

Studien zum Ramaneffekt

X. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

Von

A. DADIEU

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Wir teilen im folgenden die Ramanspektren einer Anzahl neu aufgenommener organischer Substanzen mit; zur Beobachtung gelangten: Propylamin, Äthylendiamin, Anilin (Wiederholung), Formamid (Wiederholung), Diäthylamin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Dizyandiamid und Methylnitramin. Zusammen mit den bereits in früheren Mitteilungen¹ veröffentlichten Messungen an Dimethylanilin, Azetamid, Methyl- und Äthylamin, Benzylamin und Dimethylamin sind dann von den Aminokörpern 16 Vertreter untersucht. Anschließend berichten wir noch über die Ramanversuche mit Chloral, Chlorkohlensäureäthylester, Chlorazetylchlorid, Dimethyl- und Diphenyläther. Die meisten dieser Substanzen wurden uns von den Firmen Merck in Darmstadt und Schering-Kahlbaum in Berlin überlassen, wofür wir neuerlich unseren besten Dank aussprechen.

Propylamin (Tabelle 123). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Zweimalige Destillation. Mit 14°, 0·07 mm Spaltweite und 8 Stunden Expositionszeit ergab sich auf schwachem Untergrund ein mittelstarkes Ramanspektrum mit 33 verschobenen Linien, von denen zwei nicht zugeordnet werden konnten; von den errechneten Ramanfrequenzen sind vier wegen nur einmaligen gesicherten Auftretens als verschobene Linie fraglich.

¹ Vgl. A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, IV., V., VII. und IX. Mitteilung in Monatsh. Chem. 53 u. 54 (Wegscheider-Festschrift) 1929, S. 282; 55, 1930, S. 58, 379; 56, 1930, S. 461.

Tabelle 123.

Propylamin $C_3H_7NH_2$. Platte 287.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|---|-----------------------------|---------|----------|-----------------------------|---------|---------------|-----------------------------|
| 24481 | $\frac{1}{2}$ | <i>q</i> —2907 [<i>p</i>] | 23630 | 1 | <i>k</i> —1075 | 21645 | 2 br. | <i>i</i> —2871 [<i>e</i>] |
| 24454 | 1 | <i>q</i> —2934 | 23398 | 1 | <i>k</i> —1307 | 21589 | $\frac{1}{4}$ | <i>i</i> —2927 |
| 24421 | 3 | <i>q</i> —2967 [<i>p</i>] | 23251 | 4 br. | <i>k</i> —1454 | 21555 | $\frac{1}{4}$ | <i>i</i> —2961 |
| 24390 | $\frac{1}{2}$ | <i>p</i> —2963 | 22485 | 3 | <i>e</i> —453 | 21485 | 5 | <i>e</i> —1453 |
| 24356 | 0 | <i>o</i> —2937 | 22107 | 1 | <i>e</i> —831 | 21385 | 3 br. | <i>k</i> —3320 |
| 24248 | $\frac{1}{4}$ | <i>k</i> —457 | 22072 | 2 | <i>e</i> —866 | 21328 | 2 | <i>k</i> —3377 |
| 24068 | 3 br. | <i>q</i> —3320 [<i>i</i>] | 21966 | 3 br. | <i>e</i> —972 | 20068 | 3 | Hg, <i>e</i> —2870 |
| 24027 | $\frac{1}{2}$ | <i>q</i> —3361 [<i>q</i>] | 21843 | 5 br. | <i>k</i> —2862 [<i>e</i>] | 20002 | 2 | <i>e</i> —2936 |
| 23981 | $\frac{1}{2}$ | <i>p</i> —3372 [<i>o</i>] | 21807 | 1 br. | <i>k</i> —2898 | 19618 | 0 | <i>e</i> —3320 |
| 23836 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> —869 | 21771 | 5 br. | <i>k</i> —2934 | 17855 | $\frac{1}{2}$ | <i>e</i> —453 |
| 23717 | $\frac{1}{2}$ | ? | 21745 | 3 br. | <i>h</i> —2960 | 17704 | $\frac{1}{2}$ | ? |
| ν | 454 (3); (831) (1); 868 (2); (972) (3 br.); (1075) (1); (1307) (1); 1454 (4 br.); 2867 (5 br.); 2903 (1 br.); 2934 (5 br.); 2963 (3); 3320 (3 br.); 3377 (2). | | | | | | | |

Äthylendiamin (Tabelle 124). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. Aufnahme bei 16° , 0.06 mm Spalt, 7 Stunden Expositionszeit. Das Spektrogramm war untergrundfrei und zeigte 24 mittelstarke, meist diffuse verschobene Linien; der Zuordnungsvorgang führte auf zehn Ramanfrequenzen, von denen drei nicht ganz gesichert erscheinen.

Tabelle 124.

Äthylendiamin $H_2NH_2C-CH_2NH_2$. Platte 285.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|--|--------------------------------|---------|----------|-----------------------------|---------|----------|--------------------|
| 24450 | 3 s. br. | <i>o</i> —2843 [<i>q, p</i>] | 23350 | 1 | <i>k</i> —1355 | 21488 | 4 br. | <i>e</i> —1450 |
| 24090 | 4 br. | <i>q</i> —3298 | 23248 | 4 br. | <i>k</i> —1457 | 21415 | 6 br. | <i>k</i> —3290 |
| 24023 | 4 s. br. | <i>q</i> —3365 | 22469 | 3 | <i>e</i> —469 | 21345 | 5 | <i>k</i> —3360 |
| 23994 | 3 | <i>p</i> —3359 [<i>o</i>] | 22105 | 3 br. | <i>e</i> —833 | 21230 | 0 | <i>i</i> —3286 |
| 23928 | 1 | <i>o</i> —3365 | 21855 | 8 br. | <i>k</i> —2850 [<i>e</i>] | 20087 | 2 | <i>e</i> —2851 |
| 23864 | $\frac{1}{4}$ | <i>k</i> —841 | 21789 | 5 s. br. | <i>k</i> —2916 | 20021 | 2 br. | <i>e</i> —2917 |
| 23605 | 1 | <i>k</i> —1100 | 21658 | 1 br. | <i>i</i> —2858 [<i>e</i>] | 19645 | 2 br. | <i>e</i> —3293 |
| 23404 | 1 | <i>k</i> —1301 | 21587 | 2 | <i>e</i> —1351 [<i>i</i>] | 19584 | 1 | Hg, <i>e</i> —3354 |
| ν | (469) (3); 833 (3 br.); (1100) (1); (1301) (1); 1352 (2); 1453 (4 br.); 2851 (8 br.); 2917 (5 s. br.); 3292 (6 br.); 3360 (5 br.). | | | | | | | |

Anilin (Tabelle 125). (Bezeichnung: „Kahlbaum, für analytische Zwecke“.)

Diese Substanz haben wir schon im Vorjahre ausgemessen (vgl. Mitteilung II, Tab. 24)², konnten aber wegen der raschen Braunfärbung trotz oftmaligen Wechsels der Füllung nur ein sehr lichtschwaches Streuspektrum erzielen. Diesmal wurde die Substanz nach dreimaliger Destillation (mit Zinkstaub) dem durch eine Chinosollösung gefilterten Quecksilberlicht ausgesetzt, so daß bei 12½ständiger Exposition nur dreimal ein Erneuern der Füllung nötig war. Wir erhielten auf nur ganz schwachem Untergrund (18°, 0.08 mm Spalt) ein kräftiges Streuspektrum, in welchem aber wegen der Filterung die von den violetten Hg-Linien erregten Streulinien fast ganz fehlen. Immerhin ist die Zuordnung wegen des gut ausgebildeten gelbgrünen Spektralteiles und unter Zuhilfenahme der früheren Meßergebnisse ohne Schwierigkeiten durchzuführen. Leider sind die hohen zur N-H-Schwingung gehörigen Frequenzen wegen Überdeckung unsicher. Das resultierende Ramanspektrum unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der Tab. 24 — neu hinzugekommen sind die Frequenzen 690 (1272), (3362), 3423 —, doch ist das Ergebnis nun viel besser gesichert.

Tabelle 125.

Anilin C₆H₅NH₂. Platte 293, 294.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|----------|-----------|---------|----------|----------------|---------|----------|-----------|
| 22702 | 3 | e-236 | 21909 | 5 | e-1029 | 19329 | 2 | ? |
| 22550 | 3 | e-388 | 21791 | 3 | e-1147 | 18075 | 2 | c-233 |
| 22405 | 3 | e-533 | 21666 | 4 | k-3039, e-1272 | 17919 | 2 | c-389 |
| 22343 | 1/4 | ? | 21438 | 1/2 | g-1601 | 17778 | 3 | c-530 |
| 22320 | 3 | e-618 | 21393 | 1 | f-1602 | 17692 | 2 | c-616 |
| 22179 | 2 | e-759 [f] | 21338 | 10 br. | e-1600 | 17557 | 1 | c-751 |
| 22115 | 8 br. | e-823 | 19887 | 4 | e-3051, Hg | 17488 | 4 | c-820 |
| 21998 | 1 | f-997 | 19582 | 3 br. | Hg, e-3356 | | | |
| 21942 | 10 | e-996 | 19515 | 2 br. | Hg, e-3423 | | | |

ν 234 (3); 388 (2); 532 (3); 617 (3); 755 (2); 822 (8 br.); 996 (10); 1029 (5); 1147 (3); (1272) (4); 1601 (10); 3046 (4); (3362) (3 br.); (3423) (2 br.).

² A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. 138, 1929, S. 335.

Formamid (Tabelle 126). (Bezeichnung: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke“.)

Auch diese Substanz wurde von uns bereits einmal ausgemessen und das Ergebnis in Mitt. V, Tab. 46, veröffentlicht. Da das damalige Streuspektrum recht lichtschwach war und die NH-Frequenzen nicht erkennen ließ, wurde die Aufnahme bei 18°, 0·07 mm Spalt und 10 Stunden Expositionszeit wiederholt. Obwohl vorher neuerlich zweimal destilliert worden war, ergab sich ein starker Untergrund, der jedoch die Ausmessung der meist intensiven Streulinien nicht weiter störte. Wieder wurde das Ergebnis des früheren Versuches im wesentlichen bestätigt, nur glaubten wir die Zuordnung ändern zu müssen. Daher entfällt die Ramanfrequenz 1583, während eine sehr breite Frequenz um 3343 neu hinzukommt.

Tabelle 126.

Formamid HCONH₂. Platte 289.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|----------|--|---------|----------|-----------------------------|---------|----------|--------------------|
| 24482 | 1 | <i>p</i> —2871 | 23310 | 8 | <i>k</i> —1395 | 21552 | 8 | <i>e</i> —1386 |
| 24399 | 1 | <i>o</i> —2894 | 23121 | 2 | <i>i</i> —1395 | 21362 | 2 s.br. | <i>k</i> —3343 |
| 24102 | 2 | <i>k</i> —603 | 22333 | 4 | <i>e</i> —605 | 21268 | 4 br. | <i>e</i> —1670 |
| breite | | Bande bis 23900 | 21883 | 1/2 | <i>f</i> —1112 | 20050 | 4 br. | Hg, <i>e</i> —2888 |
| 23605 | 4 br. | <i>k</i> —1100 | 21824 | 6 s.br. | <i>e</i> —1114 [<i>k</i>] | 19594 | 0 | Hg, <i>e</i> —3344 |
| 23391 | 5 br. | <i>k</i> —1314 | 21628 | 4 br. | <i>e</i> —1310 [<i>i</i>] | 17682 | 2 | <i>c</i> —626 |
| ν' | | 604 (4); (1001) (1); 1109 (5 br.); 1312 (5 br.); 1392 (8); (1670) (4 br.); 2882 (3 s. br.); 3343 (2 s. br.). | | | | | | |

Dizyandiamid (Tabelle 127). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Dreimaliges Umkristallisieren aus H₂O und Entfärbung mit Kohle. Die Substanz wurde als wässrige Lösung (Molverhältnis 1:23) bei 65°, 0·04 mm Spalt und 1½ Stunden Expositionszeit aufgenommen. Es ergab sich jedoch ein sehr starker Untergrund mit nur schwachem Streuspektrum; mit Ausnahme der beiden Frequenzen um 2200 muß das ganze Spektrum als ungesichert und wahrscheinlich unvollständig bezeichnet werden. Wir hoffen, die Aufnahme unter günstigeren Bedingungen wiederholen zu können.

Tabelle 127.

Dizyandiamid NC-HN-CN₂-NH₂ in H₂O. Platte 297.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|---------------|-----------------------------|---------|----------|----------------|---------|----------|----------------|
| 23774 | 1 | <i>k</i> -931 | 22509 | 3 | <i>k</i> -2196 | 21290 | 1 | <i>e</i> -1648 |
| 23585 | 1 | <i>k</i> -1120 [<i>i</i>] | 22273 | 1 | <i>e</i> -655 | 20783 | 3 | <i>e</i> -2155 |
| 23204 | $\frac{1}{2}$ | ? | 22015 | 2 | <i>e</i> -923 | 20744 | 3 | <i>e</i> -2194 |
| 22548 | 3 | <i>k</i> -2157 | 21836 | 1 | <i>e</i> -1102 | | | |

ν (655) (1); 927 (2); 1111 (1); (1648) (1), 2156 (3); 2195 (3).

Diäthylamin (Tabelle 128). (Bezeichnung: „Merck, für wissenschaftliche Zwecke“.)

Vorbehandlung: Zweimalige Destillation. Aufnahmebedingungen: 16°, 0.06 mm Spalt, 6 Stunden Exposition. Das erhaltene Streuspektrum zeigte auf schwachem Untergrund 26 verschobene Streulinien, die alle zugeordnet werden konnten. Wegen nur einmaligen Vorkommens sind drei der Ramanfrequenzen unsicher.

Tabelle 128.

Diäthylamin (C₂H₅)₂NH. Platte 282.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|-------------------|--------------------------------|---------|---------------|-----------------------------|---------|---------------|-----------------------------|
| 24571 | $\frac{1}{4}$ | <i>q</i> -2817 | 23250 | 4 br. | <i>k</i> -1455 | 21587 | $\frac{1}{4}$ | <i>i</i> -2929 [<i>g</i>] |
| 24465 | 3 br. | <i>q</i> -2923 [<i>p</i>] | 22568 | 1 | <i>f</i> -427 [<i>m</i>] | 21548 | 1 | <i>f</i> -1447 [<i>i</i>] |
| 24421 | 4 | <i>q</i> -2967 [<i>p, o</i>] | 22515 | 4 | <i>e</i> -423 | 21490 | 4 | <i>e</i> -1448 |
| 24377 | $\frac{1}{4}$ | <i>p</i> -2976 [<i>o</i>] | 22435 | $\frac{1}{4}$ | <i>e</i> -503 | 21394 | 3 | <i>k</i> -3311 |
| 24280 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> -425 | 22067 | 1 | <i>e</i> -871 | 20063 | 2 | Hg, <i>e</i> -2875 |
| 24205 | 0 | <i>k</i> -500 | 21893 | 6 br. | <i>k</i> -2812 [<i>e</i>] | 20010 | 2 | <i>e</i> -2928 |
| 24070 | 2 br. | <i>q</i> -3318 | 21835 | 5 br. | <i>k</i> -2870 | 19964 | 1 | <i>e</i> -2974 |
| 23657 | 0 br. | <i>k</i> -1048 | 21784 | 6 br. | <i>k</i> -2921 [<i>e</i>] | 17879 | 2 | <i>c</i> -429 |
| 23565 | $\frac{1}{2}$ br. | <i>k</i> -1140 | 21741 | 6 | <i>k</i> -2964 | | | |

ν 427 (4); 502 ($\frac{1}{4}$), (871) (1); (1048) (0 br.); (1140) ($\frac{1}{2}$ br.); 1447 (4 br.); 2815 (6 br.); 2872 (5 br.); 2925 (6 br.); 2970 (6); 3315 (3).

Diphenylamin (Tabelle 129). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Dreimalige Destillation, davon einmal mit Kohle und einmal mit Zinkstaub. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht, die erste mit geschmolzener Substanz bei 70°, 0.06 mm

Spalt und zweistündiger Exposition ergab auf starkem Untergrund ein ganz unterexponiertes Streuspektrum, doch konnte die Exposition wegen Braunfärbung der Substanz nicht verlängert werden. Bei der zweiten Aufnahme wurde die Substanz in ätherischer Lösung (Molverhältnis 1:2·3) untersucht und mit durch Chinosol gefiltertem Hg-Licht bestrahlt. Es konnte bei 16°, 0·07 mm Spalt, 18½ Stunden lang exponiert werden, ohne daß eine störende Färbung eintrat. Es ergab sich auf starkem Untergrund und bei fehlendem Violett ein im blauen und gelbgrünen Teil kräftig entwickeltes Streuspektrum mit 39 verschobenen Linien, von denen zwei schwache nicht zugeordnet werden konnten, während die übrigen zu 20 Ramanfrequenzen führen. Von diesen gehören 8 dem Lösungsmittel, 11 dem Gelösten und eine (1030 cm^{-1}) beiden gemeinsam an. Die Streulinien 18.071 und 17.881 dürften als Doppellinien ($c-413$ und $c-440$, bzw. $c-501$ und $c-568$) zu erklären sein. Die zur C-H-Schwingung gehörigen Frequenzen erscheinen trotz der Filterung auch von Hg- k und vielleicht auch Hg- i erregt. Die zu N-H gehörige Frequenz 3355 ist leider wieder in beiden vorkommenden Fällen verdeckt.

Tabelle 129.

Diphenylamin (C_6H_5)₂NH. Platte 292 und 296.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|----------|-----------------------|---------|----------|------------------------|---------|----------|-----------------------|
| 23705 | 2 | $k-1000$ | 22097 | 3 | $e-841$ | 21444 | 1 | $g-1595$ [<i>i</i>] |
| 23516 | ½ | $k-1189$ | 22062 | 0 | $f-933$ | 21391 | 2 | $f-1604$ |
| 22710 | 1 br. | $e-228$ | 22035 | ½ | $g-1004$ | 21336 | 12 | $e-1602$ [<i>k</i>] |
| 22635 | ½ br. | ? | 21998 | 3 | $e-940$ [<i>f</i> '] | 20070 | 2 br. | Hg, $e-2868$ |
| 22582 | 0 | $f-413$ | 21939 | 12 | $e-999$ | 20006 | 2 | $e-2932$ |
| 22525 | 3 | $e-413$ | 21908 | 5 | $e-1030$ | 19956 | 1 | $e-2982$ |
| 22498 | 1 | $e-440$ [<i>f</i> '] | 21834 | ½ | $k-2871$ | 19891 | 4 | Hg, $e-3047$ |
| 22437 | 2 s. br. | $e-501$ | 21792 | 3 | $e-1146$ | 19598 | 2 | Hg, $e-3340$ |
| 22370 | 2 br. | $e-568$ [<i>f</i> '] | 21765 | 4 | $e-1173$ [<i>k</i>] | 18071 | 1 | $e-237$ |
| 22304 | 2 br. | $e-634$ | 21720 | 5 | $k-2985$ | 17881 | 2 | $e-427$ |
| 22241 | 1 | $f-754$ | 21641 | 3 br. | $k-3064$ [<i>i</i> '] | 17772 | 1 | $e-536$ |
| 22190 | 4 | $e-748$ | 21524 | ½ | $i-2992$ | 17682 | ½ | $e-626$ |
| 22127 | ½ | ? | 21486 | 2 | $e-1452$ | 17558 | ½ | $e-750$ |

ν Äther: 440 (1); 841 (3); 936 (3); 1030 (5); 1146 (3); 1452 (2); 2871 (2); 2932 (2); 2985 (5).
 Diphenylamin: 232 (1 br.); 413 (3); 501 (2 s. br.); 568 (2 br.); 630 (2 br.); 742 (4); 1000 (12); 1030 (5); 1181 (4); 1603 (12); 3064 (3 br.); (3355) (2).

Trimethylamin (Tabelle 130). (Bezeichnung: „Merck, für wissenschaftliche Zwecke“.)

Die Substanz wurde zunächst versuchsweise ohne Vorbehandlung bei 16°, 0.05 mm Spalt und 5½ Stunden Expositionszeit einer Probeaufnahme unterzogen, die aber auf starkem Untergrund ein nur schwaches Streuspektrum ergab. Leider konnte keine verbesserte Aufnahme gemacht werden, da beim Destillieren durch ein Mißgeschick die Substanz verloren ging. Das auf der Probeaufnahme in Tab. 130 ermittelte Ramanpektrum ist wahrscheinlich unvollständig.

Tabelle 130.
Trimethylamin (CH₃)₃N. Platte 281.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|---|-----------------------------|---------|----------|-----------------------------|---------|----------|--------------------|
| 24620 | 4 br. | <i>q</i> —2768 | 23877 | 1 | <i>k</i> —828 | 21499 | 0 | <i>e</i> —1439 |
| 24580 | 2 | <i>p</i> —2773 | 23523 | ½ | <i>k</i> —1182 | 20154 | 5 br. | Hg, <i>e</i> —2784 |
| 24568 | 2 | <i>q</i> —2820 | 22113 | 1 | <i>e</i> —825 | 19992 | 2 | <i>e</i> —2946 |
| 24480 | 0 | <i>o</i> —2813 | 21937 | 3 | <i>k</i> —2768 | 19964 | ¼ | <i>e</i> —2974 |
| 24444 | 3 | <i>q</i> —2944 | 21893 | 2 | <i>k</i> —2812 | | | |
| 24408 | 3 br. | <i>q</i> —2980 [<i>p</i>] | 21768 | 2 br. | <i>k</i> —2937 [<i>e</i>] | | | |
| ν' | 826 (1); (1182) (½); (1439) (0), 2770 (3), 2815 (2), 2942 (3 br.), 2977 (1 br.) | | | | | | | |

Tabelle 131.
Triäthylamin (C₂H₅)₃N. Platte 280.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|---|--|---------|----------|----------------|---------|----------|-----------------------------|
| 24597 | 0 | <i>q</i> —2791 | 23248 | 5 br. | <i>k</i> —1457 | 21773 | 10 br. | <i>k</i> —2932 [<i>e</i>] |
| 24455 | 3 | <i>q</i> —2933 | 22502 | 2 | <i>e</i> —436 | 21742 | 10 br. | <i>k</i> —2963 |
| 24421 | 4 | <i>q</i> —2967 [<i>p</i> , <i>o</i>] | 22463 | ¼ | ? | 21655 | 2 | <i>e</i> —1283 [<i>i</i>] |
| 24363 | 0 | <i>o</i> —2930 | 22197 | 4 | <i>e</i> —741 | 21589 | 2 | <i>i</i> —2927 [<i>g</i>] |
| 23968 | 1 br. | <i>k</i> —737 | 22134 | 1 br. | <i>e</i> —804 | 21552 | 2 | <i>i</i> —2964 [<i>f</i>] |
| 23885 | 0 | <i>k</i> —820 | 22029 | } 2 | <i>e</i> —915 | 21491 | 7 br. | <i>e</i> —1447 |
| 23788 | 2 | <i>k</i> —917 | 22018 | | | | | |
| 23703 | ¼ | <i>k</i> —1002 | 21940 | 1 | <i>e</i> —998 | 20068 | 2 | Hg, <i>e</i> —2870 |
| 23629 | 2 br. | <i>k</i> —1076 | 21904 | 4 br. | <i>k</i> —2801 | 20007 | 3 | <i>e</i> —2931 |
| 23557 | ½ | <i>k</i> —1148 | 21873 | 2 | <i>e</i> —1065 | 19968 | 2 | <i>e</i> —2970 |
| 23412 | 1 | <i>k</i> —1293 | 21831 | 4 | <i>k</i> —2874 | 17877 | 2 | <i>e</i> —431 |
| ν' | 433 (2); 739 (4); 812 (1 br.); 916 (3 br.); 1000 (1); 1070 (2); (1148) (½); 1288 (2); 1452 (7 br.); 2795 (4 br.); 2874 (4 br.); 2932 (10 br.); 2966 (10 br.). | | | | | | | |

Triäthylamin (Tabelle 131). (Bezeichnung: „Merck, für wissenschaftliche Zwecke“.)

Nach einmaliger Destillation wurde bei 18° und 0.05 mm Spalt 5½ Stunden exponiert. Die Aufnahme war untergrundfrei und zeigte 32 meist kräftige verschobene Streulinien, von denen eine schwache nicht zugeordnet werden konnte. Von den 13 abgeleiteten Ramanfrequenzen ist eine (1148) unsicher und eine andere (916) wahrscheinlich doppelt.

Methylnitramin (Tabelle 132.) (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther wurde die Substanz im molaren Verhältnis 1 : 2 in Äther gelöst und die Lösung bei 18°, 0.07 mm Spalt, 1½ Stunden lang dem durch Chinosol gefilterten Quecksilberlicht ausgesetzt; es ergab sich auf starkem Untergrund ein Streuspektrum mit 23 verschobenen Linien im blaugrünen Spektralteil. Die stärkeren Linien desselben sind wegen der Filterung im wesentlichen als durch Hg-e erregt anzusehen. Man erhält so alle kräftigen Ätherlinien der Tab. 108; die restlichen Frequenzen sind dem Methylnitramin zuzuschreiben. Die C-H-Frequenzen der in ihm enthaltenen Methylgruppe sind allerdings von denen des Äthers nicht zu trennen.

Tabelle 132.

Methylnitramin $C_6H_5-N \begin{matrix} \swarrow NO_2 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$ in Äther. Platte 298.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|----------|-----------------------------|---------|----------|--|---------|----------|--------------------|
| 22609 | 1 | <i>e</i> -329 | 21868 | 1 | <i>f</i> -1127 | 20065 | 2 | Hg, <i>e</i> -2873 |
| 22554 | 0 | <i>f</i> -441 | 21817 | 8 | <i>e</i> -1121 [<i>f</i> , <i>k</i>] | 19998 | 2 | <i>e</i> -2940 |
| 22593 | 3 | <i>e</i> -445 | 21774 | 2 | <i>e</i> -1164 [<i>k</i>] | 19952 | 1 | <i>e</i> -2986 |
| 22343 | 4 | <i>e</i> -595 | 21675 | 1 br. | <i>e</i> -1263 [<i>f</i> , <i>k</i>] | 19894 | 2 | Hg, <i>e</i> -3044 |
| 22143 | ½ | <i>f</i> -852 | 21617 | 2 | <i>e</i> -1321 | 17862 | ½ | <i>e</i> -446 |
| 22093 | 3 | <i>e</i> -845 | 21550 | 1 | <i>e</i> -1388 [<i>f</i>] | 17703 | 1 | <i>e</i> -605 |
| 21988 | 8 br. | <i>e</i> -950 | 21494 | 4 br. | <i>e</i> -1444 | 17458 | ½ | <i>e</i> -850 |
| 21921 | 0 | <i>e</i> -1017 [<i>g</i>] | 21375 | 2 br. | <i>e</i> -1563 | | | |

ν (329) (1); 600 (4); 950 (8 br.); 1017 (0), 1124 (8), 1164 (2), 1321 (2), 1388 (1), 1563 (2 br.), (3044) (2).
Äther: 444 (3), 849 (3), 1164 (2), 1263 (1 br.), 1444 (4 br.), 2873 (2), 2940 (2), 2986 (1).

Außer den im vorstehenden besprochenen Aminen sind mittlerweile einige andere der uns zur Verfügung gestellten Substanzen durchgearbeitet worden; wir teilen die Beobachtungsergebnisse im folgenden mit.

Chloral (Tabelle 133). (Bezeichnung: „Merck, für wissenschaftliche Zwecke“.)

Die Substanz gab nach einmaliger Destillation auf immer noch starkem Untergrund ein Streuspektrum mit 30 verschobenen Linien (16° , 0.06 mm Spalt, $5\frac{1}{2}$ Stunden Exposition). Chloral wurde unseres Wissens bisher nur von PETRIKALN-HOCHBERG³ ausgemessen, u. zw. (Intensitätsangaben fehlen) mit folgendem

Tabelle 133.

Chloral CCl_3COH . Platte 278.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|---------------|----------------------------|---------|---------------|----------------------------|---------|---------------|--------------------|
| 24460 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> -245 | 23250 | 1 | <i>e</i> +318 | 22208 | 3 br. | <i>e</i> -730 |
| 24434 | 1 | <i>k</i> -271 [<i>o</i>] | 23206 | 1 | <i>e</i> +268 | 22089 | 2 | <i>e</i> -849 |
| 24386 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> -319 | 23139 | 1 | <i>e</i> +201 | 21836 | 3 br. | <i>k</i> -2869 |
| 24259 | 4 | <i>k</i> -446 [<i>i</i>] | 22735 | 3 | <i>e</i> -203 [<i>f</i>] | 21590 | $\frac{1}{2}$ | <i>e</i> -1348 |
| 24076 | 2 br. | <i>k</i> -629 [<i>i</i>] | 22693 | 4 | <i>e</i> -245 | 21181 | 3 | <i>e</i> -1757 |
| 23970 | 1 | <i>k</i> -735 | 22669 | 3 | <i>e</i> -269 [<i>f</i>] | 20073 | 1 | <i>e</i> -2865, Hg |
| 23857 | 1 | <i>k</i> -848 | 22621 | 3 | <i>e</i> -317 | 18056 | 1 | <i>e</i> -252 |
| 23679 | 0 | <i>i</i> -837 [<i>e</i>] | 22550 | $\frac{1}{2}$ | <i>f</i> -445 | 17989 | $\frac{1}{2}$ | <i>e</i> -319 |
| 23382 | 2 | <i>e</i> +444 | 22493 | 10 | <i>e</i> -445 | 17861 | 5 | <i>e</i> -447 |
| 23349 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> -1356 | 22318 | 3 | <i>e</i> -620 | 17682 | 1 | <i>e</i> -626 |

ν 202 (2); 247 (4); 269 (3); 318 (3); 445 (10); 625 (3); 732 (3); 845 (2); 1352 ($\frac{1}{2}$); (1757) (3); 2867 (3 br.).

Ergebnis: —203, 245, 270, 317, 444, 622, 740, 853, 1103, 1360, 1763. Der Vergleich mit unserem Ergebnis zeigt im wesentlichen Übereinstimmung, nur fehlt bei uns die Frequenz 1103, bei PETRIKALN-HOCHBERG 2867. Dieser Unterschied beruht auf der Zuordnung der Streulinie —21.836, die wir mit *k*-2869 und nicht mit *e*-1102 deshalb erklären, weil die im letzteren Fall zu erwartende kräftige analoge Linie *k*-1102 im Streuspektrum fehlt. Eine

³ A. PETRIKALN, J. HOCHBERG, Zeitschr. f. phys. Chemie, Abt. B, 4, 299, 1929.

Stütze für unsere Zuordnung erblicken wir auch darin, daß im ganz ähnlich gebauten H-CO-NH_2 (vgl. Tab. 126) eine offenbar zu CO-H gehörige Ramanfrequenz —2882 zweifelfrei vorhanden ist.

Chlorkohlensäureäthylester (Tabelle 134).
(Bezeichnung: „Merck, für wissenschaftliche Zwecke“.)

Die Vorbehandlung bestand in einmaliger Destillation, die Aufnahmebedingungen waren: 16° , 0.06 mm Spalt und 6 Stunden Expositionszeit. Die Platte zeigte auf schwachem Untergrund ein kräftiges, aus 36 Linien bestehendes Streuspektrum. Die Zuordnung gelang ohne Schwierigkeiten und führte zu einem Ramanspektrum mit 11 Frequenzen, von denen die zwei tiefsten auch blauverschoben auftreten.

Tabelle 134.

Chlorkohlensäureäthylester $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$. Platte 276.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|--|-----------------------------|---------|----------|----------------------------|---------|---------------|-----------------------------|
| 24482 | 0 | <i>q</i> —2906 | 23289 | 2 | <i>e</i> +351 | 21759 | 8 | <i>k</i> —2946 |
| 24447 | 3 br. | <i>q</i> —2941 [<i>p</i>] | 23249 | 3 br. | <i>k</i> —1456 | 21717 | 8 br. | <i>k</i> —2988 |
| 24407 | 4 br. | <i>q</i> —2981 [<i>p</i>] | 22641 | 1 | <i>f</i> —354 | 21582 | 1 | <i>i</i> —2934 [<i>g</i>] |
| 24351 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> —354 [<i>o</i>] | 22583 | 6 | <i>e</i> —355 | 21546 | 1 | <i>f</i> —1449 [<i>i</i>] |
| 24313 | 0 | <i>o</i> —2980 | 22509 | 2 | <i>f</i> —486 | 21495 | 4 | <i>e</i> —1443 |
| 24223 | 3 | <i>k</i> —482 | 22457 | 8 | <i>e</i> —481 | 21168 | 3 | <i>e</i> —1770 |
| 24037 | $\frac{1}{2}$ | <i>i</i> —479 | 22150 | 2 | <i>e</i> —788 [<i>f</i>] | 19995 | 2 | <i>e</i> —2943 |
| 23920 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> —785 | 22083 | 5 | <i>e</i> —855 | 19952 | 2 | <i>e</i> —2986 |
| 23854 | 3 | <i>k</i> —851 | 21976 | 0 | <i>f</i> —1019 | 17957 | 4 | <i>e</i> —351 |
| 23695 | 1 | <i>k</i> —1010 | 21925 | 3 | <i>e</i> —1013 | 17830 | 5 | <i>e</i> —478 |
| 23593 | 1 br. | <i>k</i> —1112 | 21821 | 3 | <i>e</i> —1117 | 17528 | $\frac{1}{4}$ | <i>c</i> —780 |
| 23414 | 2 | <i>e</i> +476 [<i>i</i>] | 21794 | 0 | <i>k</i> —2911 | 17458 | 1 | <i>c</i> —850 |
| ν_1 | 353 (6); 480 (8); 784 (2); 852 (5); 1014 (3); 1115 (3 br.); 1450 (3 br.); (1770) (3); 2908 (0); 2941 (8); 2984 (8 br.) | | | | | | | |

Chlorazetylchlorid (Tabelle 135). (Bezeichnung: „Merck, für wissenschaftliche Zwecke“.)

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse zweier Aufnahmen kombiniert. Bei der ersten war die Substanz nur einmal destilliert und mit 14° , 0.06 mm Spalt und 6 Stunden Expositionszeit exponiert worden. Es ergab sich ein nur schwaches Streuspektrum auf geringem Untergrund. Bei der

zweiten Aufnahme war die Substanz dreimal destilliert, der Spalt hatte 0.07 mm, die Expositionszeit betrug 10 Stunden; das Streuspektrum war kräftiger, der Untergrund jedoch ebenfalls. Von den 28 Streulinien fanden zwei keine Zuordnung, die anderen führten zu 11 Ramanfrequenzen, von denen die zwei tiefsten auch blauverschoben auftreten, und zwei weitere (561 und 1278) unsicher sind.

Tabelle 135.

Chlorazetylenchlorid Cl-CO-CH₂Cl. Platte 288 und 290.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|----------|-------------------------------|---------|-----------|-----------------------------|---------|----------|-------------------|
| 24480 | 1 | ? | 23231 | 3 | <i>e</i> +293 | 21546 | 3 | <i>e</i> -1392 |
| 24438 | 3 | <i>q</i> -2950 | 22636 | 5 | <i>e</i> -302 | 21131 | 2 | <i>e</i> -1807 |
| 24404 | 4 | <i>k</i> -301 [<i>q, p</i>] | 22485 | 6 | <i>e</i> -453 | 19987 | 2 | <i>e</i> -2951 |
| 24255 | 4 | <i>k</i> -450 | 22377 | 1 | <i>e</i> -561 | 19937 | 1/2 | <i>e</i> -3001 |
| 24216 | 1 | <i>i</i> -300 | 22217 | 2 | <i>e</i> -721 [<i>f</i> '] | 18012 | 3 | Hg, <i>e</i> -296 |
| 23986 | 1 | <i>k</i> -719 | 22154 | 6 | <i>e</i> -784 | 17934 | 1/2 | ? |
| 23924 | 4 | <i>k</i> -781 | 21966 | 1/2 s.br. | <i>e</i> -972 | 17856 | 3 | <i>e</i> -452 |
| 23729 | 1/2 br. | <i>k</i> -976 [<i>i</i> '] | 21766 | 5 | <i>k</i> -2939 | 17529 | 2 | <i>e</i> -779 |
| 23384 | 1 | <i>e</i> +446 | 21715 | 2 | <i>k</i> -2990 | | | |
| 23305 | 1 | <i>k</i> -1400 [<i>f</i> '] | 21660 | 1/2 | <i>e</i> -1278 | | | |

ν 300 (5); 450 (6); (561) (1); 720 (2); 782 (6); 974 (1/2 s. br.); (1278) (1/2); 1396 (3); (1807) (2); 2946 (5); 2995 (2).

Tabelle 136.

Dimethyläther (CH₃)₂O. Platte 271.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|----------|---------------------------------|---------|----------|------------------------------|---------|----------|----------------|
| 24576 | 5 | <i>q</i> -2812 | 23778 | 3 | <i>k</i> -927 | 21758 | 1 | <i>k</i> -2947 |
| 24539 | 2 | <i>p</i> -2814 | 23551 | 1 | <i>k</i> -1154 | 21715 | 2 br. | <i>k</i> -2990 |
| 24477 | 3 | <i>q</i> -2911 [<i>p, o</i> '] | 23248 | 1 s.br. | <i>k</i> -1457 | 21491 | 1 s.br. | <i>e</i> -1447 |
| 24435 | 2 | <i>q</i> -2953 [<i>p, o</i> '] | 22017 | 2 | <i>e</i> -921 | 20120 | 3 | <i>e</i> -2818 |
| 24399 | 2 | <i>q</i> -2989 [<i>p</i> '] | 21894 | 5 | <i>k</i> -2811 | 20019 | 1 | <i>e</i> -2919 |
| 24364 | 1/2 | <i>p</i> -2989 | 21843 | 2 | <i>k</i> -2862 | 19980 | 0 | <i>e</i> -2958 |
| 24301 | 0 | <i>o</i> -2992 | 21792 | 1 | <i>k</i> -2913 [<i>e</i> '] | 19949 | 1 | <i>e</i> -2989 |

ν 924 (2); (1150) (1); 1452 (1 s. br.); 2814 (5); (2862) (2); 2914 (2); 2953 (2); 2990 (2).

Dimethyläther (Tabelle 136).

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde ohne weitere Vorbehandlung im Originalrohr als verflüssigtes Gas in einer senkrechten Versuchsordnung (vgl. Mitteilung VII) untersucht. Mit 14° , 0.07 mm Spalt und 14 Stunden Expositionszeit erhielten wir auf sehr starkem Untergrund 21 Streulinien, die sich leicht zuordnen ließen und ein Ramanspektrum mit 8 Frequenzen ergaben. Eine davon ist nicht ganz gesichert.

Diphenyläther (Tabelle 137). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Da nach dreimaliger Destillation eine bei 40° , 0.06 mm Spaltbreite und vierstündiger Exposition gemachte Aufnahme noch sehr starken Untergrund zeigte, wurde die Vakuumdestillation noch zweimal wiederholt und der Spalt bei der neuerlichen Aufnahme auf 0.04 mm verengert. Das mit 4 Stunden Expositionszeit (36°) erhaltene Spektrogramm hatte zwar immer noch starken Untergrund, doch waren die Streulinien merklich besser zu erkennen. Tabelle 137 ist eine Kombination der Messungsergebnisse an beiden Aufnahmen. Von den 32 verschobenen Streulinien konnten bis auf zwei alle zugeordnet werden; von den 11 daraus ermittelten Ramanfrequenzen ist die niederste unsicher.

Tabelle 137.

Diphenyläther (C_6H_5)₂O. Platte 299 und 300.

| ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung | ν_1 | <i>I</i> | Zuordnung |
|---------|---------------------|----------------------------|---------|----------|-----------------------------|---------|---------------|----------------|
| 24392 | 0 br. | <i>k</i> —313 | 23511 | 3 | <i>k</i> —1194 [<i>i</i>] | 21875 | 0 | ? |
| 24322 | 2 br. | <i>q</i> —3066 | 23317 | 0 | <i>i</i> —1199 | 21790 | 1 | <i>e</i> —1148 |
| | | | 23250 | 1 | ? | | | |
| 24292 | 3 br. | <i>p</i> —3061 | 23111 | 3 br. | <i>k</i> —1594 | 21746 | 1 | <i>e</i> —1192 |
| 24229 | 3 s.br. | <i>o</i> —3064 | 22707 | 2 | <i>e</i> —231 | 21652 | 3 br. | <i>k</i> —3053 |
| 24091 | $\frac{1}{2}$ s.br. | <i>k</i> —614 | 22691 | 2 | <i>f</i> —304 | 21450 | $\frac{1}{2}$ | <i>i</i> —3066 |
| 23960 | 2 | <i>k</i> —745 | 22629 | 3 | <i>e</i> —309 | 21351 | 2 br. | <i>e</i> —1587 |
| 23910 | $\frac{1}{2}$ | <i>k</i> —795 [<i>i</i>] | 22326 | 2 br. | <i>e</i> —612 | 19877 | 4 br. | <i>e</i> —3061 |
| 23765 | $\frac{1}{2}$ | <i>i</i> —751 | 22187 | 3 | <i>e</i> —751 | 17690 | 0 | <i>c</i> —618 |
| 23699 | 6 | <i>k</i> —1006 | 22144 | 1 | <i>e</i> —794 | 17562 | 0 | <i>c</i> —746 |
| 23679 | 2 | <i>k</i> —1026 | 21935 | 3 | <i>e</i> —1003 | | | |
| 23547 | 2 | <i>k</i> —1158 | 21922 | 1 | <i>e</i> —1016 | | | |

ν (231) (2); 309 (3); 615 (2 br.); 748 (3); 794 (1); 1005 (5); 1021 (1); 1153 (2); 1195 (3); 1590 (3 br.); 3062 (4 br.).

Diskussion.

Zu den mitgeteilten Ergebnissen wäre im einzelnen etwa noch das folgende zu bemerken: Die schon mehrfach festgestellte Erhöhung der Frequenzen bestimmter Gruppen durch benachbarte Halogenatome läßt sich an den folgenden Beispielen für den Wert der C=O-Frequenz gut überblicken:

| | | | | |
|----------------------|------------------|------------------------------|-------|-----------------------|
| In Azetaldehyd | (Tabelle 42, VI) | $\text{H}_3\text{C-CO-H}$ | . . . | 1716 cm^{-1} |
| „ Azetylchlorid | („ 100, VII) | $\text{H}_3\text{C-CO-Cl}$ | . . . | 1797 „ |
| „ Azetylbromid | („ 101, VII) | $\text{H}_3\text{C-CO-Br}$ | . . . | 1809 „ |
| „ Chlorazetylchlorid | („ 135) | $\text{ClH}_2\text{C-CO-Cl}$ | . . . | 1807 „ |
| „ Chloral | („ 133) | $\text{Cl}_3\text{C-CO-H}$ | . . . | 1757 „ |

Wird also in der $-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ -Gruppe das H-Atom durch ein Halogen ersetzt, so tritt eine kräftige Frequenzerhöhung bzw. Verfestigung der C=O-Bindung ein; der Ersatz eines oder mehrerer am benachbarten C-Atom sitzenden H-Atome durch Halogen bewirkt zwar auch eine Erhöhung der C=O-Frequenz, doch eine wesentlich geringere. Dasselbe ergibt sich für die C=O-Frequenz aus dem Beispiel:

In Ameisensaurem Äthyl (Tab. 11, I) $\text{H-CO-OC}_2\text{H}_5$ 1710 cm ,
in Chlorameisensäureäthylester (Tab. 134) $\text{Cl-CO-OC}_2\text{H}_5$ 1770 cm .

Im Frequenzbereich von 2000—2300 haben wir bisher an CN-Bindungen folgende charakteristische Fälle kennengelernt: Im nichtdissoziierenden Molekül vom Typus $\text{H}_3\text{-C-CN}$ (Azetonitril) findet sich eine Frequenz bei $\nu = 2245 \text{ cm}$; im dissoziationsfähigen Molekül vom Typus H-CN (Blausäure) ⁴, $\nu = 2070$. Ferner ergaben sich in den Senfölen und im Dizyandiamid die Werte:

Allylsenföl (Tabelle 70, V) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-CH}_2\text{-N}=\text{C}=\text{S}$ 2108 u. 2159 cm
Äthylsenföl (nicht veröffentlicht) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{S}$. . . 2107 u. 2183 „
Dizyandiamid (Tabelle 127) $\text{N}\equiv\text{C-NH-C}\begin{array}{l} \text{NH} \\ // \\ \text{NH}_2 \end{array}$. . . 2156 u. 2195 „

Bei den Senfölen schlossen wir aus diesem Befund, daß die

⁴ Vgl. Mitteilung IX und die im Druck befindliche Arbeit in den Chemischen Berichten.

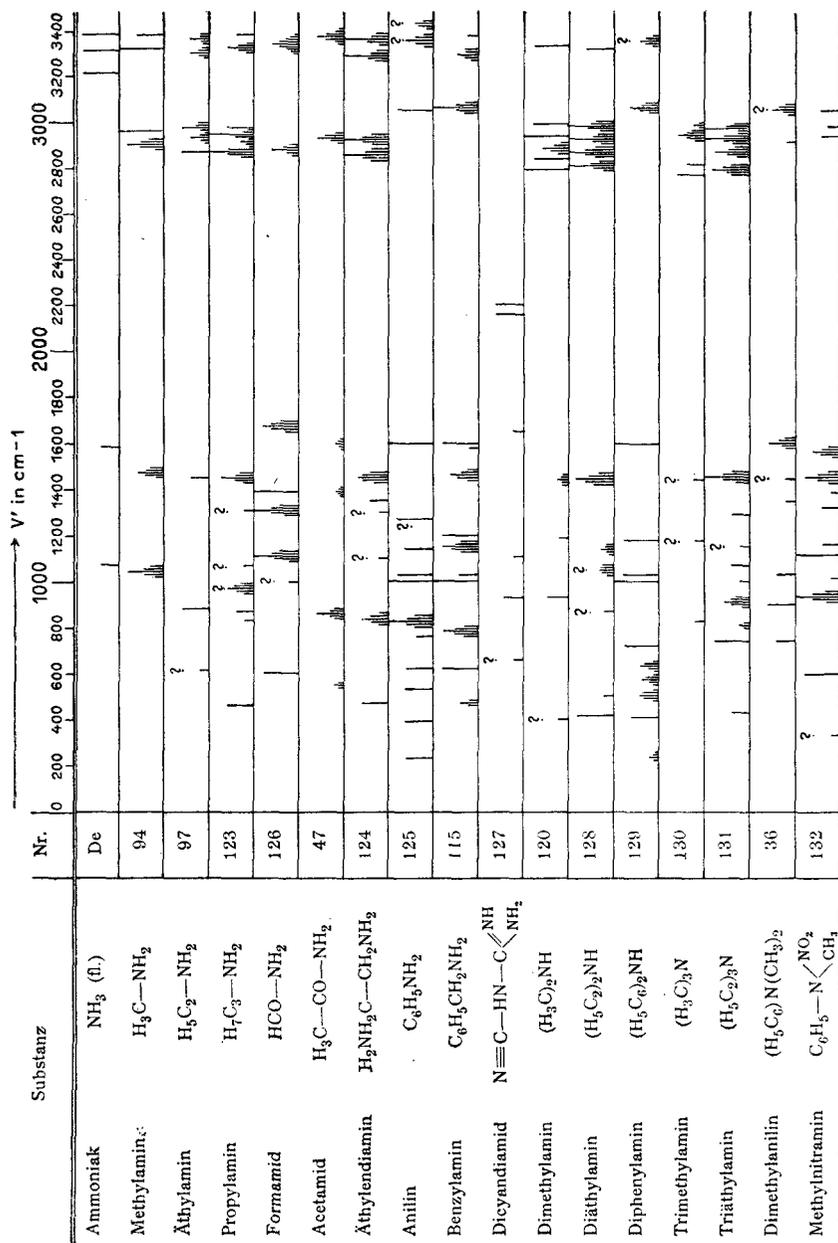


Fig. 1.

Strukturformel zu ändern sei und schlugen statt $N = C = S$ eine Ringbildung $N \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown S \end{array}$ vor. Die absolute Höhe und die Aufspaltung der $N \equiv C$ -Frequenz scheint auch bei Dizyandiamid darauf hinzuweisen, daß eine Ringbildung vorliegt, doch soll eine eingehendere Diskussion des Sachverhaltes einer Spezialuntersuchung vorbehalten bleiben, deren Ergebnisse der eine von uns (A. DADIEU) demnächst veröffentlichen wird.

In Fig. 1 sind endlich die bisherigen Beobachtungen an Aminen graphisch zusammengestellt. Die Numerierung verweist auf die fortlaufende Reihe der Tabellen unserer Publikationen; zu den von uns ausgemessenen Substanzen wurde noch die Beobachtung DAURES⁵ an verflüssigtem Ammoniak hinzugenommen. Die Anordnung der Substanzen ist so getroffen, daß die Zahl der durch Wasserstoffatome besetzten Valenzstellen des Stickstoffes in der Tabelle von oben nach unten abnimmt. Dementsprechend ist bei den untersten Substanzen der zur N-H-Schwingung gehörige Frequenzbereich zwischen 3300 und 3400 unbesetzt; er enthält nur eine Linie bei den Diaminen, gewöhnlich zwei Linien bei den Monoaminen und er enthält drei Linien beim Ammoniak.

Der Zweck dieser Zusammenstellung war ursprünglich die Auffindung der dritten zum schwingenden Punktsystem $—NH_2$ gehörigen Frequenz. Ebenso wie in der Methylengruppe CH_2 sollten drei Eigenschwingungen vorhanden sein, zwei mit hohen Werten, eine mit merklich tieferer Frequenz; im Methylenchlorid $Cl-CH_2-Cl$ z. B. glaubten wir (vgl. Mitteilung IX), die zu CH_2 gehörigen Frequenzen mit den Linien bei 3045, 2985, 1413 identifizieren zu dürfen und stützten uns dabei vorwiegend auf das überaus häufige und recht frequenzkonstante Auftreten der Linie bei 1440 in fast allen die CH_2 -Gruppe enthaltenden Molekülen. Eine analoge tiefe Frequenz konstanter Lage ist jedoch, wie Fig. 1 zeigt, für die NH_2 -Gruppe nicht anzugeben, obwohl die Lage der beiden hohen Frequenzen um 3350 sich nur recht wenig verändert. Eine mögliche Erklärung ist vielleicht darin zu finden, daß für den Fall, als die Kraft f' zwischen den H-Atomen sehr klein ist gegen die rücktreibende Kraft f zwischen N und H eine Veränderung des Valenzwinkels für die Lage der hohen Frequenzen nur sehr wenig, für die Lage der tiefen Frequenzen aber

⁵ P. DAURE, Ann. de phys. (10) 12, 375, 1929.

viel ausgibt, so daß das Fehlen einer k o n s t a n t e n tiefen Frequenz auf kleine Veränderungen des Valenzwinkels geschoben werden könnte. Für die zweite Erklärungsmöglichkeit, daß die gesuchte Frequenz zu geringe Intensität hat, scheint uns kein triftiger, die Verhältnisse bei CH_2 und NH_2 unterscheidender Grund vorzuliegen.
