (2 br.).							

Äthyljodid (Tabelle 98). (Bezeichnung: „Merck“.)

Die Substanz wurde nach Schütteln mit Quecksilber destilliert; wegen der Instabilität der Jodverbindungen trat bei der Belichtung rasch Braunfärbung ein. Da nicht viel Substanzmenge zur Verfügung stand und bei Erneuerung der Flüssigkeit durch die wiederholte Destillation Substanz verloren ging, konnte trotz Verwendung des „engen Rohres“ nur insgesamt 65 Minuten belichtet werden. Obwohl mit einer Spaltbreite von 0.1 mm gearbeitet wurde, ist die erzielte Aufnahme, die zwar fast keinen Untergrund, aber sehr starke klassische Streuung aufwies, unterbelichtet, u. zw. insbesondere im violetten und grünen Teil. Die C-H-Frequenzen kommen nur durch die *k*-Linie erregt vor. Immerhin erscheinen die tiefen Jodfrequenzen gesichert.

Tabelle 98.

Äthyljodid C_2H_5J . Platte 240.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24206	3	<i>k</i> -499	22440	5	<i>e</i> -498	18044	2	<i>c</i> -264
23434	1/2	<i>e</i> +496	21798	1	<i>k</i> -2907	17804	5	<i>c</i> -504
23200	0	<i>e</i> +262	21745	3	<i>k</i> -2960	17686	1/2	?
22680	2	<i>e</i> -258	18096	1/2	?			
ν	259 (2); 499 (5); 2907 (1); 2960 (3).							

Analog zur Reihe der Methyl- und Äthylverbindungen sowie zur bereits kompletten Reihe der Phenylverbindungen haben wir versucht, die Reihe der Azetylverbindungen mit den

gleichen Substituenten aufzunehmen. Von den noch fehlenden Derivaten mit den Gruppen NO_2 , CN , COH , COOH , Cl , Br , J ist CH_3CONO_2 instabil: ein Versuch mit dem schon in gewöhnlichem Licht tiefbraun verfärbten CH_3COJ erscheint hoffnungslos und CH_3COCN sowie CH_3COCOH konnten wir uns noch nicht verschaffen; ergänzende Messungen an Essigsäure CH_3COOH sowie die neuen Ergebnisse an Azetylchlorid, Azetylbromid und Brenztraubensäure werden in den folgenden Tabellen 99–101 mitgeteilt.

Essigsäure (Tabelle 99). (Bezeichnung: „Kahlbaum zur Analyse“.)

Vorbehandlung: nach einmaliger Destillation wurde dreimal umgefroren und hierauf ein zweitesmal destilliert. Temperatur 18° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 12 Stunden; es ergab sich auf mittelschwachem Untergrund ein Ramanspektrum mit 28 verschobenen Linien, von denen drei nicht zugeordnet werden konnten, zwei andere bezüglich der Zuordnung wegen der ungewöhnlichen Intensitätsverhältnisse unsicher erscheinen. Als abnormal notieren wir die große Breite der Frequenz 1432, bei der sich die Schwärzung über $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ erstreckt.

Tabelle 99.
Essigsäure CH_3COOH . Platte 204.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24448	5 br.	<i>q</i> —2940	23292	} 3 s.br.	<i>k</i> —1433 ± 2 ^v	21712	1	<i>f</i> —1283?
24411	3	<i>p</i> —2942	23252			21670	1 br.	<i>e</i> —1268 [<i>g</i>]
24353	2	<i>o</i> —2940	22497			3	<i>e</i> —441	21572
24263	1	<i>k</i> —442	22341	1	?	21533	} 4 s.br.	<i>e</i> —1430 ± 2 ^v
24088	2	<i>k</i> —617	22322	5	<i>e</i> —616	21484		
23820	5	<i>k</i> —885	22149	0	<i>g</i> —890	21269	4 br.	<i>e</i> —1669
23617	1	<i>i</i> —899	22109	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —886	20000	5	<i>e</i> —2938
23551	0	?	22051	6	<i>e</i> —887	19723	2	<i>d</i> —613?
23417	1 br.	<i>k</i> —1288	21935	0	?	17875	1	<i>c</i> —433
23336	2 br.	<i>k</i> —1369	21767	10	<i>k</i> —2938 [<i>g</i>]	17706	2	<i>c</i> —602
ν	440 (3); 614 (5); 889 (6); 1280 (1 br.); 1368 (4 br.); 1432 (4 br.); (1669) (4 br.); 2940 (10 br.).							

Essigsäure war eine der ersten der von uns untersuchten Substanzen; damals (vgl. Tabelle 8 in I) wurde mit größerer Spaltbreite gearbeitet und nur $2\frac{1}{2}$ Stunden exponiert. Da später Beobachtungen an der gleichen Substanz von P. D a u r e (l. c.) und S. G a n e s a n⁹ bzw. A. S. G a n e s a n und S. V e n k a t e s w a r a n (l. c.) mitgeteilt wurden, die mit den unsrigen

⁹ S. G a n e s a n, Phil. Mag. 7, 1929, S. 597.

schlecht übereinstimmten und da ferner die möglichst genaue Kenntnis des Ramanspektrums von Essigsäure für andere Zwecke (Untersuchung binärer Gemische) erwünscht war, so haben wir den Versuch wiederholt. In der folgenden Vergleichstabelle sind die neuen Ergebnisse den bisher erhaltenen gegenübergestellt.

Vergleichstabelle für Essigsäure.

D. u. K., Tab. 8	Daure	Ganesan u. Venk.	D. u. K., Tab. 99
440 (0)	440 (1)	446 (1)	440 (3)
618 (1)	600 (1)	623 (3)	614 (4)
890 (4)	624 (3)	900 (5)	889 (6)
—	900 (3)	—	—
—	1030 (1)	1128 (0)	—
—	—	1280 (2)	1280 (1 br.)
—	1270 (1)	1364 (2)	1368 (4 br.)
—	1340 (1)	1433 (3)	1432 (4 s. br.)
1430 ($\frac{1}{2}$)	1430 (3)	1670 (0)	1669 (4 br.)
1656 (1 br.)	1660 (3)	2944 (3)	2940 (10 br.)
2935 (4)	2950 (5)		

Der Vergleich zeigt, daß unsere erste Aufnahme unterexponiert war. Außer den in obiger Zusammenstellung angegebenen Zahlen kommen bei Ganesan und Venkateswaran noch eine Reihe schwacher und ungesicherter (im Spektrum nur einmal auftretender) Verschiebungen vor, deren Fehlen bei uns und Daure wir keine besondere Beachtung schenken; von größerem Interesse erscheint es uns aber, daß Daure außer 2950 noch zwei hohe Frequenzen bei 2990 und 3020 findet, deren Existenz anzunehmen auch in unserer zweiten Aufnahme, die anscheinend lange genug exponiert war, kein zwingender Grund vorliegt.

Azetylchlorid (Tabelle 100). (Bezeichnung: „Kahlbaum zur Analyse“.)

Vorbehandlung: Einmalige Fraktionierung; Temperatur 16°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 5 Stunden. Es ergab sich ein untergrundfreies Spektrum mit schwachen Streulinien. Von 27 verschobenen Linien konnten zwei schwache nicht zugeordnet werden; drei Verschiebungen (954, 1223 und 3021) kommen nur einmal vor. Die Frequenzen 350 und 435 cm^{-1} erscheinen auch blauverschoben.

Tabelle 100.

Azetylchlorid CH_3COCl . Platte 197.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24454	4 br.	<i>q</i> -2934	22587	3	<i>e</i> -351	21586	3	<i>i</i> -2930
24416	1	<i>p</i> -2937 [o]	22504	10 br.	<i>e</i> -434	21522	2 br.	<i>e</i> -1416
24357	2 br.	<i>k</i> -348 [q, o]	22347	5 br.	<i>e</i> -591	21138	3 br.	<i>e</i> -1800
24269	3 br.	<i>k</i> -436 [o]	21984	1	(<i>e</i> -954)	20061	0	Hg; <i>e</i> -2877
24113	2 br.	<i>k</i> -592	21832	1 s br.	<i>k</i> -2873	20000	3	<i>e</i> -2938
23949	0	?	21770	8	<i>k</i> -2935	17952	2	<i>c</i> -356
23373	1	<i>e</i> -435	21715	1	(<i>e</i> -1223)	17872	7	<i>c</i> -436
23283	1 br.	<i>e</i> +345, <i>k</i> -1422	21684	2	<i>k</i> -3021	17776	0	?
22722	0	<i>i</i> -1794	21645	0	<i>i</i> -2871	17714	4 br.	<i>c</i> -594
ν'	350 (3); 435 (10 br.); 592 (4 br.); (954) (1); (1223) (1); 1419 (2 br.); 1797 (3 br.); 2874 (1 br.); 2935 (8); (3021) (2 br.).							

Azetyl bromid (Tabelle 101). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Fraktionierung; Temperatur 18°, Spalt 0.1 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Das untergrundfreie Spektrum zeigte 27 kräftige, verschobene Streulinien, von denen 25 zugeordnet werden konnten und zu neun Ramanfrequenzen führten; allerdings erscheint uns in einigen Fällen die getroffene Zuordnung nicht völlig gesichert; 948, 2850 und 3016 kommen nur einmal vor. Die Frequenzen 304, 338, 555 cm^{-1} treten auch antistokisch auf.

Tabelle 101.

Azetylbromid CH_3COBr . Platte 199.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24460	3	<i>q</i> -2928	23239	2	<i>e</i> +301	21689	4 br.	<i>k</i> -3016
24421	1	<i>p</i> -2932	22688	1/2	<i>f</i> -307	21590	3	<i>i</i> -2926
24398	1	<i>k</i> -307	22633	5	<i>e</i> -305	21525	3	<i>e</i> -1413
24364	5 br.	<i>k</i> -341 [q, o]	22598	10 br.	<i>e</i> -340	21129	3 br.	<i>e</i> -1809
24146	2	Hg; <i>k</i> -559	22433	0	<i>f</i> -562	20004	2	<i>e</i> -2934
23716	1/2	?	22381	7	<i>e</i> -557	18639	5 br.	<i>c</i> +331
23487	1/4	<i>e</i> +549	21991	0	(<i>e</i> -947)	17973	9	<i>c</i> -335
23342	1/4	<i>f</i> +347	21855	2	<i>k</i> -2850	17758	5	<i>c</i> -550
23276	5 br.	<i>k</i> -1429; <i>e</i> +338	21772	7	<i>k</i> -2933	17676	1/2	?
ν'	304 (5); 338 (10 br.); 555 (7); (948) (0); 1421 (3 br.); 1809 (3 br.); (2850) (2); 2931 (7); (3016) (4 br.).							

Brenztraubensäure (Tabelle 102). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Trotz dreimaliger Destillation behält die Substanz eine schwache Gelbfärbung; die Platte war daher, obwohl mit 0.05 mm Spaltweite 8½ Stunden (Temperatur 15°) belichtet wurde, im violetten Teil unterexponiert. Die verhältnismäßig schwachen und diffusen Ramanlinien waren auf dem sehr starken Untergrund nur schlecht erkennbar. Von den 20 verschobenen Linien konnten zwei schwache nicht zugeordnet werden und beim Rest ist die Zuordnung in drei Fällen wenig sicher. Die C = O-Frequenz erscheint erstens ausnehmend hoch zu sein — in organischen Säuren liegt sie sonst bei etwa 1650 — und überdies doppelt; letzteres ist nach dem Bau des Moleküls zu erwarten.

Es folgen weiter die Ramanspektren einer Anzahl von Substanzen, die zur Ergänzung der Kenntnis teils über das Verhalten organischer Säuren und ihrer Ester, teils der Halogenderivate dienen sollen; ferner werden in einigen Rhodansalzen die Bindungen im Anion und im Benzylamin das Verhalten der NH₂-Gruppe untersucht.

Tabelle 102.

Brenztraubensäure CH₃COCOOH. Platte 239.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23435	00?	?	22168	3 br.	<i>e</i> -770	21521	2	<i>e</i> -1417
23361	1	<i>e</i> -423?	22053	0	<i>g</i> -986?	21295	1?	<i>g</i> -1744?
23301	¼	<i>k</i> -1404	22005	0	<i>f</i> -990	21264	0	<i>f</i> -1731
22534	2	<i>e</i> -404	21958	1	<i>e</i> -980	21208	3	<i>e</i> -1730
22389	0	<i>f</i> -606	21774	1	<i>k</i> -2931	21169	½	<i>e</i> -1769
22334	2	<i>e</i> -604	21681	0	?	20007	3	<i>e</i> -2931
22223	¼	<i>f</i> -772	21582	0	<i>i</i> -2934[f]			
ν	(404) (2); 605 (2); 771 (3 br.); 985 (1); (1411) (2); 1735 (3); (1769) (½); 2932 (3).							

Kohlensaures Methyl (Tabelle 103). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Trocknung über CaCl₂ und zweimalige Destillation. Die Aufnahme im „mittleren Rohr“ bei 14° und 0.05 mm Spaltweite liefert nach 4½ Stunden Exposition ein Spektrum mit starkem Untergrund, starker klassischer Streuung und 27 mittelstarken, verschoben gestreuten Linien. Von ihnen konnten zwei nicht zugeordnet werden; die Zuordnung der übrigen führt auf neun Ramanfrequenzen, von denen eine (590) unsicher ist.

Tabelle 103.

Kohlensaures Methyl $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$. Platte 231.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24425	4	<i>q</i> -2963	22422	5	<i>e</i> -516	21749	6 br.	<i>k</i> -2956[<i>f</i>]
24390	2	<i>p</i> -2963	22344	¹ / ₄ s.br.	<i>e</i> -594?	21681	3 s.br.	<i>e</i> -1257
24187	3	<i>k</i> -518	22246	00	?	21560	2	<i>i</i> -2956[<i>f</i>]
23997	¹ / ₂	<i>i</i> -519	22079	1	<i>f</i> -916	21483	3 br.	<i>e</i> -1455
23791	4	<i>k</i> -914	22023	5	<i>e</i> -915	21191	2	<i>e</i> -1747
23595	2 br.	<i>k</i> -1110[<i>i</i>]	21965	¹ / ₂	<i>g</i> -1074?	19974	3	<i>e</i> -2964
23455	¹ / ₂	<i>k</i> -1250	21906	¹ / ₂	<i>f</i> -1089	17886	¹ / ₂	?
23406	¹ / ₄	<i>i</i> -1110	21866	2	<i>e</i> -1072	17803	4	<i>c</i> -505
23244	2 br.	<i>k</i> -1461	21827	2	<i>e</i> -1111	17724	¹ / ₂	<i>c</i> -584
ν	515 (5); 590 (¹ / ₂ ?); 915 (5); 1078 (2); 1110 (2); 1253 (3 br.); 1458 (3 br.); 1747 (2); 2960 (6 br.).							

Kohlensaures Äthyl (Tabelle 104). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: wie die vorhergehende Substanz; bei den gleichen Aufnahmebedingungen zeigt das erhaltene Spektrum wieder auf starkem Untergrund 30 Linien, von denen drei nicht zugeordnet werden konnten. Das resultierende Ramanspektrum unterscheidet sich bezüglich der starken Linien von dem des Methylesters durch Aufspaltung der C-H-Frequenz, durch Fehlen der kräftigen Frequenz 1253 und durch Neuauftreten der tiefen Frequenz 362.

Tabelle 104.

Kohlensaures Äthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Platte 229.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24451	4	<i>q</i> -2937	22577	3 br.	<i>e</i> -361	21580	1	<i>i</i> -2936
24412	5 br.	<i>q</i> -2976[<i>p</i>]	22416	2	<i>e</i> -522	21542	1	<i>i</i> -2974
24178	¹ / ₄	<i>k</i> -527	22350	1 br.	<i>e</i> -588	21492	4	<i>e</i> -1446
24048	0	?	22128	00	<i>g</i> -911	21198	2	<i>e</i> -1740
23844	0	<i>m</i> -1748	22087	1	<i>f</i> -908	20001	2	<i>e</i> -2937
23806	3	<i>k</i> -899	22037	4	<i>e</i> -901	19954	2	<i>e</i> -2984
23613	¹ / ₂	<i>i</i> -903	21913	¹ / ₂ br.	?	17945	2	<i>c</i> -363
23585	2	<i>k</i> -1120	21824	4	<i>e</i> -1114	17897	¹ / ₂	?
23396	1	<i>i</i> -1120	21766	5	<i>k</i> -2939	17782	2	<i>c</i> -526
23250	3 br.	<i>k</i> -1455	21730	5 br.	<i>k</i> -2975	17708	¹ / ₄ br.	<i>c</i> -600
ν	362 (3); 525 (3); 594 (1 br.); 904 (4); 1118 (4); 1450 (4 br.); 1744 (2); 2937 (5); 2977 (5 br.).							

Ameisensäure (Tabelle 105). (Bezeichnung „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Destillation, zweimaliges Umfrieren, neuerliche Destillation. Aufnahmebedingungen: 17° , 0.06 mm Spalt, 5 Stunden Exposition. Trotz der Vorbehandlung stellte sich ein starker Untergrund ein, der angesichts des bei Säuren immer schwachen und diffusen Ramanspektrums recht hinderlich ist. Von den 20 erkennbaren verschobenen Linien konnten fünf nicht zugeordnet werden und von den abgeleiteten Ramanfrequenzen ist eine (793) wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher.

Diese Beobachtung stellt eine Wiederholung der in Tab. 7 unserer 1. Mitteilung angegebenen Messung dar; trotz der geänderten Versuchsbedingungen ist das Ergebnis in wesentlichen das gleiche und läßt sich nicht mit dem von Ganesan-Venkateswaran (l. c.) abgeleiteten Ramanspektrum für Ameisensäure in Einklang bringen. Unsere zuerst angegebenen Ramanfrequenzen waren: 669 (1), 1045 (00), (1210) (0), 1390 (2), 1646 (1), 2947 (3). Die indischen Autoren jedoch finden: (196) (1), (449) (0), 690 (1), (857) (0), (1052) (0); (1223) (0), 1400 (3), (1694) (2), 2957 (4). Nur 4 dieser Ramanfrequenzen stimmen mit unseren Angaben annähernd überein; dies liegt nicht an Zuordnungsunterschieden, sondern an Unterschieden in der Frequenz der ausgemessenen Linien, ein Umstand, der uns bezüglich seiner Ursachen unverständlich ist.

Tabelle 105.

Ameisensäure HCOOH. Platte 218.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24430	1	<i>q</i> -2958	22410	1	<i>e</i> -528	21552	4	<i>e</i> -1386[?]]
24202	0	<i>k</i> -503	22257	3 br.	<i>e</i> --681	21291	3 br.	<i>e</i> --1647
24036	0	<i>k</i> -669	22145	1	<i>e</i> -793?	19994	2 br.	<i>e</i> -2944
23646	0	<i>k</i> -1059	21922	$\frac{1}{4}$ br.	?	17866	$\frac{1}{4}$?
23509	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> -1196	21885	$\frac{1}{4}$ br.	<i>e</i> -1053	17797	1	<i>e</i> -511
23306	3	<i>k</i> -1399	21827	$\frac{1}{4}$?	17710	$\frac{1}{4}$ br.	?
22423	$\frac{1}{4}$?	21754	6 br.	<i>k</i> -2951[e]			
ν	514 (1); 675 (3 br.); (793) (1); 1056 ($\frac{1}{4}$ br.); 1196 ($\frac{1}{4}$); 1392 (3); 1647 (3 br.); 2951 (5 br.).							

Ameisensaures Methyl (Tabelle 106). (Bezeichnung: „Kahlbaum“ technisch.)

Nach Trocknung über CaCl_2 wurde zweimal destilliert; bei 14° , 0.05 mm und $4\frac{1}{2}$ Stunden Expositionszeit im „mittleren Rohr“ ergab sich auf starkem Untergrund ein schwaches

Ramanspektrum mit 23 verschobenen Linien, die sich ohne Schwierigkeiten zuordnen ließen und zu 8 Ramanfrequenzen führten.

Tabelle 106.
Ameisensaures Methyl HCOOCH_3 , Platte 232.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24433	3	<i>q</i> -2955	23252	0 s.br.	<i>k</i> -1453	21672	1 br.	<i>e</i> -1266[<i>i</i>]
24396	1	<i>p</i> -2957	22608	2 br.	<i>e</i> -330	21561	3	<i>i</i> -2955
24186	0	<i>i</i> -330	22334	1 br.	<i>e</i> -604	21496	¹ / _{s.br.}	<i>e</i> -1442
24093	0	<i>k</i> -612	22028	4	<i>e</i> -910	21221	3	<i>e</i> -1717
23788	3	<i>k</i> -917	21864	1	<i>k</i> -2841	19983	3	<i>e</i> -2955
23443	00	<i>k</i> -1262	21748	5	<i>k</i> -2957			
ν'	330 (2 br.); 608 (1 br.); 914 (4); 1264 (0); 1446 (¹ / ₂ s. br.); 1717 (3); 2842 (1); 2955 (3).							

Ameisensaures Isoamyl (Tabelle 107). (Bezeichnung: „Kahlbaum rein.“)

Vorbehandlung: über CaCl_2 getrocknet und zweimal destilliert. Temperatur 17, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 5½ Stunden. Wir erhielten ein Spektrum mit schwachem Untergrund und 30 meist schwachen, sehr diffusen und breiten verschobenen Linien, die sowohl schlecht auszumessen als auch schlecht zuzuordnen waren; letzteres deshalb, weil der blauviolette Teil unterexponiert sein dürfte. Daher kommen 6 der abgeleiteten 16 Ramanfrequenzen nur je einmal im Spektrum vor.

Tabelle 107.
Ameisensaures Isoamyl $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$, Platte 211.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24483	¹ / ₂ br.	<i>q</i> -2905 [<i>p</i>]	22546	¹ / ₂	<i>f</i> -449	21805	2	<i>k</i> -2900
24456	¹ / ₂ br.	<i>q</i> -2932 [<i>p</i>]	22499	2	<i>e</i> -439	21770	2	<i>k</i> -2935
24424	4 br.	<i>q</i> -2964 [<i>p.o</i>]	22391	¹ / ₄	?	21744	6	<i>k</i> -2961
24395	1	<i>p</i> -2958	22173	2 br.	<i>e</i> -765	21645	2	<i>i</i> -2871
23794	0 s.br.	<i>k</i> -911	22121	2 br.	<i>e</i> -817	21607	2	<i>e</i> -1331 [<i>i</i>]
23359	1	<i>k</i> -1346	22022	3 br.	<i>e</i> -916	21560	3	<i>e</i> -1378 [<i>i</i>]
23321	1	<i>k</i> -1384	21985	3 br.	<i>e</i> -953	21485	5 br.	<i>e</i> -1453
23248	3 s.br.	<i>k</i> -1457	21943	1	<i>e</i> -995	21220	3	<i>e</i> -1718
22677	2 s.br.	<i>e</i> -260 ± 25	21895	¹ / ₂	?	20062	3	Hg, <i>e</i> -2876
22609	2 s.br.	<i>e</i> -329 ± 16	21834	6 br.	<i>k</i> -2871	19978	3	<i>e</i> -2960
ν'	(260 ± 25) (2); (329 ± 16) (2); 444 (2); (765) (2 br.); (817) (2 br.); 914 (3 br.); (953) (3); (995) (1); 1338 (2); 1381 (3); 1455 (5 br.); 1718 (3); 2872 (5 br.); 2900 (2); 2932 (2); 2961 (5 br.).							

In Mitteilung VI berichteten wir über eine Messung an Benzoesäure in alkoholischer Lösung (Tab. 80). Da die Möglichkeit besteht, daß Linien des Lösungsmittels mit Linien des Gelösten zusammenfallen, so ist, wenn nicht an der reinen Substanz gemessen werden kann, grundsätzlich die Beobachtung in verschiedenen Lösungsmitteln zu machen. Aus diesem Grunde sowohl als in dem Bestreben, die nach der bisherigen Erfahrung im allgemeinen zutreffende Behauptung von der Einflußlosigkeit des Lösungsmittels auf das Ramanspektrum des Gelösten durch weitere Beispiele zu stützen, wurden Messungen auch an Lösungen von Benzoesäure in Äther und Benzol durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Ramanspektrum des Diäthyläthers nochmals aufgenommen, da zwischen unseren Ergebnissen und denen anderer Autoren Unstimmigkeiten bestanden.

Diäthyläther (Tabelle 108).

Vorbehandlung: Nach Destillation und anschließendem längerem Stehen über Na wurde ein zweitesmal destilliert. Aufnahmebedingungen 17°, 0.06 mm Spaltweite, 11 Stunden Expositionszeit. Die Platte zeigte auf schwachem Untergrund 37 verschobene Linien; eine davon konnte nicht, zwei andere nur unsicher zugeordnet werden.

Tabelle 108.

Diäthyläther $C_2H_5OC_2H_5$. Platte 207.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24488	1/4	<i>p</i> -2865	23375	1/4	<i>i</i> -1141	21730	8	<i>k</i> -2975 [<i>f</i>]
24455	5	<i>q</i> -2933	23247	5 br.	<i>k</i> -1458 [<i>i</i>]	21661	4 br.	<i>e</i> -1277 [<i>i</i>]
24414	6 br.	<i>q</i> -2974 [<i>p, o</i>]	22557	2	<i>f</i> -438	21586	4	<i>i</i> -2930 [<i>g</i>]
24365	2 br.	<i>p</i> -2988 [<i>o</i>]	22499	5	<i>e</i> -439	21540	3	<i>i</i> -2976 [<i>f</i>]
24309	2	<i>o</i> -2984	22419	1	<i>e</i> -519	21486	5 br.	<i>e</i> -1452
24264	2	<i>k</i> -441	22147	1/2	<i>f</i> -848	20070	3 br.	Hg, <i>e</i> -2868
24200	00	<i>k</i> -505	22095	5	<i>e</i> -843	20003	4	<i>e</i> -2935
23865	3	<i>k</i> -840	22013	3	<i>e</i> -925	19958	3	<i>e</i> -2980
23781	00 br.	<i>k</i> -924 ?	21975	1/2	<i>f</i> -1020	17884	3	<i>c</i> -424
23669	1/4 br.	<i>k</i> -1036 [<i>i</i>]	21927	1/4	?	17803	1	<i>e</i> -505
23580	1/2	<i>i</i> -936 ?	21899	4	<i>e</i> -1039 [<i>g</i>]	17484	2	<i>e</i> -824
23551	3	<i>k</i> -1154	21841	10 br.	<i>k</i> -2864 [<i>f</i>]			
23429	3 br.	<i>k</i> -1276	21773	10	<i>k</i> -2932 [<i>g, e</i>]			
ν	436 (5); 510 (1); 840 (5); 928 (3); 1037 (3); 1147 (3); 1276 (4 br.); 1454 (4 br.); 2866 (10 br.); 2932 (10); 2980 (8 br.).							

Den Vergleich mit den bisher bekannten Ergebnissen (Dadieu-Kohlrausch, Tab. 44, Daure, l. c. Ganesan-Venkateswaran, l. c.) ermöglicht die folgende Tabelle,

aus der zu ersehen ist, daß das in Mitteilung V ausgemessene Spektrum (mit nur 18 verschobenen Linien) unterexponiert und der Zuordnungsvorgang nicht ganz korrekt war.

Vergleichstabelle zu Diäthyläther.

D u. K., Tab. 44	Daure	Ganesan u. Venk.	D. u. K., Tab. 108
436 (2)	440 (1)	441 (3)	436 (5)
—	—	—	510 (1)
—	—	798 (0)	—
(835) (2)	840 (2)	845 (3)	840 (5)
(922) (1 br.)	930 (2)	928 (2)	928 (3)
—	1020 (1)	1027 (1)	1037 (4)
1090 (4 s. br.)	—	1082 (0)	—
—	1150 (1)	(1150) (1)	1147 (3)
—	—	(1197) (0)	—
—	1270 (1)	1263 (1)	1276 (4 br.)
—	—	(1334) (1)	—
1448 (2 br.)	1460 (2)	1457 (2)	1454 (5 br.)
2858 (3 br.)	2870 (3)	2871 (6)	2866 (10 br.)
2926 (4 br.)	2930 (3)	2936 (6)	2932 (10)
2973 (3 br.)	2980 (9)	2977 (6)	2980 (8 br.)

Tabelle 109.

Benzoessäure, C_6H_5COOH , in Äther. Platte 191.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24493	1	<i>p</i> -2860	23244	4 br.	<i>k</i> -1461 [<i>i</i>]	21782	10 br.	<i>k</i> -2923 [<i>e</i>]
24457	4 br.	<i>q</i> -2931	23099	6	<i>k</i> -1606	21739	8	<i>k</i> -2966
24415	5 s.br.	<i>q</i> -2973 [<i>p</i>]	22794	2	<i>i</i> -1722	21674	1 br.	<i>e</i> -1264
24362	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> -2931	22761	2	<i>e</i> -177	21645	5 br.	<i>k</i> -3060 [<i>i</i>]
24314	2 br.	<i>q</i> -3074 [<i>o</i>]	22550	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -445	21588	2	<i>i</i> -2928 [<i>g</i>]
24263	1 br.	<i>k</i> -442 [<i>p</i>]	22503	6	<i>e</i> -435	21536	1	<i>i</i> -2980 [<i>f</i>]
24215	1 br.	<i>o</i> -3078	22424	$\frac{1}{2}$ br.	<i>g</i> -615 ?	21485	5 br.	<i>e</i> -1453
24093	1	<i>k</i> -612 [<i>i</i>]	22328	3	<i>e</i> -610	21445	1	<i>i</i> -3071
23920	1	<i>k</i> -785	22157	3 br.	<i>e</i> -781 [<i>f</i>]	21335	5	<i>e</i> -1603
23867	3	<i>k</i> -838 [<i>m</i>]	22102	5	<i>e</i> -836	21292	0	<i>f</i> -1703
23754	00	<i>k</i> -951	22021	2	<i>e</i> -917	21214	4	<i>e</i> -1724
23710	4	<i>k</i> -995	22002	1	<i>f</i> -993	20072	3 br.	<i>e</i> -2866 [Hg]
23669	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1036 [<i>i</i>]	21976	0	<i>e</i> -962	20004	3	<i>e</i> -2934
23591	$\frac{1}{2}$?	21943	5	<i>e</i> -995	19961	2	<i>e</i> -2977
23547	3 br.	<i>k</i> -1158 [<i>i</i>]	21910	3	} <i>e</i> -1036	19870	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -3068
23426	2 s.br.	<i>k</i> -1279 [<i>i</i>]	21895	3		18143	1	<i>c</i> -165
23357	0	<i>i</i> -1159	21845	10 br.	<i>k</i> -2860 [<i>f</i>]	17890	2	<i>c</i> -418

ν' Äther: 435 (6); 837 (5); (917) (2); 1036 (3 br.); 1157 (5 br.); 1271 (2 br.); 1458 (5 br.); 2862 (4 br.); 2930 (5); 2974 (5 s. br.).
Benzoessäure: 171 (2); 612 (3); (783) (3 br.); 956 (0); 994 (5); 1603 (5); 1716 (4); 3074 (5).

Aus den Neuaufnahmen von Äthylalkohol, Tab. 96, und Äthyläther folgt nun, daß die Linie um 430 beider Lösungsmitteln gemeinsam ist, so daß vorläufig kein Grund vorliegt, im Hexachloräthan [das von uns in alkoholischer und ätherischer Lösung (Tab. 55 und 56 in Mitteilung V) ausgemessen wurde] die Existenz dieser Ramanfrequenz anzunehmen.

Benzoessäure in Äther (Tabelle 109). (Bezeichnung: „Merck“ von best. Verbr. Wärme.)

Vorbehandlung: Einmalige Sublimation; Aufnahmebedingungen 20°, 0.04 mm Spaltbreite, 11½ Stunden Expositionszeit. Die Lösung war 14%ig. Es ergab sich ein Spektrum mit schwachem Untergrund und kräftigen Streulinien. Von den 51 Linien der Tab. 109 blieb eine ungeklärt; die Zuordnung der übrigen führte zu 18 Ramanfrequenzen, von denen zehn zum Lösungsmittel gehören, also mindestens 8 dem Gelösten zukommen.

Benzoessäure in Benzol (Tabelle 110).

Die 10%ige Lösung gab bei 35°, 0.05 mm Spaltbreite und 10 Stunden Exposition ein kräftiges Ramanspektrum auf mittlerem Untergrund. Von den 33 verschobenen Linien konnten bis auf zwei schwache alle zugeordnet werden. In Tab. 110 sind jene der errechneten Ramanfrequenzen, die auch im reinen Benzol (vgl. Tab. 3 a in Mitteilung IV) vorkommen, mit *B* bezeichnet.

Tabelle 110.

Benzoessäure in Benzol (10%). Platte 227.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24435	2	<i>q</i> -2953	23225	0 s.br.	<i>i</i> -1291	21816	0?	<i>f</i> -1179
24403	¼	<i>p</i> -2950	23107	3 s.br.	<i>k</i> -1598	21758	5	<i>k</i> -2947 [<i>e</i>]
24290	4	<i>p</i> -3063	22527	2	<i>m</i> -3065	21650	10	<i>k</i> -3055 [<i>e</i>]
24227	5 br.	<i>o</i> -3066	22391	0	<i>f</i> -604	21496	½	?
24096	3	<i>k</i> -609	22331	5	<i>e</i> -607	21459	4 br.	<i>i</i> -3057
23909	0 br.	<i>k</i> -796 [<i>i</i>]	22200	0?	<i>f</i> -795	21345	5 s.br.	<i>e</i> -1593
23860	1	<i>k</i> -845	22147	2	<i>e</i> -791	21290	0	<i>e</i> -1648
23705	10 d.	<i>k</i> -1000	22089	2	<i>e</i> -849	19984	0	<i>e</i> -2954
23520	4	<i>k</i> -1185 [<i>i</i>]	22044	2	<i>g</i> -995	19879	5 br.	<i>e</i> -3059
23418	1	<i>k</i> -1287	22001	3	<i>f</i> -994	17789	0	?
23338	1	<i>i</i> -1178	21948	10 d.	<i>e</i> -990	17702	3	<i>c</i> -606
ν	606 (5), 794 (2); 847 (2), 995 (10 doppelt), 1181 (2); 1289 (1); B B B B							
	1596 (5 s. br.); (1648) (0); 2951 (5); 3061 (10 br.). B B B							

Stellt man nun aus den Tab. 80, 109 und 110 jene Ramanfrequenzen zusammen, die nicht dem betreffenden Lösungsmittel zugehören oder in allen drei Lösungen gemeinsam auftreten, so ergibt sich folgende Zusammenstellung der der Benzoesäure zuzuschreibenden Frequenzen (Tab. 111).

Tabelle 111.

Benzoessäure, C_6H_5COOH , in verschiedenen Lösungsmitteln.

in Alkohol	in Äther	in Benzol	in Alkohol	in Äther	in Benzol
(174) (1)	171 (1)	—	(1198) ($\frac{1}{4}$ br.)	—	1181 (2)
617 (2)	612 (3)	606 (5)	1272 (1 br.)	1271 (2 br.)	1289 (1)
(696) (1)	—	—	1602 (5)	1603 (5)	1596 (5)
(780) (1 br.)	783 (3 br.)	794 (2)	1689 (3)	1716 (4)	1648 (0)
—	956 (0)	—	3070 (4 br.)	3074 (5)	3061 (10)
1002 (5)	994 (5)	995 (10)			

Abgesehen von den unsicheren und schwachen Frequenzen 696 in Alkohol und 956 in Äther herrscht in den drei Befunden in den Hauptzügen Übereinstimmung; ob das Fehlen der tiefen Frequenz 170 in Benzol nur auf Unterexposition zurückzuführen oder ob dies physikalisch zu begründen ist, kann man jetzt wohl nicht entscheiden. Reell ist jedoch sicher die Veränderung der $C=O$ -Frequenz, die — wie in der Benzollösung — bei organischen Säuren im Mittel den Wert 1650 hat. Angesichts der Verschiebung zu höheren Werten könnte man (insbesondere in Alkohol) an eine Veresterung denken, da die $C=O$ -Frequenz in den Estern Werte um 1720 besitzt. Jedoch wäre in diesem Fall wegen des nur geringen Grades der billigerweise anzunehmenden Veresterung eine Aufspaltung der Frequenz, also neben dem normalen Säurewert bei 1650 ein Tribant bei etwa 1720 zu erwarten. Es scheint der Mühe wert zu sein, diese vorläufig ungeklärte Erscheinung weiter zu verfolgen und wir sind im Begriffe, hierauf bezügliches experimentelles Material zu sammeln.

Benzotrichlorid (Tabelle 112). (Bezeichnung: „Kahlbaum.“)

Die Substanz wurde zweimal destilliert und gab im „mittleren Rohr“ bei 14° , 0.05 mm Spaltbreite und $2\frac{1}{2}$ Stunden Exposition auf starkem Untergrund ein Spektrum von 50 verschobenen Linien, die sich bis auf eine fast widerspruchsfrei zuordnen ließen.

Die Übereinstimmung unseres Ergebnisses mit den Beobachtungen von Petrikaln-Hochberg¹⁰ ist, sowohl was die Zahl der Ramanfrequenzen als was die Zahlenwerte anbe-

¹⁰ A. Petrikaln, J. Hochberg, Z. physikal. Chem. B. 4, 1929, S. 299.

Tabelle 112.

Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$. Platte 233.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24591	3	<i>k</i> -114	23251	1/2 br.	<i>e</i> +313	21786	0	<i>e</i> -1152
24466	1/4	<i>k</i> -239	23111	4	<i>k</i> -1594	21761	6	<i>e</i> -1177
24444	1/4	<i>k</i> -261	22822	5 br.	<i>e</i> -116	21640	5	<i>k</i> -3065
24395	1 br.	<i>k</i> -310 [<i>i</i>]	22768	1	<i>f</i> -227?	21452	1/4	<i>i</i> -3064 [<i>g</i>]
24303	3	<i>p</i> -3050 [<i>k</i>]	22699	2	<i>e</i> -239	21405	1/4	<i>f</i> -1590
24220	2 br.	<i>h</i> -115?	22683	2	<i>e</i> -255	21350	4	<i>e</i> -1588
24149	1/2	<i>i</i> -367	22633	2	<i>e</i> -305 [<i>g</i>]	19874	1	<i>e</i> -3064
24111	1	<i>i</i> -405	22580	2 br.	<i>e</i> -358 [<i>f</i>]	18717	1/4	<i>c</i> +409
24080	2 d.	<i>k</i> -625	22536	8	<i>e</i> -402	18426	2	<i>c</i> +118
23987	1 br.	<i>k</i> -718	22439	1/4	?	18190	3	<i>c</i> -118
23921	2 br.	<i>k</i> -784	22374	0	<i>f</i> -621	18040	1 br.	<i>c</i> -268
23704	3	<i>k</i> -1001	22318	5 d.	<i>e</i> -620	17946	1	<i>c</i> -362
23671	2	<i>k</i> -1034	22218	2 br.	<i>e</i> -720 [<i>f</i>]	17902	3	<i>c</i> -406
23544	1/2	<i>k</i> -1161	22151	3 br.	<i>e</i> -787	17680	1	<i>c</i> -628
23520	4 br.	<i>k</i> -1185 [<i>i</i>]	21943	4	<i>e</i> -995	17523	1	<i>c</i> -785
23345	3 br.	<i>e</i> +407 [<i>i</i>]	21910	2	<i>e</i> -1028	17452	1	<i>b</i> +124
23300	1/4	<i>f</i> +305	21818	0	<i>f</i> -1177			
ν	117 (5 br.); 239 (2 br.); 261 (2 br.); 308 (2); 362 (2 br.); 406 (8); 624 (5 d.); 719 (2 br.); 785 (3 br.); 993 (4); 1031 (2); 1157 (1/2); 1180 (6); 1591 (4); 3064 (5).							

langt, keine sehr gute. Die von ihnen ermittelten Frequenzen sind: 89, 413, 634, 801, 1000, 1188, 1601, 3076; Intensitätsangaben liegen keine vor. Wir glauben unsere Werte als die besseren ansehen zu dürfen.

Tabelle 113.

Rhodanammonium NH_4SCN in H_2O . Platte 192.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23952	3 s. br.	<i>q</i> -3436 =	22455	4 br.	<i>i</i> -2061	20896	10 br.	<i>e</i> -2042
		<i>k</i> -753	22191	4	<i>e</i> -747	19512	0 br.	<i>e</i> -3426
23868	2 s. br.	<i>o</i> -3425	21509	2 s. br.	<i>k</i> -3196	17562	1/2	<i>c</i> -746
23513	00 s. br.	<i>m</i> -2079	21308	} 3:	<i>k</i> -3433			
22641	10 br.	<i>k</i> -2064	21236					
ν	747 (4); 2061 (10 br.); zu $S-C \equiv N$ gehörig; (3196) (2, Bande); 3430 (3, Doppelbande) zu H_2O gehörig.							
	1 Bande mit aufgesetzter Linie. — 2 Bande mit zwei Intensitätsmaxima.							

Rhodansalze.

Wir haben Rhodanammonium, -kalium und -natrium sowohl in wässriger als alkoholischer Lösung untersucht. Die Salze wurden aus Wasser, beziehungsweise Alkohol vor Verwendung ein- bis dreimal umkristallisiert. Die Expositionszeit mit 0.06 mm Spalt schwankte zwischen 3½ und 6 Stunden. Ein Beispiel für eine Messung gibt Tab. 113 (NH₄-S-C≡N 50% in H₂O bei 22°).

Ähnlich verliefen auch die anderen Fälle. Das Ergebnis aller ist in Tab. 114 übersichtlich zusammengestellt, wobei die Linien oder Banden des Lösungsmittels weggelassen wurden.

Tabelle 114.

Rhodansalze X-S-C≡N in Lösung.

Substanz	t	%	ν		
Rhodanammonium {	in Wasser. . .	6 St.	50	747 (4)	2068 (10 br.)
	in Alkohol . .	5 St.	10	—	2065 (2 br.)
Rhodankalium . . {	in Wasser. . .	5 St.	66	750 (3 br.)	2067 (9 br.)
	in Alkohol . .	3½ St.	9	—	2056 (1 br.)
Rhodannatrium . . .	in Wasser . .	4½ St.	66	754 (2)	2076 (5 br.)

Die Aufnahmen in alkoholischer Lösung konnten wegen einsetzender Trübung nicht länger exponiert werden, so daß die Belichtung in diesen Fällen wesentlich (insbesondere im Hinblick auf die viel geringere Löslichkeit) schwächer ist als in den wässrigen Lösungen. Hierauf ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Fehlen der tieferen der beiden Frequenzen zurückzuführen. — Bezüglich der höheren Frequenz, die der C≡N-Gruppe zuzuschreiben ist, ergibt sich ein ähnliches Resultat, wie es von anderen Beobachtern¹¹ an anorganischen Substanzen gefunden wurde: Im gelösten Salz ist die C≡N-Frequenz (unabhängig vom Lösungsmittel) wesentlich tiefer (2060 bis 2080) als im neutralen Molekül (z. B. in CH₃CN oder C₆H₅CN usw.), in welchem sie Werte zwischen 2230 bis 2270 aufweist. Analog finden Petrikaln-Hochberg (l. c.) an Zyankali in wässriger Lösung den Wert 2082.

Benzylamin (Tabelle 115). (Bezeichnung: „Kahlbaum“ für wissenschaftliche Zwecke.)

Die Substanz wurde zweimal destilliert und im engen Rohr bei 14° und 0.05 mm Spaltweite 2½ Stunden exponiert; es

¹¹ Vgl. z. B. Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, Phys. Zeitschr., 30, 1929, S. 531.

Tabelle 115.

 $C_6H_5CH_2NH_2$. Platte 242.

ν_1	\bar{I}	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24414	$\frac{1}{4}$?	23311	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -1205	21935	8	<i>e</i> -1003
24357	} 1	<i>q</i> -3050	23247	1 s. br.	<i>k</i> -1458	21907	2	<i>e</i> -1031
24319			23121	1	<i>k</i> -1584	21841	1 br.	<i>f</i> -1154 [<i>g</i>]
24294	2 br.	<i>p</i> -3059	23099	3	<i>k</i> -1606	21778	4 s. br.	<i>e</i> -1160 [<i>f</i>]
24231	2 br.	<i>k</i> -474 [<i>o</i>]	22528	2 br.	<i>m</i> -3064	21730	4	<i>e</i> -1208
24083	2	<i>k</i> -622 [<i>q</i>]	22457	2 br.	<i>e</i> -481	21656	8 br.	<i>k</i> -3049
23996	0	<i>q</i> -3392	22363	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -632	21477	3 s. br.	<i>e</i> -1461
23970	0?	<i>p</i> -3383	22318	4	<i>e</i> -620	21394	2 br.	<i>k</i> -3311 [<i>f</i> ']
23920	1 s. br.	<i>k</i> -785	22187	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -808	21362	1	<i>e</i> -1576
23702	4	<i>k</i> -1003	22155	4 br.	<i>e</i> -783	21332	4	<i>e</i> -1606 [<i>k</i>]
23679	2	<i>k</i> -1026	22097	$\frac{1}{2}$?	19884	2	Hg, <i>e</i> -3054
23550	2	<i>k</i> -1155	22042	$\frac{1}{2}$	<i>g</i> -997	19559	00	<i>e</i> -3379
23514	3	<i>k</i> -1191 [<i>ä</i>]	21993	1	<i>f</i> -1002	17686	1	<i>e</i> -622
ν	477 (2 br.); 622 (4); 784 (4 br.); 1001 (8); 1028 (2); 1156 (4 s. br.); 1201 (4); 1460 (3 s. br.); 1580 (1); 1606 (4); 3055 (8 br.); 3311 (2 br.); 3385 (0).							

ergab sich auf starkem Untergrund ein linienreiches Spektrum mit 42 meist diffusen verschobenen Linien. Zwei davon konnten nicht zugeordnet werden; aus den übrigen wurden die 13 Ramanfrequenzen der Tab. 115 abgeleitet. Die zwei höchsten, hier nur wenig intensiv auftretenden Frequenzen gehören wieder zur N—H-Schwingung.

Zusammenfassung.

Um den Weg zu der noch ausstehenden vollen Deutung der oft kompliziert aufgebauten Ramanspektren zu erleichtern, waren wir bestrebt, für die Diskussion die Ramanspektren relativ einfach gebauter Moleküle bereitzustellen. Als zu diesem Zwecke geeignet wurden Substanzreihen zusammengestellt, in denen an den Radikalen CH_3 , C_2H_5 , CH_2CO , C_6H_5 die Gruppen oder Atome CH_3 , OH , NH_2 , NO_2 , COH , $COOH$, CN , C_6H_5 , Cl , Br , J angehängt sind, deren innere Schwingungen (wenn vorhanden) aus unseren vorangehenden Untersuchungen bekannt sind. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht, wieweit diese Systematik bisher gediehen ist. Die zu jeder Kombination gehörige Zahl gibt die Nummer jener Tabelle unserer Arbeiten (Mitteilung I bis VI, l. c.), in der das betreffende Ramanspektrum beschrieben wurde; die mit Stern versehenen Nummern beziehen sich auf die vorliegende Arbeit. Die eingehende Diskussion behalten wir einer eigenen Mitteilung vor.

Übersichtstabelle.

Gruppe Radikal	CH ₃	OH	NH ₂	NO ₂	COH	COOH	CN	C ₆ H ₅	Cl	Br	J
CH ₃	Daure	93*	94*	59*	42	99*	75	4	90*	91*	92*
C ₂ H ₅	Daure	96*	97*	/	45	9	/	37	61	62	98*
CH ₃ CO	73	99*	47	/	/	102*	/	23	100*	101*	/
C ₆ H ₅	4	20	24	25	22	111*	38	79	17	18	19

Außer den in diese Tabelle gehörigen Substanzen (Methylchlorid, Methylbromid, Methylalkohol, Methylamin, Nitromethan, Äthylalkohol, Äthylamin, Äthyljodid, Essigsäure, Azetylchlorid, Azetylbromid, Brenztraubensäure, Benzoesäure) wurden weiter untersucht: kohlenstoffsaures Methyl und Äthyl, Ameisensäure mit Methyl- und Isoamylester, Diäthyläther, Benzotrichlorid, Benzylamin sowie einige Rhodansalze in Wasser und Alkohol. Einige dieser Substanzen (7) sind schon von uns selbst oder anderen Autoren untersucht, jedoch wegen bestehender Unstimmigkeiten hier neuerlich ausgemessen worden.

In den Aminen (CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, C₆H₅CH₂NH₂) wurde die N—H-Frequenz bei 3310 und 3360 festgestellt. Die Methylhaloide zeigen bemerkenswerterweise nur eine starke Gruppenfrequenz, die auch blauverschoben auftritt; im Methylchlorid jedoch auffallend wenig intensiv. — Die C=O-Frequenz ist im Azetylchlorid und Azetylbromid sehr erhöht (1797 beziehungsweise 1809); in Brenztraubensäure erwartungsgemäß doppelt; in Benzoesäure zeigt sie in Benzollösung den normalen Säurewert 1648, in Alkohollösung den höheren Wert 1689, in Ätherlösung den höchsten Wert 1716, der sonst der Normalwert in den Estern ist. — Die Rhodansalze zeigen in Lösung zwei Frequenzen, deren höhere, bei 2070 cm⁻¹, offenbar der C≡N-Schwingung zugehört, jedoch gegenüber dem Wert im nichtdissoziierenden Molekül (z. B. CH₃CN) um 200 cm⁻¹ herabgesetzt ist; die zweite bei 750 gelegene Frequenz dürfte der Gruppenschwingung S—CN zugehören.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien haben wir für materielle Unterstützung, der I. G. Farbenindustrie für leihweise Überlassung von Chemikalien unseren wärmsten Dank auszusprechen.