

Studien zum Ramaneffekt

V. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (C = O- und C = C-Doppelbindung; Halogenderivate)

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 24. Oktober 1929)

Wir berichten im folgenden über die Ramanspektren von 27 neu ausgemessenen organischen Substanzen; es handelt sich um einigermäßen leicht erhältliche Verbindungen, die eine C = O- oder C = C-Doppelbindung aufweisen, sowie um Chlor- und Bromderivate. Wir haben dabei, um über ein nach einheitlicher Methode gewonnenes Zahlenmaterial zu verfügen, auch Substanzen, die schon von anderer Seite ausgemessen wurden, neuerlich bestimmt; dies erscheint nicht überflüssig, da sich doch in einigen Fällen nicht unerhebliche Unterschiede in den verschiedenen Befunden einstellten. Bezüglich Apparatur und Methodik, Anlage der fortlaufend nummerierten Tabellen und der graphischen Darstellung verweisen wir auf unsere bisherigen, im weiteren mit den römischen Ziffern I bis IV zitierten Mitteilungen¹.

Äthylalkohol (Tabelle 43).

Vorbehandlung: fünfstündiges Kochen mit Kalziumoxyd mit nachfolgender Destillation. Temperatur 18°, Spaltweite 0.05 mm, Expositionszeit 5 Stunden. Das Spektrum zeigt schwachen Untergrund; drei sehr diffuse Linien blieben ungeklärt.

S. Venkateswaran und A. Karl² geben für Äthylalkohol die folgenden Ramanfrequenzen an: 884 (5), 1165 (2), 1272 (1), 1461 (3), 2814 (1), 2872 (2), 2930 (3), 2973 (3).

A. S. Ganesan und S. Venkateswaran³ finden anscheinend auf einer neuerlichen Aufnahme die Frequenzen:

¹ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Wiener Berichte (IIa) 138, 1929, S. 41, 335, 419 und 607. Diese Arbeiten sind abgedruckt auch in den Monatsheften für Chemie.

² S. Venkateswaran und A. Karl, Z. physikal. Chem. B. 1, 1928, S. 466.

³ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. of Phys. IV/3, 1929, S. 195.

Tabelle 43.

Äthylalkohol, C_2H_5OH , Pl. 128.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24461	3 br.	<i>q</i> -2927 [<i>p</i>]	22058	3	<i>e</i> -880	21550	0	<i>i</i> -2966 [<i>f</i>]
24419	3 br.	<i>q</i> -2969 [<i>o,p</i>]	21891	1	<i>e</i> -1047	21496	2	<i>e</i> -1442
24371	0, s.br.	<i>p</i> -2982 [<i>o</i>]	21808	4 s.br.	<i>k</i> -2897	20065	1/2	Hg [<i>e</i> -2873]
24334	5	Hg [<i>o</i> -2959]	21781	5 br.	<i>k</i> -2924	20011	1	<i>e</i> -2927
23826	1 br.	<i>k</i> -879	21741	3	<i>k</i> -2964	19965	1/4	<i>e</i> -2973
23656	00	<i>k</i> -1049 [<i>i</i>]	21672	0 s.br.	?	19330	1/4 s.br.	?
23252	2	<i>k</i> -1453	21597	1/2	<i>i</i> -2919 [<i>g</i>]	19264	1/4 s.br.	?
ν	880 (3); 1048 (1); 1447 (2 br.); 2890 (4 s.br.); 2926 (5 br.); 2968 (3).							

450 (0), 884 (3), 1047 (1), 1165 (0), 1272 (1), 1461 (2), 2872 (2), 2930 (4), 2973 (2). Hierzu sei bemerkt, daß $\nu' = 450$ nur einmal als schwache verschobene Linie auftritt (bei $\nu_1 = 22488$) und in unserem Spektrogramm fehlt. Gleicherweise fehlt bei uns die Linie $\nu_1 = 23430$, die von den Autoren als *k*-1275 gedeutet wird; die entsprechende Linie *e*-1269 = 21669 kommt zwar in unserer Aufnahme als $\nu_1 = 21672$ vor (Tabelle 43), jedoch so schwach und diffus, daß wir ihre Zuordnung offengelassen haben. Zu der von den indischen Autoren in Tabelle IV ihrer Arbeit angegebenen Frequenz $\nu' = 1165$ findet sich in der zugehörigen Tabelle XXXII keine entsprechende Unterlage; vielleicht ist diese Linie der ersten Arbeit entnommen. Jedenfalls fehlt sie bei uns.

Diäthyläther (Tabelle 44).

Vorbehandlung: keine. Temperatur 16° , Spalt 0.05 mm , Expositionszeit 4 Stunden. Es ergibt sich ein nur schwaches Spektrum auf geringem Untergrund; insbesondere fehlen die Linien im violetten Teil. Daher ist die Zuordnung für die nur einmal vorkommenden Verschiebungen um 835 und 922 cm^{-1} unsicher.

Bereits R. W. Wood⁴ hat für Äther ebenso wie für Äthylalkohol Reproduktionen von Ramanaufnahmen mitgeteilt, dieselben aber anscheinend nicht ausgemessen. Wir haben beide Substanzen neuerlich aufgenommen, da sie als Lösungsmittel für feste Körper (vgl. weiter unten Hexachloräthan) dienen sollten. Nach Fertigstellung unserer Beobachtungen erschien die eben zitierte Arbeit von Ganesan und Venkateswaran, in welcher sich für Diäthyläther die folgenden Angaben finden: 441 (3), 798 (0), 845 (3), 923 (2), 1027 (1), 1082 (0), 1150 (1), 1197 (0), 1263 (1), 1334 (1), 1457 (2), 2871 (6), 2936 (6), 2977 (6). Dies sind um sechs Ramanfrequenzen

⁴ R. W. Wood, Phil. Mag. 6, 1928, S. 729.

Tabelle 44.
Diäthyläther, $C_2H_5OC_2H_5$, Pl. 131.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24461	2 br.	<i>q</i> -2927	22016	1 br.	<i>e</i> -922?	21590	0 br.	<i>i</i> -2926
24418	2 s.br.	<i>q</i> -2970 [<i>p</i>]	21906	2 br.	<i>f</i> -1089	21545	00	<i>i</i> -2971
24371	00 s.br.	<i>o</i> -2922 [<i>p</i>]	21847	4 s.br.	<i>e</i> -1091 [<i>k</i>]	21490	2 br.	<i>e</i> -1448
23256	2 br.	<i>k</i> -1449	21784	4	<i>k</i> -2921	20071	1	<i>e</i> -2867 [Hg]
22503	2	<i>e</i> -435	21734	3	<i>k</i> -2971	20008	1	<i>e</i> -2930
22103	2	<i>e</i> -835?	21666	0 s.br.	<i>i</i> -2850	17871	1	<i>c</i> -437
ν	436 (2); (835) (2); (922) (1 br.); 1090 (4 s. br.); 1448 (2 br.); 2858 (3 s. br.); 2926 (4 br.); 2973 (3 br.).							

mehr, als wir gefunden haben. Davon kommen aber die Verschiebungen um 1027, 1150, 1197, 1334 nur je einmal vor, sind also unsicher; die Verschiebung um 1263 kommt zwar ein zweites Mal vor (bei $\nu_1 = 21660$), wird aber dort, so wie bei uns, als sehr breit bezeichnet, hat also wohl anderen Ursprung.

Die nun folgenden fünf Substanzen sind solche, die eine C = O-Doppelbindung aufweisen.

Propionaldehyd (Tabelle 45) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbereitung: einmal destilliert. Temperatur 17°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3½ Stunden. Wir erhielten unter diesen Bedingungen ein nur schwaches Spektrum auf merklichem Untergrund. Eine Linie von 27 blieb bezüglich der Zuordnung ungeklärt.

Tabelle 45.
Propionaldehyd, C_2H_5COH , Pl. 138.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24448	2 br.	<i>q</i> -2940 [<i>p</i>]	22088	2	<i>e</i> -850 [<i>g</i>]	21724	3 br.	<i>k</i> -2981
24406	2 s.br.	<i>q</i> -2982 [<i>p</i>]	22039	00	<i>f</i> -956	21617	2 s.br.	<i>i</i> -2899 [<i>f</i>]
23858	½	<i>k</i> -847	21980	2 s.br.	<i>e</i> -958 [<i>g</i>]	21551	3 br.	<i>e</i> -1387 [<i>f</i>]
23314	1 br.	<i>k</i> -1391	21935	1 br.	<i>f</i> -1060	21489	2 br.	<i>e</i> -1449
23251	00	<i>k</i> -1454	21884	1 s.br.	<i>e</i> -1054	21219	2	<i>e</i> -1719
22423	½	?	21810	5 s.br.	<i>k</i> -2895	20034	1	<i>e</i> -2904
22148	00	<i>f</i> -847	21763	4	<i>k</i> -2942	19996	1	<i>e</i> -2942
ν	849 (2); 957 (2 br.); 1057 (1 br.); 1389 (3 br.); 1452 (2 br.); (1719) (2); 2898 (5 s. br.); 2942 (4); 2981 (3 br.).							

Formamid (Tabelle 46) (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbereitung: zweimalige Destillation unter vermindertem Druck. Temperatur 23°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit

2 Stunden. Es ergab sich ein schwaches Spektrum mit sehr diffusen Linien auf ganz schwachem Untergrund. Drei Linien von 16 bleiben ungeklärt; die Linie $\nu' = 599$ ist, weil nur einmal vorkommend, unsicher.

Tabelle 46.
Formamid, HCONH_2 , Pl. 142, 154.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23606	1 s.br.	<i>k</i> -1099	22339	3 s.br.	<i>e</i> -599	21266	3 s.br.	<i>e</i> -1672
23393	3 s.br.	<i>k</i> -1312	21947	$\frac{1}{2}$?	20846	00	<i>e</i> -2092
23314	5	<i>k</i> -1391	21830	5 s.br.	<i>k</i> -2875 [<i>e</i>]	20047	1 s.br.	<i>e</i> -2891
23119	2 s.br.	<i>k</i> -1586	21628	3 s.br.	<i>e</i> -1310	18044	0	?
23016	00	<i>k</i> -1689	21551	5	<i>e</i> -1387			
22627	00?	?	21358	1 s.br.	<i>e</i> -1580			
ν'	(599) (3 s. br.); 1104 (2 s. br.); 1313 (3 s. br.); 1389 (5); 1583 (2 s. br.); 1680 (3 s. br.); 2883 (3 s. br.?).							

Azetamid (Tabelle 47) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: Umkristallisation aus Alkohol (durch Ausfällen mit Äther). Temperatur 85° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 2 Stunden. Die Platte zeigt starken Untergrund mit schwachen, sehr diffusen Ramanlinien, so daß die Ausmessung schwierig und das erhaltene Zahlenmaterial wahrscheinlich unvollständig ist; dementsprechend konnten fünf von den erkennbaren 17 Linien nicht zugeordnet werden.

Tabelle 47.
Azetamid, CH_3CONH_2 , Pl. 129, 156.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24453	00	<i>q</i> -2935	22794	2 br.	?	21336	$\frac{1}{2}$ s.br.	<i>e</i> -1602
24149	2	<i>k</i> -556	22375	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> -563	20001	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -2937
24091	0	?	22077	2 br.	<i>e</i> -861	19937	$\frac{1}{4}$?
23938	00	<i>i</i> -578	21775	3 br.	<i>k</i> -2930	17863	$\frac{1}{2}$?
23846	2	<i>k</i> -859	21587	1 s.br.	<i>i</i> -2929	17785	0	<i>c</i> -523
23595	0	?	21542	1 s.br.	<i>e</i> -1396			
ν'	555 (1 br.); 860 (2 br.); (1396) (1 s. br.); (1602) ($\frac{1}{2}$ s. br.); 2932 (3 br.).							

Zyanessigsäures Äthyl (Tabelle 48) (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbehandlung: einmal fraktioniert. Temperatur 17° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 3 Stunden. Man erhält auf starkem Untergrund 23 verschobene Linien, von denen zwei nicht zugeordnet werden konnten.

Tabelle 48.

Zyanessigsäures Äthyl, $\text{CNCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, Pl. 141.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24455	3 br.	q—2933	22449	4 br.	k—2256	21540	2	e—1398 [f, i]
24414	3 br.	q—2974 [p]	22259	00 s.br.	i—2257	21490	2	e—1448
24336	5	Hg [k—369]	22091	2	e—847 [f]	21192	2	e—1746
23857	0 br.	k—848	22031	2	e—907	20676	4	e—2262
23799	0 br.	k—906	21914	1/2	?	20002	3 br.	e—2936
23317	2 br.	k—1388 [m]	21835	1/2	?	19961	2 s.br.	e—2977
23254	2 br.	k—1451	21774	6 s.br.	k—2931	17953	3	c—355
22585	3	e—353	21728	5 s.br.	k—2977			
ν		354 (3); 847 (2); 907 (2); 1393 (2); 1449 (2 br.); (1746) (2); 2258 (4); 2935 (5 br.); 2977 (4 s.br.).						

Das zyanessigsäure Methyl wurde von A. Petrikal'n und J. Hochberg⁵ ausgemessen. Ihre Ergebnisse, die in den Hauptlinien vergleichbar sein sollten, waren: $\nu = 900, 2266, 2948 \text{ cm}^{-1}$.

Ammoniumazetat (Tabelle 49) (Bezeichnung: „Kahlbaum zur Analyse“).

Vorbehandlung: einmalige Umkristallisation aus Wasser, Temperatur 21° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit $4\frac{1}{2}$ Stunden. Die Substanz wurde in wässriger Lösung (63 Gewichtsprocente Salz) verwendet und gab zwölf schwache und diffuse Ramanlinien auf starkem Untergrund.

Tabelle 49.

Ammoniumazetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Pl. 145.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24458	0	q—2930	23295	1 s.br.	k—1410	21591	2	e—1347 [i]
24047	00	k—658	22291	1	e—647	21529	2 s.br.	e—1409
23783	2	k—922	22015	3	e—923	21182	00	e—1756
23360	1/2 br.	k—1345	21780	4 s.br.	k—2925	20012	1	e—2926
ν		653 (1); 923 (3); 1346 (2); 1410 (1 s.br.); (1756) (0 s.br.); 2927 (4 s.br.).						

Natriumazetat (Tabelle 50) (Bezeichnung: „Kahlbaum zur Analyse“).

Vorbehandlung: einmalige Umkristallisation aus Wasser. Temperatur 23° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 6 Stunden. In wässriger Lösung mit zirka 42 Gewichtsprozenten Salz gab die

⁵ A. Petrikal'n und J. Hochberg, Z. physikal. Chem. 4, 1929, S. 299.

Substanz ebenfalls ein nur schwaches Spektrum mit diffusen, manchmal bandenartigen Linien auf geringfügigem Untergrund. Drei Linien blieben ungeklärt, darunter zwei, die ähnlich wie bei Alkohol (Tabelle 43) zu Ramanfrequenzen um $\nu' = 3600 \text{ cm}^{-1}$ führen würden, wenn man sie als zu Hg-*e* gehörig auffassen dürfte. Es muß bemerkt werden, daß die Lage der Frequenzen $\nu' = 1756$ und $\nu' = 1649$ in den Tabellen 49 und 50 wegen der starken Verwaschenheit der Linien nur angenähert bestimmt werden konnte.

Tabelle 50.
Natriumazetat, CH_3COONa , Pl. 155.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24454	1	<i>q</i> -2934	23173	4	Hg [<i>i</i> -1343]	21530	4 s.br.	<i>e</i> -1408
24410	0	<i>p</i> -2943	22795	2	?	21289	00	<i>e</i> -1649
23780	2	<i>k</i> -925	22291	1	<i>e</i> -647?	20007	1	<i>e</i> -2931
23589	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -927	22014	4	<i>e</i> -924	19346	1	?
23359	1	<i>k</i> -1346	21778	6 br.	<i>k</i> -2927	19286	1	?
23291	3 br.	<i>k</i> -1414	21591	3 br.	<i>c</i> -1347 [<i>i</i>]			
ν'	(647) (1); 925 (4); 1346 (3); 1411 (4 s.br.); (1649) (00); 2934 (5 br.).							

Die weiter folgenden 18 Tabellen wurden an Chlor- und Bromderivaten gewonnen.

Chloroform (Tabelle 51) (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbehandlung: einmaliges Fraktionieren unter Verwerfung von Vor- und Nachlauf. Temperatur 18° , Spalt 0.05 mm ,

Tabelle 51.
Chloroform, CHCl_3 , Pl. 118.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24446	4 br.	<i>k</i> -259	23492	2 br.	<i>k</i> -1213	22273	7	<i>e</i> -665
24369	4 br.	<i>q</i> -3019	23363	00	<i>f</i> +368	22181	4 br.	<i>e</i> -757
24335	8	Hg <i>h</i> [<i>k</i> , <i>p</i>]	23302	2	<i>e</i> +364 [<i>i</i>]	21724	2	<i>e</i> -1214
24272	2	<i>o</i> -3021	23254	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> +259	21694	4	<i>k</i> -3011
24258	1	<i>i</i> -258	23197	4	<i>e</i> +259	21502	2	<i>i</i> -3014
24151	1	<i>i</i> -365	22796	3	?	21448	$\frac{1}{4}$?
24038	4	<i>k</i> -667	22737	2	<i>f</i> -258	19921	1	<i>e</i> -3017
23946	3 br.	<i>k</i> -759	22677	8	<i>e</i> -261 [<i>g</i>]	18051	4	<i>c</i> -257
23852	2	<i>i</i> -664	22635	1	<i>f</i> -360	17946	4	<i>c</i> -362
23768	1 s.br.	<i>i</i> -748	22575	7	<i>c</i> -363	17644	2	<i>c</i> -664
23601	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +663	22374	$\frac{1}{4}$	<i>g</i> -665	17549	1	<i>c</i> -759
23573	1 br.	?	22333	1	<i>f</i> -662			
ν'	259 (6); 364 (5); 664 (5); 756 (4 br.); 1214 (2 br.); 3016 (3 br.).							

Expositionszeit $3\frac{1}{2}$ Stunden. Auf ganz schwachem Untergrund ergaben sich 35 verschobene Linien, von denen drei ungeklärt blieben.

Chloroform wurde bereits von P. Pringsheim und B. Rosen⁶ sowie kürzlich wieder von Ganesan und Venkateswaran (l. c.) aufgenommen; die Ramanfrequenzen, die von ersteren aus 16, von letzteren aus 31 verschobenen Linien abgeleitet wurden, sind im folgenden unseren Zahlen gegenübergestellt:

Pringsheim, Rosen.257 (4); 368 (4); 666 (4); (766) (3); (1214) (2) 3009 (2).
Ganesan, Venkateswaran. .261	(5); 367 (6); 669 (6); 762 (3); 1218 (2); (1441) (1); 3019 (4).
Dadiou, Kohlrausch.259 (6); 364 (5); 664 (5); 756 (4 br.); 1214 (2 br.); 3016 (3 br.).

Bromoform (Tabelle 52) (Bezeichnung: „Kahlbaum DAB 6“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Temperatur 16° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 3 Stunden. Kräftiges, linienreiches Ramanspektrum auf ganz schwachem Untergrund.

Aus den 40 Linien der Tab. 52 lassen sich sechs Ramanfrequenzen ableiten; analog finden Ganesan und Venkateswaran aus einer Aufnahme mit 22 verschobenen Linien die folgenden fünf Ramanfrequenzen: 154 (3), 223 (3); 540 (2); 657 (2); 3020 (0).

Tabelle 52.

Bromoform, CHBr_3 , Pl. 140.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24934	1	<i>k</i> +229	23477	1	<i>e</i> +539	19918	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -3020
24865	2	<i>k</i> +160	23214	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> +219	18530	2	<i>c</i> +222
24552	3	<i>k</i> -153	23157	4	<i>e</i> +219	18462	2	<i>c</i> +154
24485	3	<i>k</i> -220	23089	5	<i>e</i> +151	18155	5	<i>c</i> -153
24366	2 br.	<i>q</i> -3022 [<i>i</i>]	22784	10	<i>e</i> -154 [<i>f</i>]	18086	5	<i>c</i> -222
24335	6	Hg [<i>p</i> -3018]	22716	10	<i>e</i> -222	17766	3	<i>c</i> -542
24295	1	<i>i</i> -221	22497	$\frac{1}{2}$	<i>g</i> -542	17657	2 br.	<i>c</i> -651
24269	1 br.	<i>o</i> -3024	22457	1	<i>f</i> -538	17547	2 br.	<i>b</i> +219
24166	3	Hg [<i>k</i> -539]	22399	7	<i>e</i> -539	17485	2	<i>b</i> +157
24050	3 s.br.	<i>k</i> -665	22283	5 s.br.	<i>e</i> -655	17175	1	<i>b</i> -153
23979	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -537	21795	2 br.	<i>c</i> -1143	17111	1	<i>b</i> -217
23865	0	<i>i</i> -651	21671	4	<i>k</i> -3034			
23560	0	<i>k</i> -1145	21508	1 br.	<i>i</i> -3008			
ν'		154 (7); 221 (8); 539 (6); 653 (5 s.br.); 1144 (2 br.); 3021 (4 br.).						

⁶ P. Pringsheim und B. Rosen, Ztschr. Physik 50, 1928, S. 741.

Methylenchlorid (Tabelle 53) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmal destilliert. Temperatur 18°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 3³/₄ Stunden. Von den 30 Linien der Tabelle 53 blieb die Zuordnung von zweien ungeklärt. Pringsheim-Rosen (l. c.) leiten aus einer Aufnahme mit sieben Linien die drei Ramanfrequenzen: 285 (2), 700 (3), 2982 (2) ab. Anscheinend war die von ihnen ausgemessene Platte unterexponiert, denn die Existenz der restlichen von uns angegebenen Linien dürfte nicht zweifelhaft sein.

Tabelle 53.

Methylenchlorid, CH₂Cl₂, Pl. 125.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24417	2	<i>k</i> -288	23553	0	<i>k</i> -1152	21884	00	<i>g</i> -1155
24402	3 br.	<i>q</i> -2986	23286	2	<i>k</i> -1419	21793	1	<i>e</i> -1145
24368	2 br.	<i>p</i> -2985	23225	3	<i>k</i> -1480[+ <i>e</i>]	21725	5 br.	<i>k</i> -2980
24335	4	Hg <i>h</i> [<i>k</i> -370]	22716	1/2	<i>f</i> -279	21661	2	?
24304	2 br.	<i>o</i> -2989	22657	5	<i>e</i> -281	21531	3	<i>c</i> -1407[<i>i</i>]
24237	1/2 br.	<i>i</i> -279	22577	1	?	21475	0	<i>c</i> -1463?
24008	4	<i>k</i> -697	22347	1/2	<i>g</i> -692	19955	2	<i>e</i> -2983
23970	1	<i>k</i> -735	22303	1	<i>f</i> -692 [<i>g</i>]	18025	3	<i>c</i> -283
23814	1	<i>i</i> -702	22239	6	<i>e</i> -699	17612	3	<i>c</i> -696
23785	00	<i>i</i> -731	22201	3	<i>e</i> -737			
23641	00	<i>e</i> +703						
ν	283 (5); 697 (6); 734 (3); 1151 (1); 1413 (2); 1472 (2); 2985 (5 br.).							

Tabelle 54.

Butylchlorid (tertiär), C₄H₉Cl, Pl. 151.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24461	3 br.	<i>q</i> -2927 [<i>p</i>]	22573	3	<i>e</i> -365	21499	3 s.br.	<i>e</i> -1439
24409	3 s.br.	<i>k</i> -296[<i>p, o</i>]	22436	00	<i>f</i> -559	20041	00	Hg [<i>e</i> -2897]
24366	2	<i>o</i> -2927	22376	8	<i>e</i> -562	20010	2 s.br.	<i>e</i> -2928
24139	3	Hg [<i>k</i> -566 <i>i</i>]	22134	3	<i>e</i> -804	19962	2 s.br.	?
23898	1	<i>k</i> -807	22017	1	<i>g</i> -1022?	18006	2	Hg [<i>e</i> -302]
23308	0	<i>e</i> +370	21987	1	<i>f</i> -1008?	17938	2	<i>c</i> -370
23253	3 s.br.	<i>k</i> -1452	21917	1 s.br.	<i>e</i> -1021?	17740	4	<i>c</i> -568
22703	00	<i>m</i> -2889	21813	2	<i>k</i> -2892	17500	1/2	<i>c</i> -808
22639	3	<i>e</i> -299	21786	7	<i>k</i> -2919			
ν	299 (3); 368 (3); 564 (6); 806 (3); 1017 (1); 1445 (3 s.br.); 2893 (2 br.); 2925 (6 br.).							

Butylchlorid (tertiär) (Tabelle 54) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmal fraktioniert. Temperatur 18°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Die Substanz ergab ein untergrundfreies Spektrum mit 26 Linien, von denen eine keine Zuordnung fand; die Zuordnung der Frequenz 1017 erscheint, trotz ihres dreimaligen Vorkommens, wegen der unwahrscheinlichen Intensitätsverhältnisse fraglich.

Hexachloräthan (Tabelle 55 und 56) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Die Substanz wurde sowohl als alkoholische (32 g in 110 cm³) wie als ätherische (55 g in 150 cm³) Lösung untersucht. In der Vorbehandlung wurde sie einmal aus Alkohol umkristallisiert. Die Aufnahmebedingungen waren bei der Alkoholösung 65°, 0.06 mm Spaltweite und 4 Stunden Exposition; bei der Ätherlösung 18°, 0.06 mm Spaltweite und 3 Stunden Exposition. In letzterem Falle bildete sich ein starker Untergrund aus, auf welchem die verschobenen Linien oft nur schwer erkennbar waren.

Tabelle 55.

Hexachloräthan, C₂Cl₆ in Alkohol, Pl. 130.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24463	1 br.	<i>q</i> -2925 [<i>p</i>]	23253	0	<i>k</i> -1452	21784	4 br.	<i>k</i> -2921
24419	1 br.	<i>q</i> -2969 [<i>p, o</i>]	22792	2	<i>f</i> -203; <i>e</i> -146?	21742	2	<i>k</i> -2963
24370	$\frac{1}{2}$ s. br.	<i>o</i> -2923 [<i>k</i>]	22719	2	<i>e</i> -219	21495	1 br.	<i>e</i> -1443
24279	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> -426	22601	2	<i>e</i> -337	20009	1	<i>e</i> -2929
23827	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -878	22513	2	<i>e</i> -425	19960	00	<i>e</i> -2978
23669	00	<i>k</i> -1036	22061	2	<i>e</i> -877	19332	0	?
23431	00	<i>f</i> +436	21898	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -1040	18089	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -219
23371	00	<i>e</i> +433	21830	2 br.	<i>k</i> -2875	17877	1	<i>c</i> -431
ν	Alkohol: 878 (2); 1038 ($\frac{1}{2}$); 1448 (1 br.); 2878 (2 br.); 2926 (4 br.); 2970 (2). Hexachloräthan: (146) (2?) 219 (2); (337) (2); 428 (2).							

Trennt man in den beiden Tabellen von den ermittelten Ramanfrequenzen diejenigen ab, die aus Tabelle 43 und 44 bereits für Alkohol und Äther bekannt sind, so zeigen die übrigen bleibenden und dem Hexachloräthan zuzuschreibenden Frequenzen Übereinstimmung sowohl im Zahlenwert als in der relativen Intensität; man erkennt aus dem Vergleich beider Tabellen 55 und 56, daß Äther und C₂Cl₆ zufällig beide an der Stelle 431 eine Eigenschwingung aufweisen. Und man erkennt auch an diesem Beispiele, daß die zwischenmolekularen Kräfte keinen Einfluß auf die Ramanfrequenzen ausüben. Wenn daher

Tabelle 56.

Hexachloräthan, C_2Cl_6 , in Äther, Pl. 156 und 159.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24486	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -219 [<i>p</i>]	23251	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1454	21726	2	<i>k</i> -2979
24458	2	<i>q</i> -2930	22793	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -202; <i>e</i> -145?	21577	0	<i>i</i> -2939
24417	2 br.	<i>q</i> -2971 [<i>p</i>]	22719	2	<i>e</i> -219	21487	2	<i>e</i> -1451
24364	1	<i>k</i> -341 [<i>p, o</i>]	22603	2	<i>e</i> -335	20072	1 br.	<i>e</i> -2866
24310	0	<i>o</i> -2983	22511	3 br.	<i>e</i> -427	20008	1	<i>e</i> -2930
24273	1	<i>k</i> -432	22094	1	<i>e</i> -844	19960	1	<i>e</i> -2978
23870	1	<i>k</i> -835	22016	0	<i>e</i> -922	18094	0	<i>e</i> -214
23551	$\frac{1}{2}$?	21908	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -1087	17964	00	<i>e</i> -344
23430	0	<i>i</i> -1086	21850	3 br.	<i>k</i> -2855 [<i>e</i>]	17877	1	<i>e</i> -431
23372	0	<i>e</i> +434	21776	2	<i>k</i> -2929 [<i>e</i>]			
ν'		Äther: 431 (3 br.); 840 (1); (922) (0); 1087 (1); 1452 (2); 2855 (3 br.); 2932 (2); 2978 (2 br.). Hexachloräthan: (145) ($\frac{1}{4}$); 214 (2); 340 (2); 431 (3 br.).						

kürzlich Dickinson, Dillon und Rasetti⁷ feststellen konnten, daß der Ramanbefund für gasförmiges NH_3 ($\nu' = 3334$) verschieden sei von dem für flüssiges NH_3 ($\nu' = 3298$ und 3215 cm^{-1}), so dürfte dieser Unterschied wohl auf Polymerisation zurückzuführen sein.

Tabelle 57.

Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$, Pl. 119.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24616	1	<i>q</i> -2772	23293	3	<i>e</i> +355	22141	6 br.	<i>e</i> -797
24467	0	<i>k</i> -238	23230	2	<i>e</i> +292	21922	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -2783
24403	3 br.	<i>q</i> -2985	23118	3	<i>e</i> +180	21723	7 br.	<i>k</i> -2982 [<i>e</i>]
24366	1 br.	<i>p</i> -2987	22767	4	<i>e</i> -171	21538	1 br.	<i>i</i> -2978
24352	2	<i>k</i> -353	22700	3	<i>e</i> -238	19956	2	<i>e</i> -2982
24304	2 br.	<i>o</i> -2989	22651	4	<i>e</i> -287 [<i>f</i>]	19139	2	<i>e</i> -169
24159	1 br.	<i>k</i> -546 [<i>i</i>]	22619	$\frac{1}{4}$?	18075	2	<i>e</i> -233
24057	2	<i>k</i> -648	22588	6	<i>e</i> -350	18026	2	<i>e</i> -282
23938	0	<i>k</i> -767	22540	2	<i>e</i> -398	17957	4	<i>e</i> -351
23906	4 br.	<i>k</i> -799	22395	3	<i>e</i> -543	17917	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -391
23872	0	<i>i</i> -644	22359	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -636	17770	1	<i>e</i> -538
23585	0	<i>e</i> +647	22293	5	<i>e</i> -645	17667	2	<i>e</i> -641
23495	2	<i>k</i> -1210	22238	00	<i>f</i> -757	17560	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -748
23343	00	<i>f</i> +348	22178	2	<i>e</i> -760	17514	2	<i>e</i> -794
ν'		173 (4); 236 (3); 287 (4); 351 (6); 395 (2); 542 (2); 644 (4); 761 (2); 797 (5 br.); (1212) (2); 2777 ($\frac{1}{2}$); 2986 (6 br.).						

⁷ R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Physikal. Rev. 34, 1929, S. 532.

Tetrachloräthan (Tabelle 57) (Bezeichnung: „Kahlbaum, rein“).

Vorbehandlung: zweimaliges Fraktionieren; Temperatur 18° , Spalt 0.05 mm . Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Die Substanz gab ein fast untergrundfreies Spektrum mit stark diffusen Ramanlinien. Von 42 Linien blieb eine schwache ungeklärt. Pringsheim - Rosen (l. c.) erhalten aus einem Spektrum mit 31 verschobenen Linien die Ramanfrequenzen: $\nu' = 169$ (3); 237 (3); 285 (3); 350 (4); 546 (3); 645 (4); 761 (2); 807 (4); 2983 (2).

Tetrabromäthan (Tabelle 58) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: zweimalige Destillation; Temperatur 23° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 2 Stunden. Eine Ausdehnung der Expositionszeit erschien wegen zunehmender Trübung der

Tabelle 58.

Tetrabromäthan, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, Pl. 150 und 153.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24592	0	$q-2796$	23508	2	$k-1197 [i]$	21925	3	$e-1013 [k]$
24557	$\frac{1}{2}$	$k-148 [p]$	23479	$\frac{1}{2}$	$e+541$	21851	0	$f-1144$
24516	10	Hg $\ddot{a}[k, o]$	23212	$\frac{1}{2}$	$f+217$	21801	3 s.br.	$e-1137$
24486	5	$k-219$	23156	6	$e+218$	21746	2	$e-1192 [i]$
24404	3 br.	$q-2984$	23114	2	$e+176$	21720	4	$k-2985$
24368	1	$p-2985 [i]$	23083	2	$e+145$	21536	2 s.br.	$i-2980$
24300	1	$o-2993 [i]$	22825	3	$f-170 [g]$	19951	2	$e-2987$
24256	$\frac{1}{2}$	$k-449$	22797	5	$e-141$	18531	1	$e+223$
24169	3	$k-536$	22765	5	$e-173 [f]$	18159	0	$e-149$
24092	0	$i-424$	22723	10	$e-215$	18137	$\frac{1}{2}$	$e-171$
24045	1	$k-660$	22472	4	$e-466 [f]$	18093	6	$e-215$
23994	4	$k-711 [i]$	22407	7	$e-531$	17866	2	$e-442$
23808	1	$i-708$	22332	2	$f-663 [g]$	17784	3	$e-524$
23693	1	$k-1012$	22281	4	$e-657 [f]$	17626	3 dopp.	Hg, $e-682$
23556	1 s.br.	$k-1149$	22230	10	$e-708$	17123	2	$e-1185$
ν 146 (5); 173 (5); 218 (8); 445 (4); 533 (5); 660 (4); 709 (8); 1013 (2); 1143 (3 s.br.); 1191 (2); 2796 (1); 2986 (4 br.).								

Substanz zwecklos. Es ergab sich ein Spektrum mit starkem Untergrund, sehr starken, unverschoben gestreuten, aber auch kräftigen verschoben gestreuten Linien; letztere, 45 an der Zahl, konnten alle zugeordnet werden.

Dichloräthan (Tabelle 59) (Bezeichnung: „Kahlbaum, rein“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation; Temperatur 18° , Spalt 0.05 mm , Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Die Platte erscheint etwas unterexponiert; trotzdem sind auf der fast untergrund-

freien Aufnahme 42 verschobene Linien ausmeßbar, von denen zwei nicht zugeordnet werden konnten; die Realität von $\nu' = 120$ erscheint wenig sicher, die Linie $\nu' = 1236$ ist wahrscheinlich doppelt.

Tabelle 59.

Dichloräthan, $C_2H_4Cl_2$, Pl. 120.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24582	00	<i>k</i> -123?	23243	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +295	22005	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -933
24465	00	<i>k</i> -240	23211	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> -1305	21895	0	?
24431	3 br.	<i>q</i> -2947	22821	2 br.	<i>e</i> -117?	21838	0	?
24397	3 br.	<i>p</i> -2956	22680	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -258	21751	5 br.	<i>k</i> -2954
24301	00	<i>k</i> -404	22641	3	<i>e</i> -297	21707	2 br.	<i>e</i> -1231
24054	1	<i>k</i> -651	22592	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -403	21640	1 br.	<i>e</i> -1298
24034	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -671	22535	1	<i>e</i> -403	21564	1 br.	<i>i</i> -2952
23956	3 br.	<i>k</i> -749	22399	00	<i>g</i> -640	21512	2 br.	<i>e</i> -1426
23779	00	<i>k</i> -926	22340	0	<i>f</i> -655	19982	1	<i>e</i> -2956
23755	1	<i>i</i> -761	22291	4	<i>e</i> -647 [<i>g</i>]	18047	00	<i>e</i> -261
23497	$\frac{1}{2}$	} <i>k</i> -1240	22270	1	<i>e</i> -668 [<i>f</i>]	18014	1	Hg [<i>e</i> -294]
23433	$\frac{1}{2}$		22190	4	<i>e</i> -748	17910	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -398
23401	1	<i>k</i> -1304	22114	0	<i>g</i> -925	17660	1	<i>e</i> -648
23278	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1427	22068	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -927	17561	1	<i>e</i> -747
ν	120? (2 br.); 253 ($\frac{1}{2}$); 295 (3); 402 (1); 648 (3); 670 (1); 750 (4); 928 ($\frac{1}{4}$); 1236 (2 br.); 1302 (1 br.); 1426 (2 br.); 2955 (5 br.).							

Tabelle 60.

Dibromäthan, $C_2H_4Br_2$, Pl. 152.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24896	1	<i>k</i> +191	23447	5	<i>k</i> -1258	21736	5	<i>k</i> -2969 [<i>f</i>]
24516	10	Hg <i>i</i> [<i>k</i> -189]	23260	1 br.	<i>k</i> -1445 [<i>i</i>]	21690	6	<i>e</i> -1248
24436	1	<i>q</i> -2952	23124	3	<i>e</i> +186	21554	1 s. br.	<i>i</i> -2962
24417	3	<i>q</i> -2971	22791	3	?	21511	1 s. br.	<i>e</i> -1427
24380	2	<i>p</i> -2973	22748	5	<i>e</i> -190	19970	2 br.	<i>e</i> -2968
24156	3	Hg [<i>k</i> -549]	22388	4	<i>e</i> -550 [<i>g</i>]	18495	6	<i>e</i> +187
24046	8 br.	<i>k</i> -659	22339	2	<i>f</i> -656	18124	4	<i>e</i> -184
23860	3	<i>i</i> -656	22280	10	<i>e</i> -658	17752	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -556
23646	2	<i>k</i> -1059	21886	3	<i>e</i> -1052	17656	5	<i>e</i> -652
23595	2	<i>e</i> +657	21846	1 s. br.	?	17069	3	<i>e</i> -1239
23484	0	<i>e</i> +546	21756	2	<i>k</i> -2949			
ν	188 (5); 551 (4); 656 (8); 1056 (3); 1250 (5); (1427) (1 br.); 2950 (2, ?); 2968 (5 br.).							

Dibromäthan (Tabelle 60) (Bezeichnung: „Kahlbaum, rein“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 22°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 2 $\frac{1}{4}$ Stunden. Wegen beginnen-

der Trübung wurde die Exposition vorzeitig abgebrochen. Die Platte zeigte auf starkem Untergrund 32 Linien, von denen zwei ungeklärt bleiben. Die schwache Frequenz $\nu' = 1427$ kommt nur einmal vor und ist unsicher.

Äthylchlorid (Tabelle 61) (Bezeichnung: „Kahlbaum DAB 5“).

Vorbehandlung: keine. Wegen des tiefen Siedepunktes mußte bei nur 7° gearbeitet werden. Spalt 0.1 mm; da das Kühl-

Tabelle 61.

Äthylchlorid, C_2H_5Cl , Pl. 127.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24454	1	<i>q</i> -2934	21973	2	<i>e</i> -965	21560	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -1435
24422	2	<i>p</i> -2931	21872	1	<i>f</i> -1123	21496	1 br.	<i>e</i> -1442
24045	3	<i>k</i> -660	21830	2	<i>e</i> -1108	20009	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -2929
23257	1	<i>k</i> -1448	21776	3	<i>k</i> -2929	17975	1	<i>c</i> -333
22606	2	<i>e</i> -332	21741	3	<i>e</i> -1197	17648	1	<i>c</i> -660
22282	5 br.	<i>e</i> -656	21588	0	<i>i</i> -2928			
ν'		332 (2); 659 (5 br.); (965) (2); 1115 (2); (1197) (3); 1442 (1 br.); 2930 (3).						

wasser im Zuleitungsrohr einfro, mußte die Exposition nach $1\frac{3}{4}$ Stunden abgebrochen werden. Untergrund schwach, Ramanlinien schwach, aber ziemlich scharf.

Tabelle 62.

Äthylbromid, C_2H_5Br , Pl. 136.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24465	2 br.	<i>q</i> -2923	23263	1 br.	<i>k</i> -1442	21780	4	<i>k</i> -2925
24427	2s. br.	<i>q</i> -2961 [<i>p, k</i>]	23228	1	<i>c</i> +290	21745	4s. br.	<i>k</i> -2960
24369	1	<i>o</i> -2924	22704	00	<i>f</i> -291	21702	2s. br.	<i>e</i> -1236
24334	3	Hg [<i>o</i> -2959]	22649	3	<i>e</i> -289	21598	1	<i>i</i> -2918
24145	3	Hg [<i>k</i> -560]	22487	0	<i>g</i> -552	21556	1 br.	<i>i</i> -2960
23962	$\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> -554	22439	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -556	21502	2 br.	<i>e</i> -1436
23748	0	<i>k</i> -957	22381	7	<i>e</i> -557	20014	2	<i>e</i> -2924
23648	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> -1057	21981	1 br.	<i>e</i> -957	19970	2s. br.	<i>e</i> -2968
23557	0	<i>i</i> -959	21917	00	<i>f</i> -1078	18017	2	Hg [<i>c</i> -291]
23499	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> +561	21879	1	<i>c</i> -1059	17745	4	<i>c</i> -563
23461	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> -1244 [<i>i</i>]	21842	2	<i>e</i> -1096?			
ν'		290 (3); 557 (6); 958 (1 br.); 1058 (1 br.); (1096) (2); 1240 (1 s. br.); 1439 (2 br.); 2925 (4); 2962 (4 s. br.).						

Äthylbromid (Tabelle 62) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Vorbehandlung: einmal fraktioniert. Temperatur 17°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 2½ Stunden. Von den 32 verschobenen Linien der Tabelle 62 konnten alle zugeordnet werden; nur die Verschiebung um $\nu' = 1096$ tritt nur einmal auf und ist unsicher.

Propylchlorid (Tabelle 63) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 20°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3½ Stunden. Die Aufnahme ist fast frei von Untergrund; die Ramanlinien sind alle sehr diffus. Mehrere Linien (845, 890) treten nur einmal auf, andere

Tabelle 63.

Propylchlorid, C₃H₇Cl, Pl. 147.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24451	3 br.	<i>q</i> -2937, <i>k</i> -354	22580	3	<i>e</i> -358	21837	5	<i>k</i> -2868
24418	3 s. br.	<i>p</i> -2935 [<i>o</i>]	22356	00	<i>f</i> -639	21776	7 s. br.	} <i>k</i> -2941
24058	2	<i>k</i> -647	22296	6	<i>e</i> -642	21752	7 s. br.	
23982	0	<i>k</i> -723	22219	4 br.	<i>e</i> -719 [<i>f</i>]	21582	0 s. br.	<i>i</i> -2934
23920	0	<i>k</i> -785	22159	3	<i>e</i> -779	21496	4 s. br.	<i>e</i> -1442
23676	0	<i>k</i> -1029	22093	2	<i>e</i> -845?	20061	2	Hg [<i>e</i> -2877]
23262	3 s. br.	<i>k</i> -1443	22048	2	<i>e</i> -890?	20000	1 s. br.	<i>e</i> -2938
22799	1/3	?	21969	1	<i>f</i> -1026	17949	2	<i>c</i> -359
22651	1/2 br.	<i>m</i> -2941	21915	3	<i>e</i> -1023	17660	2	<i>c</i> -648
ν'		359 (3); 644 (4); 721 (2 br.); 782 (2); (845) (2); (890) (2); 1026 (3); 1442 (4 s. br.); 2870 (5); 2938 (6 s. br.).						

(721, 782, 1020, 2870) zeigen eine beim zweiten Auftreten unerwartet schwache Intensität. Methylchlorid, Propylchlorid und Allylchlorid sind von allen bisher untersuchten Halogenderivaten die einzigen, die keine sogenannten antistockesschen, blauverschobenen Streulinien zeigen.

Propylbromid (Tabelle 64) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmaliges Fraktionieren. Temperatur 17°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3½ Stunden. Obwohl die Platte fast untergrundfrei ist und die verschobenen Linien gut zu messen sind, ist, ähnlich wie bei der vorangehenden Substanz, die Zuordnung schwieriger als sonst durchzuführen. Vier Linien (773, 836, 885, 1131) kommen nur einmal vor; die C-H-Frequenzen um 2900 haben anscheinend sehr verwickelte Struktur; $\nu' = 2862$ dürfte eine Doppellinie sein.

Tabelle 64.
Propylbromid, C₃H₇Br, Pl. 137.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24453	2 br.	<i>q</i> -2935	22629	3	<i>e</i> -309 [<i>m</i>]	21776	4	<i>k</i> -2929
24423	2 br.	<i>q</i> -2965 [<i>p</i>]	22541	2 br.	<i>e</i> -397	21750	5	<i>k</i> -2955
24389	2 s. br.	<i>q</i> -2999 [<i>p, k</i>]	22378	6	<i>e</i> -560	21709	2 s. br.	<i>k</i> -2996
24333	5	Hg <i>h</i> [0-2960]	22293	4	<i>e</i> -645	21658	0 s. br.	<i>i</i> -2858
24143	2	Hg [<i>k</i> -562]	22165	2	<i>e</i> -773?	21560	0 s. br.	<i>i</i> -2956
24056	1	<i>k</i> -649	22102	1	<i>e</i> -836?	21511	2 s. 0 r.	<i>e</i> -1427 [<i>i</i>]
23681	1/2	<i>k</i> -1024	22053	1 br.	<i>e</i> -885?	19998	00 s. br.	<i>e</i> -2940
23490	0 br.	<i>e</i> +552 [<i>i</i>]	21970	0 br.	<i>f</i> -1025	19977	00 s. br.	<i>e</i> -2961
23273	1/2	<i>k</i> -1432	21914	2 br.	<i>e</i> -1024	17992	1	<i>c</i> -316
23254	1/2	<i>e</i> +316	21859	1 br.	} <i>k</i> -2861	17912	0 br.	<i>c</i> -396
22724	00 s. br.	<i>m</i> -2868 [<i>g</i>]	21829	1 br.		17743	3	<i>c</i> -565
22672	00 s. br.	<i>m</i> -2920 [<i>f</i>]	21807	2 s. br.	<i>e</i> -1131?	17662	1/2	<i>c</i> -646
ν	314 (3); 397 (2 br.); 564 (6); 647 (4); (773) (2); (836) (1); (885) (1 br.); 1024 (2 br.); (1131) (2 s. br.); 1430 (2); 2862 (1 s. br.); 2935 (4); 2959 (5 s. br.); 3000 (2 s. br.).							

Die nun folgenden sechs Substanzen besitzen eine C=C-Doppelbindung.

Tetrachloräthylen (Tabelle 65) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmal destilliert. Temperatur 20°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Wir erhielten auf der fast untergrundfreien Platte 24 verschobene Linien, von denen zwei nicht zugeordnet werden konnten. Pringsheim-Rosen (l. c.) leiten aus einem Spektrum mit 15 verschobenen Linien die Frequenzen ab: $\nu = 234$ (4), 341 (2), 383 (0), 447 (3), 512 (1), 1570 (4).

Tabelle 65.
Tetrachloräthylen, C₂Cl₄, Pl. 124.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24471	2	<i>k</i> -234	23132	5	<i>k</i> -1573	21918	0	?
24352	00	<i>k</i> -353	22796	00	<i>g</i> -243	21428	1/2	<i>f</i> -1567
24258	3	<i>k</i> -447	22762	1	<i>f</i> -233	21371	6	<i>e</i> -1567
24194	1	<i>k</i> -511	22704	6	<i>e</i> -234 [<i>g</i>]	20955	1/2	?
24072	1/2	<i>i</i> -444	22595	3	<i>e</i> -343	18072	3	<i>c</i> -236
23386	2	<i>e</i> +448	22551	1	<i>f</i> -444	17964	1	<i>c</i> -344
23283	1	<i>e</i> +345	22494	6	<i>e</i> -444 [<i>f</i>]	17866	3	<i>c</i> -442
23173	3	Hg [<i>e</i> +235]	22431	2	<i>e</i> -507	17799	1/4	<i>c</i> -509
ν	236 (5); 347 (3); 445 (6); 509 (2); 1569 (6).							

Trichloräthylen (Tabelle 66) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 17°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 3 $\frac{1}{4}$ Stunden. Von 48 Linien bleiben drei ungeklärt.

Tabelle 66.

Trichloräthylen, C₂HCl₃, Pl. 126.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24430	2	<i>k</i> -275	23261	00	<i>i</i> -1255	22097	1	<i>g</i> -942
24333	7	Hg h [<i>k</i> -372]	23212	2	<i>e</i> +274	22005	1	<i>e</i> -933
24305	3 br.	<i>q</i> -3083	23149	1	<i>e</i> +211	21690	2	<i>e</i> -1248
24271	1	<i>p</i> -3082	23116	6	<i>k</i> -1589 [<i>e</i>]	21632	4 br.	<i>k</i> -3073
24247	1	<i>k</i> -458 [<i>i</i>]	22794	3	?	21436	0 br.	<i>i</i> -3080
24207	2	<i>o</i> -3086	22765	5	<i>e</i> -173 [<i>g</i>]	21358	5	<i>e</i> -1580
24143	1	<i>i</i> -373	22726	4	<i>e</i> -212 [<i>f</i>]	21266	$\frac{1}{2}$ br.	?
24075	4	<i>k</i> -630	22662	5	<i>e</i> -276 [<i>g</i>]	21088	$\frac{1}{2}$ br.	?
24005	00	<i>m</i> -1587	22614	1	<i>f</i> -381	19858	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -3080
23923	1	<i>k</i> -783	22554	5	<i>e</i> -384	18137	2	<i>e</i> -171
23888	1	<i>i</i> -628	22524	0	<i>m</i> -3068	18098	2	<i>e</i> -210
23775	00	<i>k</i> -930	22487	3	<i>e</i> -451	18034	3	<i>e</i> -274
23591	$\frac{1}{3}$	<i>i</i> -925	22362	1 br.	<i>f</i> -633	17929	3	<i>e</i> -379
23558	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +620	22307	5	<i>e</i> -631	17862	1	<i>e</i> -446
23457	3 br.	<i>k</i> -1248	22221	0	<i>f</i> -774	17684	2	<i>e</i> -624
23321	2	<i>e</i> +383	22158	2	<i>e</i> -780	17534	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -774
ν	172 (5); 211 (4); 274 (5); 380 (5); 452 (3); 628 (5); 775 (2); 933 (1); 1248 (2 br.); 1585 (6); 3080 (4 br.).							

Tabelle 67.

Dichloräthylen, C₂H₂Cl₂, Pl. 122.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24309	3 br.	<i>q</i> -3079 [<i>k</i>]	22770	5	<i>e</i> -168	21546	1 br.	?
24276	2	<i>p</i> -3077	22595	1	<i>e</i> -343	21444	1 br.	<i>i</i> -3072 [<i>g</i>]
24215	2 br.	<i>o</i> -3078	22537	3	<i>e</i> -401	21358	4	<i>e</i> -1580 [<i>g</i>]
24138	0 br.	Hg [<i>k</i> -567]	22378	2	<i>e</i> -560	21314	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -1681
23996	2	<i>k</i> -709	22291	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -704	21248	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -1690
23523	3	<i>k</i> -1182	22232	4	<i>e</i> -706	19861	1	<i>e</i> -3077
23437	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1268	22079	$\frac{1}{4}$?	18141	2	<i>e</i> -167
23346	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> +408 [<i>i</i>]	21764	3	<i>e</i> -1174	17968	0?	<i>e</i> -340
23295	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +357	21668	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -1270	17904	1	<i>e</i> -404
23120	4	<i>k</i> -1585 [<i>e</i>]	21632	5 br.	<i>k</i> -3073	17748	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -560
ν	168 (5); 347 (1); 404 (3); 560 (2); 707 (4); 1177 (3); 1269 ($\frac{1}{2}$); 1583 (4); 1686 ($\frac{1}{2}$); 3076 (5 br.).							

Dichloräthylen (Tabelle 67) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 18°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Von 30 Linien konnten zwei nicht zugeordnet werden; die Frequenz 1686 erscheint wenig gesichert. Pringsheim - Rosen ermitteln aus 14 Linien die Frequenzen: $\nu' = 168$ (3), 400 (2), 714 (3), 1177 (2), 1586 (2), 3078 (2).

Allylchlorid (Tabelle 68) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 19°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 2½ Stunden. Von 39 Linien bleiben zwei ungeklärt. Petrikaln und Hochberg (l. c.) erhielten ein Spektrum mit 14 Linien, woraus sie als Ramanfrequenzen berechneten: $\nu' = 124$, 304, 412, 590, 738, 1411, 1644, 2950, 3022, 3062. Die beiden tiefsten Frequenzen halten wir für nicht reell; insbesondere dürfte die zu $\nu' = 304$ führende verschobene Linie als durch $m-2958$ entstanden zu erklären sein.

Tabelle 68.

Allylchlorid, C₃H₅Cl, Pl. 157.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24430	1	<i>q</i> -2958	23260	0	<i>k</i> -1445 [<i>i</i>]	21693	5	<i>k</i> -3012 [<i>e</i>]
24396	1 br.	<i>p</i> -2957	23223	½	<i>i</i> -1293	21654	2	<i>e</i> -1284
24366	2	<i>q</i> -3022	23104	0	<i>i</i> -1412	21619	2 br.	<i>k</i> -3086
24300	1 s. br.	<i>q</i> -3088 [<i>k</i>]	23066	3	<i>k</i> -1639 [<i>i</i>]	21528	3	<i>e</i> -1410
24264	0	<i>p</i> -3089 [<i>o</i>]	22695	0	?	21494	0	<i>i</i> -3022 [<i>e</i>]
24200	00	<i>o</i> -3093	22650	2 br.	<i>m</i> -2942	21425	0	<i>i</i> -3091
24115	1	<i>k</i> -590 [<i>i</i>]	22535	3	<i>e</i> -403	21348	0	<i>f</i> -1647
23976	3	<i>k</i> -729	22357	4	<i>e</i> -581	21299	8	<i>e</i> -1639
23783	½ s. br.	<i>k</i> -922 [<i>i</i>]	22213	7	<i>e</i> -725	19982	½ br.	<i>e</i> -2956
23502	1 br.	<i>k</i> -1203	22013	2 br.	<i>e</i> -925	19923	0	<i>e</i> -3015
23446	1	<i>k</i> -1259	21837	1	?	17910	1 s. br.	<i>c</i> -398
23410	2	<i>k</i> -1295	21754	5	<i>k</i> -2951 [<i>f</i>]	17725	1 br.	<i>c</i> -583
23294	3	<i>k</i> -1411	21727	1	<i>e</i> -1211	17585	2	<i>c</i> -723
ν'	402 (3); 585 (4); 726 (6); 924 (2 br.); 1207 (1); (1259) (1); 1291 (2); 1411 (3); 1445 (0); 1639 (6); 2956 (5); 3018 (5); 3088 (2 br.).							

Allylbromid (Tabelle 69) (Bezeichnung: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbehandlung: einmalige Fraktionierung. Temperatur 22°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 2½ Stunden. Auf mittelstarkem Untergrund erschienen 28 meist kräftige Ramanlinien, von denen eine als blauverschoben anzusehen ist. Im violetten Teil ist die Platte, wahrscheinlich wegen eines mit freiem Auge kaum sichtbaren gelben Stiches, unterexponiert.

Tabelle 69.
 Allylbromid, C_3H_5Br , Pl. 160.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24176	1	<i>k</i> -529	23071	3	<i>k</i> -1634	21619	1/2	<i>k</i> -3086
24021	2	<i>k</i> -648	22690	3 br.	<i>e</i> -248	21534	2	<i>e</i> -1404
23828	00	<i>i</i> -688	22553	3 br.	<i>e</i> -385	21306	5	<i>e</i> -1632
23778	0	<i>k</i> -927	22412	5 br.	<i>e</i> -526	19973	0	<i>e</i> -2965
23515	2	<i>k</i> -1190	22247	7	<i>e</i> -691	19854	0	<i>e</i> -3084
23493	2	<i>k</i> -1212	22013	2 br.	<i>e</i> -925	18055	1 br.	<i>c</i> -253
23410	2	<i>k</i> -1295	21738	5s.br.	<i>k</i> -2967=	17923	2	<i>c</i> -385
23327	1/2	<i>i</i> -1189		= <i>e</i> -1190= <i>e</i> -1212		17784	2	<i>c</i> -524
23298	2	<i>k</i> -1407 [<i>i</i>]	21694	2 br.	<i>k</i> -3011	17624	5	<i>c</i> -684
23193	0	<i>e</i> +255	21649	2	<i>e</i> -1289			
ν		252 (3 br.); 385 (3 br.); 526 (5 br.); 687 (7); 926 (2 br.); 1190 (2); 1212 (2); 1292 (2); 1406 (2); 1633 (4); 2966 (5 br.); 3011 (2 br.); 3085 (1/2).						

Allylsenfö! (Tabelle 70) (Bezeichnung: „Merck, synthetisch“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Temperatur 22°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Die Platte zeigt auf schwachem Untergrund die verschobenen Linien im allgemeinen nur wenig stark und sehr diffus; von den 33 Linien wurden drei nicht zugeordnet. Die Frequenzen 693, 710, 901, 1644 kommen nur einmal vor, scheinen aber wegen der Analogie mit den anderen Allylverbindungen einigermaßen gesichert.

Tabelle 70.
 Allylsenfö!, C_3H_5NCS , Pl. 161.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24477	0 s.br.	<i>q</i> -2911	23263	1	<i>k</i> -1442	21686	3	<i>k</i> -3019
24439	0	<i>p</i> -2914	22604	1 br.	<i>k</i> -2101	21653	1	<i>e</i> -1285 [<i>f</i>]
24400	1/4	<i>q</i> -2988	22544	1 br.	<i>k</i> -2161	21607	2 s.br.	<i>e</i> -1331 [<i>i</i>]
24365	1	<i>q</i> -3023 [<i>p, o</i>]	22363	0 s.br.	<i>i</i> -2153	21532	1	<i>e</i> -1406 [<i>i</i>]
24303	0	<i>o</i> -2990	22245	1	<i>e</i> -693	21501	2	<i>e</i> -1437 [<i>i</i>]
24268	0	<i>o</i> -3025	22228	1	<i>e</i> -710	21294	3	<i>e</i> -1644
23455	00	<i>m</i> -2137 ^[2105] _[2163]	22037	0	<i>e</i> -901	20833	1	<i>e</i> -2105
23412	1	<i>k</i> -1293	21913	1	?	20775	1/2	<i>e</i> -2163
23379	0	<i>k</i> -1326	21839	1 br.	?	20020	1 br.	<i>e</i> -2918
23365	1 br.	<i>k</i> -1340	21794	5 br.	<i>k</i> -2911	19917	1/3	<i>e</i> -3021
23296	0 br.	<i>k</i> -1409	21721	1	<i>k</i> -2984 [<i>f</i>]	18120	0	?
ν		(693) (1); (710) (1); (901) (0); 1289 (1); 1326 (0); 1340 (1); 1408 (1); 1440 (2); 1644 (3); 2108 (1 br.); 2159 (1 br.); 2912 (5 br.); 2987 (1); 3022 (3).						

Diskussion.

Zur ersten Übersicht über die Ergebnisse der hier mitgeteilten Versuche sind in den Figuren 1 und 2 die Raman-spektren der untersuchten Substanzen in der üblichen Weise (vgl. I bis IV) zusammengestellt. Fig. 1 enthält außer Alkohol und Äther die Substanzen mit C=O- und C=C-Doppelbindungen, Fig. 2 die restlichen Halogenderivate. Zu Vergleichszwecken hinzugenommen wurden in Fig. 1 Äthylen (nach Dickinson, Dillon und Rasetti l. c.) und Allylalkohol (nach Ganesan und Venkateswaran l. c.); in Fig. 2 Methan (nach Dickinson, Dillon und Rasetti l. c.), Tetrachlorkohlenstoff (Dadiou-Kohlrausch)⁸ und Äthan, das im verflüssigten Zustand von Daure⁹ untersucht wurde. (Angaben über die relative Intensität fehlen in der zitierten Publikation.) Unsichere, z. B. nur einmal im Ramanpektrum vertretene Linien sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet.

Bei der Besprechung der Ergebnisse beschränken wir uns zunächst auf die hohen Frequenzen, die den sogenannten „inneren“ Schwingungen der einzelnen Atome einer Gruppe gegeneinander entsprechen und die wegen ihrer nur geringen Abhängigkeit vom übrigen Aufbau des Moleküls leichter zu erkennen und einzuordnen sind.

Die höchsten Frequenzen liefert die Kernschwingung des leichten H-Atomes, dessen Bindung an ein O-, N- oder C-Atom überdies eine verhältnismäßig feste ist. Speziell für die C-H-Frequenz liegt nun ein hinreichend großes Erfahrungsmaterial vor, an welchem man versuchen kann, die bisherige grobe Unterteilung in „aliphatische“ und „aromatische“ C-H-Bindung durch eine solche zu ersetzen, die der Verschiedenheit der Bindungsverhältnisse gerecht wird und die oft verwickelte Struktur des C-H-Frequenzbereiches zwischen 2800 und 3100 cm^{-1} (vgl. Fig. 1 und 2 der vorliegenden Arbeit und die analogen Figuren in I, II und IV) besser beschreibt und verstehen läßt.

Den Ausgangspunkt für das Folgende liefern die Beobachtungen an besonders einfach gebauten Körpern, wie Methan, Äthan und Äthylen, deren Spektren aus diesem Grunde in die Fig. 1 und 2 aufgenommen wurden. Der Verbindungstypus CH_4 kommt allerdings nur in Methan selbst vor, hat also für den vorliegenden Zweck kein unmittelbares Interesse; immerhin sieht man, daß selbst in diesem Falle, bei dem nur C-H-Bindungen im Molekül vorkommen, mehrere Frequenzen auftreten können. In der Tat hat C. J. Brester¹⁰ ganz allgemein abgeleitet, daß ein Punktsystem wie CH_4 , in welchem höchst-

⁸ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 334.

⁹ P. Daure, Compt. rend. 198, 1929, S. 1492.

¹⁰ C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Utrecht 1923, Ztschr. Physik, 24, 1924, S. 324.

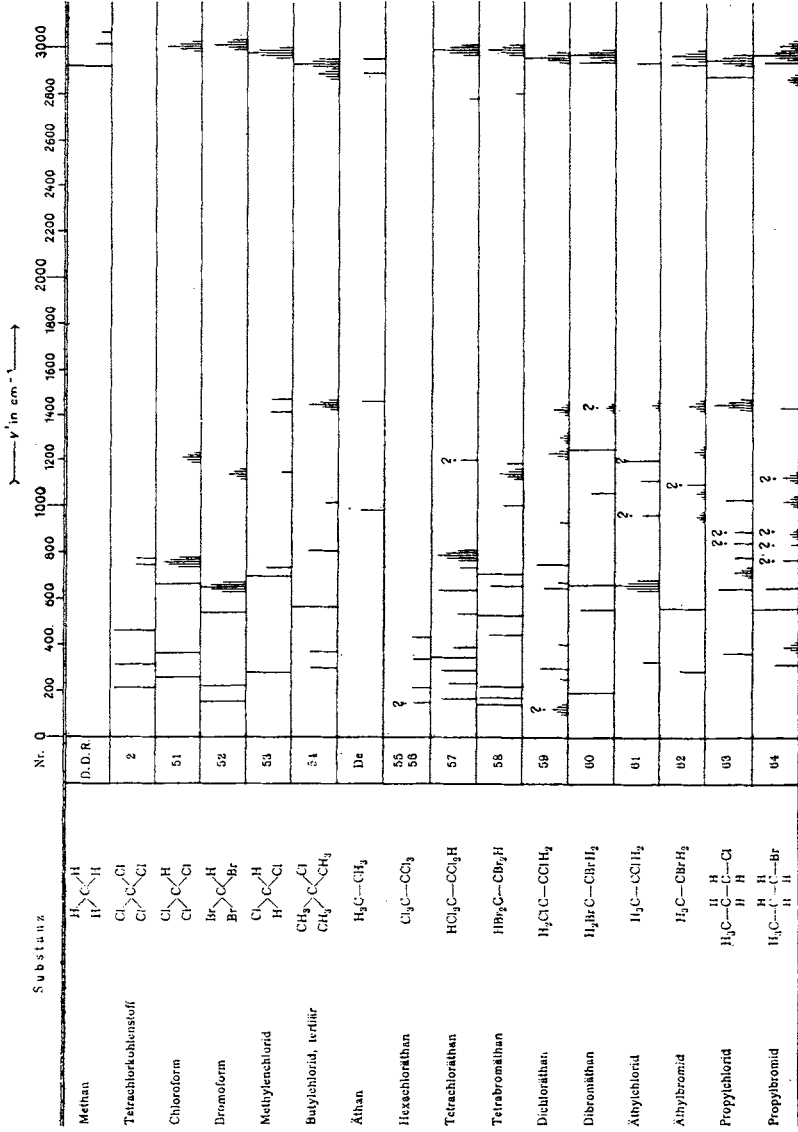


Fig. 1.

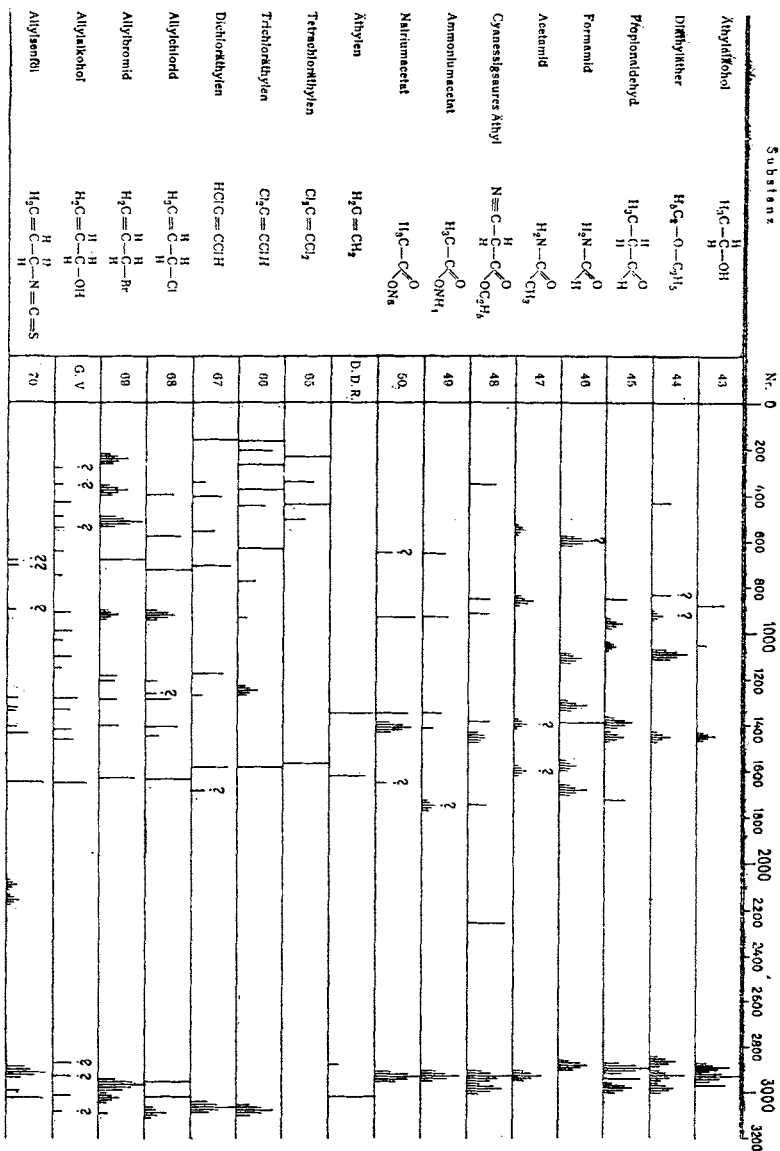


Fig. 2.

wahrscheinlich die vier Wasserstoffatome die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders besetzen und das Kohlenstoffatom sich im Schwerpunkt befindet, vier Schwingungen, zwei optisch inaktive und zwei aktive, ausführen kann. Geht man über zu Äthan und Äthylen, so hat man es nicht mehr nur mit C-H-Bindungen zu tun; man wird kaum fehlgehen, wenn man in beiden Fällen je eine Gruppenschwingung, CH_2 gegen CH_3 bzw. CH_2 gegen CH_3 , erwartet. In Äthylen ist die Gruppenschwingung durch Vergleich mit den in Fig. 1 nachfolgenden Substanzen leicht zu erkennen; ihr entspricht offenbar die Linie bei $\nu' = 1620 \text{ cm}^{-1}$. Um sie in Äthan zu finden, kann man den Erwartungswert überschlagsweise nach der schon häufig verwendeten Näherungsformel (1) (vgl. III und IV)

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{\frac{A}{\mu}} \quad (1)$$

berechnen; mit $A = 71$ für die Trennungsarbeit in Cal/Mol einer $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{al}}$ -Bindung und mit $\frac{1}{\mu} = \frac{2}{15}$ für die beiden schwingenden Methylgruppen ergibt sich $\nu'_{\text{ber.}} = 884 \text{ cm}^{-1}$; die zunächstgelegene Linie im Äthanspektrum hat mit $\nu'_{\text{beob.}} = 990 \text{ cm}^{-1}$ einen um etwa 10% höheren Wert und dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit der gesuchten Gruppenschwingung entsprechen. Somit verbleiben für die inneren Schwingungen die Frequenzen 1460, 2890 und 2950 im Typus $-\text{CH}_3$ und die Frequenzen 1340, 3020 im Typus $=\text{CH}_2$, wenn im letzteren Falle von den wenig intensiven Linien zunächst abgesehen wird. Nach Brester sind für ein System wie CH_3 vier Schwingungen, davon eine nichtaktive, zu erwarten, wenn die H-Atome die Ecken eines gleichseitigen Dreieckes besetzen, das die Basis einer Pyramide mit dem C-Atom an der Spitze bildet.

Die Gegenüberstellung der so gewonnenen C-H-Frequenzen für $-\text{CH}_3$ und $=\text{CH}_2$ mit den in komplizierter aufgebauten Molekülen auftretenden führte zur Aufstellung eines Schemas, in welchem der C-H-Schwingung je nach der Beanspruchung der restlichen drei C-Valenzen verschiedene Frequenzmittelwerte zugeordnet werden können:

- a) und c) Dem Typus $\text{X-CH}_2\text{-X}$ entsprechen die Frequenzen bei $\nu' = 1440$ und 2967 cm^{-1} , wobei $\text{C-CH}_2\text{-C}$ oder $\text{C-CH}_2\text{-O}$ meist etwas höhere Werte (2970) liefern als $\text{C-CH}_2\text{-Halogen}$ (2955), während bei Methylenechlorid $\text{Cl-CH}_2\text{-Cl}$ ein auffallend hoher Wert (2985) auftritt.
- b) Dem Typus $\text{H}_3\text{C-C}$ entsprechen zwei Frequenzen mit den Mittelwerten 2865 und 2929 cm^{-1} .
- d) Dem Typus HCX_3 entspricht der Mittelwert 3000; sind alle drei Stellen X durch Halogene besetzt, so liegt die Frequenz höher (3018), als wenn nur zwei Halogene und ein C-Atom in der Gruppe sind (2986). (Bezüglich des Falles HC-C_3 vergleiche weiter unten.)

- e) Dem Typus $H_2C = C$ entspricht die mittlere Frequenz 3016.
- f) Dem Typus $H-C_6H_5$, (aromatische Bindung) entspricht $\nu' = 3050$.
- g) Dem Typus $C = CH-X$ entspricht die Frequenz $\nu' = 3080$.

In Tabelle 71 wird gezeigt, daß die bei 49 verschiedenen organischen Flüssigkeiten auftretenden C-H-Frequenzen sich in der Tat fast restlos in dieses Schema einordnen lassen. Die erste Spalte enthält eine fortlaufende Nummer, die zweite verweist auf die Herkunft des Zahlenmaterials (Nummer der Tabellen unserer Arbeiten I, II, IV, V, bzw. Ganesan und Venkateswaran, l. c.), die nächsten Spalten sind für die jeweilig im Molekül vorkommenden Atomgruppierungen *a* bis *g* bestimmt und die letzte Spalte enthält Frequenzwerte, die sich ohne starke Abweichungen vom Mittelwert der Spalten in diesen nicht unterbringen lassen. Wie man sieht, bleiben nur wenige und schwache Linien über, abgesehen von Nr. 26 (Propylbromid), bei dem eine intensivere Linie ungeklärt bleibt. Stellen, für die nach dem Bau des Moleküls in irgendeiner Spalte eine Frequenz zu erwarten wäre, ohne daß sie beobachtet wurde, sind durch einen Querstrich markiert; solcher Stellen gibt es allerdings viele, insbesondere bei der niederen Frequenz im Typus *b* sowie im Typus *c*.

Breite Linien sind, wie üblich, mit einem „*b*“ neben der Angabe über die relative Intensität versehen, bei Doppellinien wurde der Mittelwert angegeben und durch „*d*“ gekennzeichnet. Es ist sehr gut möglich, daß sich bei Versuchen mit stärkerer Dispersion alle mit *b* bezeichneten Linien als doppelt herausstellen.

Außer den in Tabelle 71 vorgesehenen Verbindungstypen kommen in den untersuchten Substanzen noch zwei weitere vor: erstens H-CO-C und H-CO-O (mit C = O-Doppelbindung) in den Aldehyden und in Ameisensäure und ihren Estern (vgl. die Tabellen 22, 42, 45, 46 und 7, 11); die zugehörigen Frequenzwerte fügen sich in den Typus *b* ein. Die zweite noch zu erwähnende Type ist H-C-C₃ und kommt nur an Verzweigungsstellen, also z. B. in den Iso-Produkten vor. Außer dem von uns selbst untersuchten essigsäuren Amyl (iso) und dem tertiären Butylchlorid, die beide keinerlei Abweichungen zeigen (vgl. Tabelle 14 und 54), haben Ganesan und Venkateswaran Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol ausgemessen und außer den zu erwartenden Frequenzen der Typen *b* und *c* zwei sehr schwache Linien mit $\nu' = 2665$ und 2726 gefunden: ob diese Linien reell sind und dem Typus H-C-C₃ zukommen, müßten weitere Versuche zeigen. Ein vergrößertes Erfahrungsmaterial wird auch entscheiden lassen, ob nicht außerhalb des Frequenzbereiches von 2800—3100 noch andere Frequenzen neben 1440 der CH-Schwingung zuzuordnen sind.

In der vorletzten Zeile der Tabelle 71 sind die Mittelwerte für die Frequenzen der betreffenden Spalten angegeben; unter der allerdings problematischen Voraussetzung, daß Formel 1 in allen Fällen anwendbar ist, kann man die Abtrennungsarbeiten relativ zu einem Basiswert — etwa 101 Cal/Mol für die aromatische C-H-Bindung — berechnen und findet die Zahlen der letzten Zeile. Man erhält so — Richtigkeit des Vorganges vorausgesetzt — eine viel detailliertere Aussage, als sie die etwas summarische Verwertung der kalorimetrischen Versuche zu liefern vermag.

Außer den C-H-Frequenzen sind in den neu ausgemessenen Substanzen an deutlich erkennbaren inneren Schwingungen die folgenden vertreten: im zyanessigsauerem Äthyl die zur $C\equiv N$ -Bindung gehörige Frequenz $\nu' = 2258$; für dieselbe Bindung fanden wir in Benzonitril (IV, Tabelle 38) den Wert 2227 und A. Petrikal'n¹¹ in derselben Substanz 2232. In den Substanzen Nr. 45 bis 50 kommt je eine C=O-Bindung vor; Na- und NH_4 -Azetat sowie Azetamid zeigen die zugehörige Frequenz als breite und diffuse Bande, die mit freiem Auge zwar deutlich erkennbar, unter dem Mikroskop aber nur schlecht meßbar ist; die angegebenen Frequenzwerte sind daher als vorläufig zu betrachten und ihre Diskussion soll bis zum Vorliegen der registrierphotometrisch ermittelten Werte verschoben werden. Ordnet man die zwei anderen Körper (zyanessigsaurer Äthyl und Formamid) in das in Mitteilung III gegebene Schema ein, so findet man, daß die bindungslockernde Wirkung der NH_2 -Gruppe zwischen Ar und OH zu stehen kommt, während die Gruppe $NC-CH_2$ - gegenüber CH_3 eine Verfestigung der C=O-Bindung verursacht.

Der C=C-Doppelbindung entsprechen, wie ein Blick auf die acht untersten Spektren der Fig. 1 zeigt, Frequenzwerte zwischen 1570 bis 1650. Es ist überraschend, daß eine Bindung, die wie in den Äthylenderivaten so zentral gelegen ist, so unempfindlich gegen die beiderseits angehängten Massen sein kann; man wird dies wohl nur bei räumlichem Aufbau des Moleküls — man denke etwa an das van't Hoff'sche Modell — verstehen können. Überraschend ist ferner auch, daß diese Frequenz so nahe zusammenfällt mit der beständigsten aller Benzollinien (vgl. II), die bei 1590 gelegen ist und in keinem Benzolderivat fehlt; dies sowie der Umstand, daß laut Tabelle 71 die C-H-Frequenz für den Typus f und g nahe denselben Wert hat, spricht dafür, daß die gegenseitige Bindung der C-Atome im Benzol mindestens sehr ähnlich ist wie die C-Bindungen im Typus $C=CH-C$, spricht also sehr zugunsten der Kekuléformel.

Der mit Formel 1 berechnete Erwartungswert für die Frequenz der C=C-Bindung wäre mit $A = 125$ und $\frac{1}{\mu} = \frac{2}{12}$

¹¹ A. Petrikal'n, Z. phys. Chem. 3, 1929, S. 360.

Tabelle 71.

Nr	Tabelle Nr.	Strukturformel	a	b		c	d	e	f	g	
				H	H-C-C					H	H
1	8	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{OH}$	1430 (1a)	—	2935 (4)	—	—	—	—	—	—
2	9	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	1444 (1)	—	2944 (2b)	2979 (2)	X	H	H	H	Rest
3	10	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	1439 (0)	2878 (1/2)	2940 (2)	—	X	H	H	H	Rest
4	12	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$	1443 (1b)	2840 (1a,b)	2939 (3b)	—	X	H	H	H	Rest
5	13	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1442 (3b)	—	2921 (5)	2960 (3)	X	H	H	H	Rest
6	15	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1450 (2b)	—	2936 (3b)	2977 (3)	X	H	H	H	Rest
7	16	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1447 (3b)	2868 (3)	2932 (3b)	—	X	H	H	H	Rest
8	49	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}_2$	1410 (1b)	—	2927 (4b)	—	X	H	H	H	Rest
9	50	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{Na}$	1411 (4b)	—	2934 (5b)	—	X	H	H	H	Rest
10	48	$\text{N}=\text{C}-\text{OH}$	1449 (2b)	—	2935 (5b)	2977 (4b)	X	H	H	H	Rest
11	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	1465 (1)	2834 (3)	2939 (3)	—	X	H	H	H	Rest
12	43	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1447 (2b)	2890 (4b)	2926 (5b)	2968 (3)	X	H	H	H	Rest
13	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1464 (2)	2873 (4)	2929 (3d)	2970 (1)	X	H	H	H	Rest
14	5	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	1426 (0)	—	2920 (3)	—	X	H	H	H	Rest
15	32	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1445 (2d)	—	2913 (4b)	2973 (3b)	X	H	H	H	Rest
16	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1435 (2d)	—	2925 (6)	—	X	H	H	H	Rest
17	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1446 (1)	2866 (3)	2913 (5)	—	X	H	H	H	Rest
18	42	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{H}$	1420 (3d)	—	2914 (6b)	—	X	H	H	H	Rest
19	45	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{H}$	1420 (3d)	2898 (5b)	2942 (4)	2981 (3b)	X	H	H	H	Rest
20	47	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2$	1448 (2b)	2858 (3b)	2932 (3b)	—	X	H	H	H	Rest
21	44	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2$	1448 (2b)	2858 (3b)	2926 (4b)	2973 (3b)	X	H	H	H	Rest
22	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	1442 (1b)	—	2961 (5)	—	X	H	H	H	Rest
23	61	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1439 (2b)	—	2930 (3b)	—	X	H	H	H	Rest
24	62	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	1439 (2b)	—	2945 (4)	2962 (4b)	X	H	H	H	Rest

25	63	$H_3C-CH_3-CH_2-Cl$	1442 (4b)	2870 (5)	2938 (6b)	—	—	—	3000 (2b)	
26	64	$H_3C-CH_2-CH_2-Br$	1430 (2)	2862 (1b)	2935 (4)	2959 (5b)	2955 (5b)	—	—	
27	59	$Cl-CH_2-CH_2-Cl$	1426 (2b)	—	—	2959 (5d)	—	—	—	
28	60	$Br-CH_2-CH_2-Br$	1427 (1b)	—	—	2985 (5b)	—	—	—	
29	53	$Cl-CH_2-Cl$	1442 (3d)	—	—	—	2986 (6b)	3076 (5b)	2777 (1/2)	
30	57	$H-Cl_2C-CCl_2-H$	—	—	—	—	2986 (4b)	3080 (4b)	2796 (1)	
31	58	$H-Br_2C-CBr_2-H$	—	—	—	—	3016 (3b)	—	—	
32	51	$HCCl_3$	—	—	—	—	3021 (4b)	—	—	
33	52	$HCBBr_3$	—	—	—	—	—	—	—	
34	67	$HClC=CClH$	—	—	—	—	—	—	—	
35	66	$Cl_2C=CClH$	—	—	—	—	—	—	—	
36	68	$H_2C=CH-CH_2Cl$	1428 (2d)	—	—	2956 (5)	—	3018 (5)	—	
37	69	$H_2C=CH-CH_2Br$	1406 (2)	—	—	2966 (5b)	—	3011 (2b)	—	
38	70	$H_2C=CH-CH_2-N=C=O$	1424 (2d)	—	—	2950 (5d)	—	3022 (3)	—	
39	G. V.	$H_2C=CH-CH_2-OH$	1444 (2d)	—	—	—	—	3014 (3)	{(3868)? (2928)?}	
40	4	$C_6H_5-CH_3$	—	—	2917 (0b)	—	—	—	2984 (0)	
41	21	$C_6H_5-O-CH_3$	1454 (1b)	—	2949 (3b)	—	—	3048 (5b)	—	
42	23a	$C_6H_5-CO-CH_3$	1483 (1/2)	—	2923 (4b)	—	—	3062 (5b)	—	
43	28	} $C_6H_4(CH_3)_2$	1453 (2)	—	2916 (4b)	—	—	3063 (4b)	—	
44	29		1443 (2b)	—	2917 (4)	—	—	3043 (4b)	—	
45	30		1444 (1b)	2864 (1)	2917 (4)	—	—	3040 (3b)	—	
46	37	$C_6H_5-CH_2-CH_3$	1444 (1b)	2849 (1)	2917 (4)	2962 (1/d)	—	3042 (4b)	—	
47	36	$C_6H_5-N=(CH_3)_2$	1444 (3b)	—	2934 (3b)	—	—	3051 (5b)	—	
48	39	$C_6H_5-CH_2Cl$	1445 (1/4)	—	2913 (1/2)	—	—	3055 (3b)	—	
49	35	$C_6H_5-CH_2-OH$	—	—	—	2962 (1b)	—	3046 (2b)	—	
		Mittelwerte	1440	2865	2969	2967	3000	3016	3050	3080
		Trennungsarbeit für C—H in Cal/Mol			93·0	95·4	97·8	98·7	101	103

gleich $\nu'_{\text{ber.}} = 1330$ oder etwas weniger (1232), wenn als Schwingungspartner die Gruppen CH_2 angesehen werden. Gegenüber dem tatsächlich beobachteten Wert von rund 1600 cm^{-1} ergibt sich also ebenso wie im Falle der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung ($\nu'_{\text{beob.}} = 2240$, $\nu'_{\text{ber.}} = 1670$) ein sehr wesentlicher Unterschied. Während man sich dies im letzteren Fall noch erklären kann (vgl. IV), wenn man die gleichzeitige Anregung der inneren und der äußeren Schwingung voraussetzt, ist im Falle der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung, z. B. im Äthylen und seinen Derivaten, eine derartige Annahme nicht möglich. Diese ungeklärte grobe Unstimmigkeit mahnt zur Vorsicht bei der Verwendung der Näherungsgleichung 1.

Ungeklärt bleiben vorläufig auch die zwei in Allylsenfölg gefundenen hohen Frequenzen bei $\nu' = 2100$ und 2160 cm^{-1} , die offenbar mit der Gruppe $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ zusammenhängen; übrigens muß die Realität dieser Frequenzen so wie die für innere Schwingungen charakteristische Konstanz durch weitere Versuche noch erwiesen werden.

Was endlich die Schwingungen der Halogenatome in den organischen Substanzen anbelangt, so möchten wir die eingehende Diskussion verschieben, bis ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial, das bereitzustellen wir im Begriffe sind, vorliegt. Daß die Verhältnisse hier unübersichtlicher liegen, war zu erwarten; denn die Frequenzen der Schwingungen $\text{C}-\text{Cl}$ oder $\text{C}-\text{Br}$ berechnen sich für die aliphatische Reihe zu $\nu'_{\text{Cl}} = 832$, $\nu'_{\text{Br}} = 694$, sind also so nieder, daß sie neben den festeren $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen den Charakter der inneren Schwingung verlieren und durch den übrigen Molekülbau mehr oder weniger beeinflußt werden. Verschafft man sich aber jeweils die Daten sowohl für das Chlor- wie das Bromderivat — man vergleiche in Fig. 1 Allylchlorid und Allylbromid und in Fig. 2 Chloroform und Bromoform, Tetrachlor- und Tetrabromäthan usw. — dann kann man an der dabei auftretenden charakteristischen Verschiebung zunächst alle Frequenzen erkennen, die vom schwingenden Halogenatom abhängen. Wird dies für eine genügende Anzahl von Substanzen durchgeführt, dann hoffen wir, ähnlich wie bei den $\text{C}-\text{H}$ -Frequenzen der Tabelle 71, Zusammenhänge zu finden, die in kurzer Weise ein größeres Erfahrungsmaterial beschreiben und dadurch die Grundlagen für ein tieferes Verständnis liefern.
