

Studien zum Ramaneffekt

XIV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Nitrokörper, Nitrate, Nitrite)

Von

A. DADIEU, F. JELE

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1931)

E i n l e i t u n g.

Wir berichten im folgenden über die Ramanspektren einer Anzahl von Körpern mit NO_2 - und NO -Gruppe. Die Zahlentabellen sowie die näheren Angaben über die Aufnahmebedingungen und die Substanzen, die zum größeren Teil im Handel nicht erhältlich waren und eigens hergestellt werden mußten, wurden in den Anhang verlegt; die Numerierung dieser Tabellen ist fortlaufend im Anschluß an unsere vorhergehenden, in diesen Berichten 1929 und 1930 erschienenen 13 Mitteilungen. Die zur Untersuchung herangezogenen Substanzen waren ($\text{Ar} = \text{Aryl}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{Me} = \text{Metall}$):

$\text{Ar} \cdot \text{NO}_2$	$\text{R} \cdot \text{NO}_2$	$\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2^*$
Phenylnitromethan	Nitroäthan	Salpetersäure
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Nitrotoluol	<i>n</i> -Nitropropan	Methylnitrat
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Nitrobenzoesäure	<i>n</i> -Nitrobutan	Äthylnitrat
<i>m</i> -, <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	<i>n</i> -Nitropentan	<i>n</i> -Propylnitrat
		<i>n</i> -Butylnitrat
	$\text{Me} \cdot \text{NO}_2$	
	Na NO_2	
	KNO_2	
	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	
	$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	
$\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$		
Methylnitrit		
Äthylnitrit		
<i>n</i> -Propylnitrit		
<i>n</i> -Butylnitrit		
Isoamylnitrit		

Hinzuzuziehen zu den hier untersuchten Substanzen sind die teils von uns, teils von anderen Autoren gewonnenen Ramanspektren an Nitromethan (vgl. Mitteilung VII, Tabelle 95, und die zugehörige Vergleichstabelle), Nitrobenzol (vgl. Mitteilung II, Ta-

belle 25, GANESAN-VENKATESWARAN¹, FUJIOKA², REYNOLDS-WILLIAMS³), Chlor- und Bromnitrobenzol (SCISLOWSKI⁴) sowie die ausgedehnten Untersuchungen an Salpetersäure und deren Salzen. Schließlich müßten zur Vervollständigung die Aciformen $R.CH = NO.OH$ der Nitrokörper bearbeitet werden; diesbezügliche Versuche, über die getrennt berichtet werden soll, sind hier im Gange.

Von den in den Tabellen 184 bis 207 behandelten Substanzen sind unseres Wissens von anderer Seite nur Salpetersäure, Natriumnitrit und die drei stellungsisomeren Nitrotoluole untersucht worden. CARRELLI-PRINGSHEIM-ROSEN⁵ fanden in $NaNO_2$ -Lösung die Frequenzen $\Delta\nu = 696, 785, 1303$; BÄR⁶ fand in krystallinischem $NaNO_2$: $\Delta\nu = 1333$. Unsere Werte sind in allen vier gemessenen Nitriten innerhalb der Versuchsgenauigkeit als gleich anzusehen, u. zw. laut Tabelle 206: $\Delta\nu = 590$ (3 s. b.),⁴ 660 (2b), 712 (2), 816 (3b), 1220 (1), 1330 (5b). Die Unterschiede in den Angaben sind also (abgesehen von der höchsten Frequenz) beträchtlich.

Die für konzentrierte Salpetersäure bisher gefundenen Werte sind in der folgenden Vergleichstabelle zusammengestellt. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt weiter unten.

Vergleichstabelle zu Salpetersäure HNO_3 .

Autor	Lit.	%	$\Delta\nu$				
C. P. R.	5	60		642 (3)	697 (3)	961 (3)	1050 (6)
G. V.	1	65	462 (0)	638 (1)	690 (1)	951 (2)	1045 (5)
R a o	13	65		638	685	957	1046
K.	14			618	669	937	1034
W.	15			642	697	961	1048
S. M. A.	9				699		1050
D. J. K.		65	446 (1)	635 (3)	686 (4)	949 (4b.)	1038 (8)
C. R. R.	5	60		1307 (9)			
G. V.	1	65	1130 (0)	1305 (4)			
R a o	13	65	1110	1299			
K.	14			1293			
W.	15			1311			
S. M. A.	9						
D. J. K.		65		1302 (6 b.)	1444 (1/2 s. b.)	1625 (1/2)	1668 (1)

¹ A. S. GANESAN, S. VENKATESWARAN, Ind. Journ. of Physik. 4, 1929, S. 196.

² J. FUJIOKA, Sc. Jap. Inst. Physik Chem. Res. Tokyo 11, 1929, S. 205.

³ N. B. REYNOLDS, J. W. WILLIAMS, Journ. Frankl. Inst. 210, 1930, S. 41.

⁴ SZ. SCISLOWSKI, C. R. Soc. Pol. de phys. 5, 1931, S. 267.

⁵ A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM, B. ROSEN, Ztschr. Physik 51, 1928, S. 511.

⁶ R. BÄR, Nature 124, 1929, S. 692.

Die Nitrotoluole wurden von GANESAN-VENKATESWARAN¹, REYNOLDS-WILLIAMS³ und MLODZIANOWSKA⁷ bearbeitet; die folgende Vergleichstabelle stellt unsere (DADIEU, JELE und KOHLRAUSCH) Ergebnisse denen der früheren Beobachter (GANESAN-VENKATESWARAN, REYNOLDS-WILLIAMS, MLODZIANOWSKA) gegenüber. GANESAN und VENKATESWARAN erhielten nur beim *o*-Produkt ein vollständiges Spektrum, beim *m*- und *p*-Produkt nur die Linien mit $\Delta\nu = 1326$, bzw. $\Delta\nu = 1335$ und 1590 cm^{-1} . REYNOLDS und WILLIAMS geben ihre Resultate nur in graphischer Darstellung, so daß über

Vergleichstabelle für Nitrotoluol.

<i>o</i> -Nitrotoluol				<i>m</i> -Nitrotoluol			<i>p</i> -Nitrotoluol		
G., V.	R., W.	Ml.	D., J., K.	R., W.	Ml.	D., J., K.	R., W.	Ml.	D., J., K.
—	—	159 (2)	150 (6)	—	162 (1)	174 (4)	210	—	(226) (1/2)
—	220	232 (2)	237 (4)	210	230 (2)	225 (4)	290	—	—
—	—	—	(293) (3b.)	290	—	—	360	—	(362) (3)
—	—	—	(389) (3b.)	360	363 (5)	354 (3)	420	—	—
—	475	—	(476) (2)	420	404 (1)	396 (1/2)	500	—	(537) (1)
—	545	562 (2)	(546) (4)	500	511 (3)	506 (4)	600	—	590 (1/2)
—	—	—	(571) (4)	600	—	—	—	633 (2)	638 (3)
—	685	680 (1)	659 (1/2)	670	679 (1)	673 (3)	670	683 (1)	—
—	725	744 (1)	746 (0)	730	—	—	730	—	—
(789) (1)	785	794 (5)	794 (5)	790	794 (5)	798 (6)	790	811 (1)	785 (1/2)
—	855	860 (4)	(854) (1)	860	—	—	860	860 (4)	860 (4)
—	—	*1002 (1)	—	—	*912 (1)	—	1000	—	—
(1041) (2)	1025	1052 (5)	1049 (5)	1000	1002 (4)	998 (6)	1090	1103 (6)	1108 (3)
—	—	1088 (3)	1080 (2)	1090	1103 (4)	1091 (5)	—	1181 (1)	(1172) (1/2)
—	—	1159 (3)	(1151) (2b.)	—	1165 (2)	(1156) (3)	1210	1202 (3)	(1208) (3)
1189 (1)	1190	1202 (4)	1200 (4)	1210	1219 (4)	1210 (6)	1290	*1288 (1)	—
—	1260	—	—	1290	*1289 (2)	—	1330	1331 (6)	1340 (20)
1338 (7)	1330	1333 (8)	1342 (10)	1330	1331 (7)	1343 (20)	1430	1421 (2)	(1416) (1/2)
—	—	1390 (2)	—	1430	—	—	1480	1505 (2)	(1493) (2)
—	—	1423 (1)	(1409) (1/2)	1480	1465 (2)	(1459) (2)	1520	1524 (2)	(1519) (1/2)
1474 (0)	1500	*1485 (1)	—	1520	1526 (4)	(1523) (4)	1580	1583 (5)	1594 (6)
—	1510	1524 (2)	(1519) (3)	1580	1583 (6)	1579 (6)	—	*1705 (6)	—
1581 (2)	1575	1583 (5)	1576 (5)	—	1624 (2)	(1618) (0)	2920	—	(2931) (1)
—	—	1624 (2)	(1605) (1)	—	*1745 (1)	—	3060	—	(3048) (2)
2953 (1)	2920	—	(2937) (1/2)	2920	—	(2925) (2)	—	—	(3080) (1/2)
—	—	—	—	—	—	(3043) (2)	—	—	—
3087 (1)	—	—	(3047) (2)	3060	—	(3073) (2)	—	—	—

⁷ H. MLODZIANOWSKA, Ztschr. Physik 65, 1930, S. 124.

den Zuordnungsvorgang nichts zu entnehmen ist; die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte sind, so gut dies möglich ist, aus der Zeichnung abgelesen. Die Übereinstimmung ist keine vollkommene; in einigen Fällen, z. B. bei den mit Stern bezeichneten Angaben von MŁODZIANOWSKA, läßt sich die Unstimmigkeit auf eine (unserer Meinung nach) fehlerhafte Zuordnung zurückführen. In anderen Fällen aber (mit Ring bezeichnet) fehlen die der Zuordnung zugrunde liegenden Streulinien in unseren Aufnahmen, die aber — soweit sich dies einigermaßen beurteilen läßt — eher besser durch-exponiert zu sein scheinen als bei MŁODZIANOWSKA; besonders auffällig in dieser Hinsicht ist das Fehlen der von MŁODZIANOWSKA mit der Intensität 6 eingeschätzten Linie 21240 = Hg—1705 in *p*-Nitrotoluol.

Diskussion der Ergebnisse.

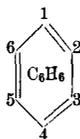
In den Fig. 1 und 2 sind die für die folgende Diskussion benötigten Ramanspektren graphisch dargestellt; in Abweichung von unserer früheren Darstellungsweise ist erstens zur Raumersparnis das in den Spektren unbesetzte Frequenzgebiet von 1800 bis 2800 cm^{-1} weggelassen. Zweitens wurden Intensitäten, die merklich größer als 5 (10 mm Linienhöhe in der Zeichnung) eingeschätzt wurden, durch Verstärken der *ganzen* Linie angedeutet, während eine Verstärkung nur des *Linienfußes* Unschärfe und Breite der Streulinie anzeigen soll. Fig. 1 vereinigt die Spektren der bisher bekannten aromatischen, Fig. 2 die der aliphatischen Körper mit NO_2 - oder NO -Gruppe. Zur Ergänzung sind noch die Spektren von $\text{Me}.\text{NO}_2$, HNO_3 und des NO_3 -Ions, wie es an einer größeren Zahl von Salzen in Lösung gemessen wurde (vgl. z. B. RAMASWAMY⁸), beigelegt; die gestrichelte Linie in Spektrum Nr. 34 von Fig. 2 gibt die ungefähre Lage der vierten zur NO_3 -Gruppe gehörigen Frequenz an, die wohl in ultraroter Absorption, aber nicht im Ramanspektrum beobachtet wurde (vgl. SCHAEFER, MATOSSI, ADERHOLD⁹).

Anläßlich der in Fig. 1 zusammengestellten Spektren zweifach substituierter Benzole sei wieder auf die merkwürdige Abhängigkeit der für den Kern charakteristischen Frequenz $\Delta\nu = 1000$ von der Stellung der Substituenten aufmerksam gemacht. Sie ist unverändert und kräftig in den Metaderivaten; sie fehlt, bzw. sie ist nach

⁸ C. RAMASWAMY, Ind. Journ. of Phys. 5, 1930, S. 193.

⁹ CL. SCHAEFER, F. MATOSSI, H. ADERHOLD, Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 581; Ztschr. Physik 65, 1930, S. 289.

ungefähr 1040 verschoben in den Orthoderivaten und sie fehlt vollkommen in den Paraderivaten. Dieses Verschwinden der Linie bei symmetrischer Substitution ist bezeichnend für die Schwingungsform, um die es sich dabei handeln muß. BHAGAVANTAM¹⁰ hat darauf verwiesen, daß diese in Benzol selbst und in den Monoderivaten so kräftig vertretene Streulinie im ultraroten Absorptionsspektrum fehlt, daß diese Schwingung also offenbar optisch inaktiv, demnach räumlich symmetrisch ist; nicht nur der Massenschwerpunkt, sondern auch die relative Entfernung der „elektrischen Schwerpunkte“ aller positiven und negativen Ladungen bleibt bei der Schwingung unverändert. Eine solche Schwingung wird offenbar nicht gestört, wenn nur eines der sechs C-Atome belastet (Monosubstitution) oder gar festgehalten wird; an dieser Stelle wird sich einer der Schwingungsknoten ausbilden. Wenn die Belastung des C-Atoms Nr. 3 (Metastellung bei Bisubstitution) die Schwingung ebenfalls ungehin-



dert bestehen läßt, so bedeutet dies, daß sich auch an der Stelle 3 und aus Symmetriegründen daher auch an der Stelle 5 ein Knoten ausgebildet haben muß. Dann müssen aber die Stellen 2, 4, 6, Stellen größter Elongation, Schwingungsbäuche sein, deren Belastung die Schwingung unterbindet. Daher verschwindet $\Delta\nu = 1000$ für Bisubstitution in Parastellung, daher bleibt $\Delta\nu = 1000$ bestehen bei dreifacher Substitution in 1-, 3-, 5-Stellung (Beispiel Mesitylen, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM¹¹). Unklar bleibt dann nur das Verhalten bei Bisubstitution in Orthostellung; aber vielleicht gehört die Frequenz $\Delta\nu = 1040$ zu einer ganz anderen Schwingungsform, z. B. einer solchen, bei der 1, 2, 4, 5 festgehalten werden können und nur 3 und 6 schwingen.

Zum eigentlichen Thema dieser Arbeit, dem Verhalten der NO_2 - und NO -Gruppen im Ramanspektrum, übergehend, lassen sich folgende Feststellungen machen: Die Einführung der Nitrogruppe in Benzol bewirkt (vgl. Nr. 1 und 2) das Auftreten mehrerer neuer Linien, von denen die Frequenzen $\Delta\nu = 1340$ und 1520 dadurch ausgezeichnet sind, daß sie in nahezu allen analogen Benzolderi-

¹⁰ S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. of. Phys. 5, 1930, S. 615.

¹¹ S. VENKATESWARAN, S. BHAGAVANTAM, Proc. Roy. Soc. Lond. 128, 1930, S. 252.

vaten wieder vorkommen. Die stärkere Linie 1340 fehlt nur in Nr. 15 und 17, doch sind die Aufnahmen Nr. 12 bis 17 sicher unvollständig. Die zweite Linie 1520 scheint bei Parasubstitution merklich geschwächt zu sein, bzw. zu fehlen.

In den aliphatischen Nitrokörpern Nr. 18 bis 22 wird man etwas höhere Werte zu erwarten haben, denn wie Beispiel Nr. 3 im Vergleich zu Nr. 2 zeigt, werden die Frequenzen höher, wenn NO_2 durch eine Methylengruppe vom Kern getrennt wird. In der Tat sind die Mittelwerte aus Nr. 18 bis 22: $\Delta\nu = 1380$ (8) und 1560 (5), wobei die geklammerten Ziffern das ungefähre Intensitätsverhältnis angeben. Die Frequenzen liegen links und rechts von der zur CH_2 -Gruppe gehörigen Linie mit $\Delta\nu = 1440$; 1380 ist im Methyl- und Äthylderivat merkwürdigerweise doppelt, wenn die Nachbarlinie zur NO_2 -Gruppe gehört. Auffallend sind ferner in den Spektren dieser Körperklasse die regelmäßigen Linien bei 900, 600, 480 cm^{-1} ; ob diese Linien etwas mit der NO_2 -Gruppe zu tun haben — bei der dreiatomigen NO_2 -Gruppe sind zwei hohe Frequenzen zu erwarten und eine tiefe —, läßt sich deshalb nicht bestimmt angeben, weil bei den aromatischen Körpern keine analog beständigen Linien aufzeigbar sind.

Geht man weiter zu den organischen Nitraten Nr. 23 bis 26, so sieht man sofort, daß auch diese links und rechts neben $\Delta\nu = 1440$ je eine kräftige Linie aufweisen, und zwar mit (im Mittel) $\Delta\nu = 1274$ (8) und $\Delta\nu = 1627$ (4). Ferner kräftige und konstante Linien bei $\Delta\nu = 860$ und 580 ; die Linie mit $\Delta\nu = 480$ fehlt hier.

Zum Unterschiede von den Nitraten besitzen die Nitrite Nr. 27 bis 31 im allgemeinen nur eine kräftige hohe Frequenz, im Mittel bei 1635; die Linien bei 880 und 480 fehlen, dagegen ist die Linie bei 600 wieder durch Intensität und Konstanz ausgezeichnet. Eigentümlich ist das Verhalten des Methylderivats, in dem sowohl die Linie bei 600 als bei 1600 verdoppelt ist. Auch im Butyl- und Isoamylnitrit (Tab. 204 und 205) könnte man die Linien $\nu'_1 = 21350$ und 21345 als von Hg-e erregt auffassen und erhielte $\Delta\nu = 1588$, bzw. $\Delta\nu = 1593$; jedoch liegen in diesen beiden Fällen die Intensitätsverhältnisse nicht so, daß ein Zwang zu solcher Zuordnung besteht, während im Methylnitrit eine andere Zuordnung als die angegebene kaum möglich erscheint. Eine Erklärung für das Zustandekommen der hohen Doppelfrequenz gerade nur im Methylderivat können wir nicht geben; chemische Verunreinigung, Umlagerung oder dergleichen halten wir für ausgeschlossen.

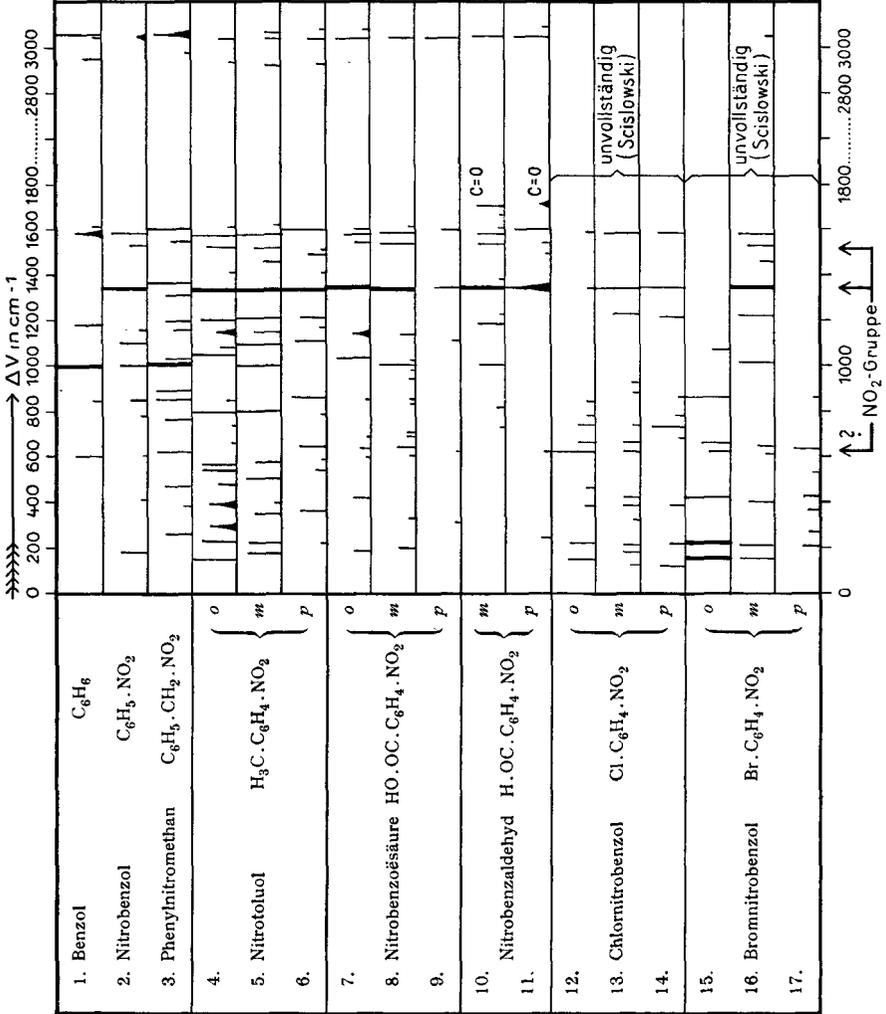


Fig. 1.

Benzol und aromatische Nitrokörper.

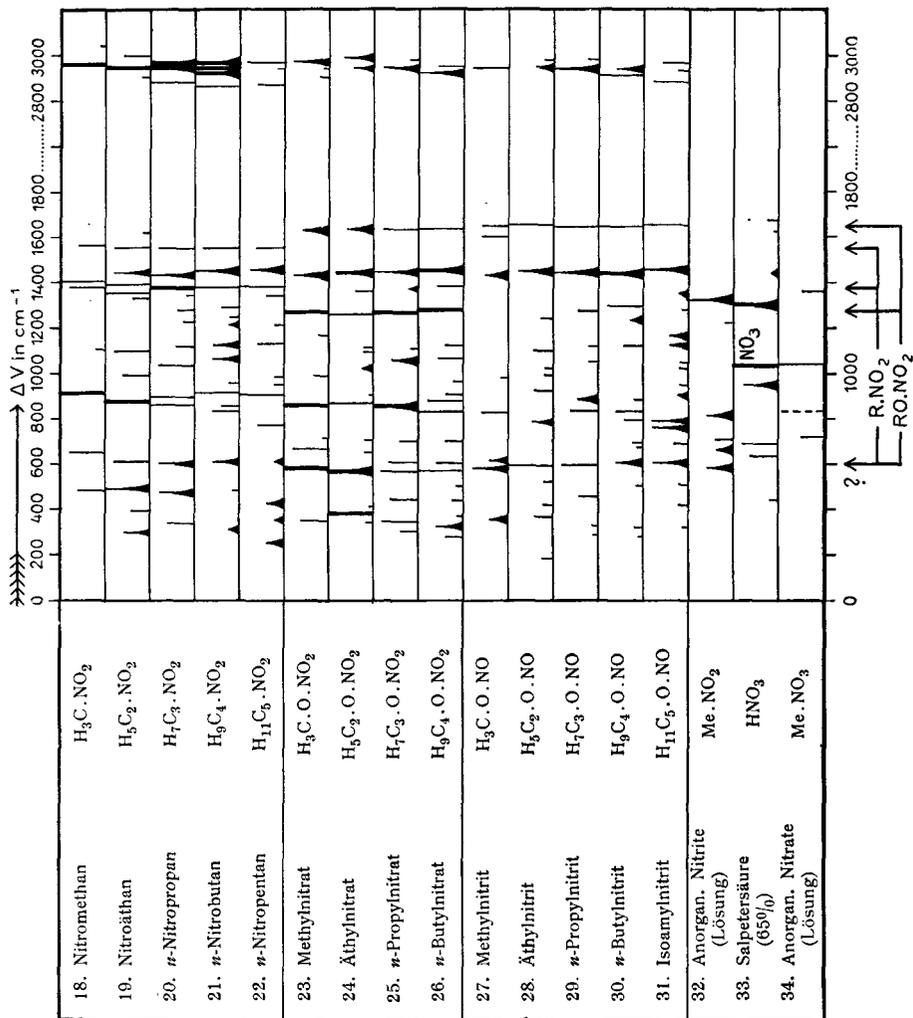


Fig. 2.

Aliphatische Nitrokörper, Nitrate, Nitrite, Salpetersäure.

Sieht man von dieser Unsicherheit ab, so ist in betreff der höheren Frequenzen der folgende Befund bezüglich der zur NO_2 -, bzw. NO -Gruppe gehörigen inneren Schwingungen wohl gesichert:

In Ar. NO_2 $\omega_2 = 1340$, $\omega_1 = 1520$ (Intens. Verh. 10:4 in *o*-, 10:4 in *m*-,
10:2 in *p*-Stellung);

in R. NO_2 $\omega_2 = 1380$, $\omega_1 = 1560$ (Intens. Verh. 8:5);

in R. O. NO_2 $\omega_2 = 1274$, $\omega_1 = 1627$ (Intens. Verh. 8:4);

in R. O. NO $\omega = 1640$.

Dieses Ergebnis läßt sich mit der üblichen, in der obigen Formulierung ausgedrückten Anschauung über die chemische Struktur der Substanzen gut vereinbaren, wie die folgenden Überlegungen zeigen sollen.

Die NO_2 -Gruppe hat ein verhältnismäßig großes Dipolmoment (etwa $3 \cdot 8 \cdot 10^{-18}$), kann also kaum linearsymmetrisch gebaut sein. Für eine gewinkelte Form (gleichschenkeliges Dreieck) hat BJERRUM¹² die Theorie der Normalschwingungen ausgearbeitet, u. zw. sowohl für ein „Zentralkraftsystem“ als für ein „Valenzkraftsystem“. Bei ersterem wird angenommen, daß sowohl zwischen N und O als zwischen O und O Federkräfte f , bzw. f' herrschen, die jede Veränderung der Entfernungen $\overline{\text{NO}}$ und $\overline{\text{OO}}$ rückgängig zu machen suchen; beim Valenzkraftsystem dagegen wird angenommen, daß zwar zwischen N und O nicht aber zwischen O und O Federkräfte wirksam sind; dafür soll eine Spannung d existieren, die, senkrecht zur Valenzrichtung wirkend, einer Veränderung des Valenzwinkels α widerstrebt. Beide Modelle liefern für ein gewinkeltes Dreimassensystem drei Schwingungsmöglichkeiten mit den gleichen Schwingungsformen, deren Typus in Fig. 3 dargestellt ist; ω_1 ist eine unsymmetrische, ω_2 , ω_3 sind symmetrische Deformationen. Die zu ω_2 gehörige Schwingungsform verändert die Lage der elektrischen Schwerpunkte des Moleküls nur sehr wenig; die Schwingung ist fast „optisch inaktiv“, daher in Absorption schwach, in Kombinationsstreuung stark zu erwarten. ω_1 und ω_2 entsprechen hohen Frequenzen relativ gegen ω_3 . In Betreff der Aussagen über die Abhängigkeit der Frequenzhöhe von den Massen und der Kraft- und Raumkonfiguration kommt man mit dem Valenzkraftsystem sowohl als mit dem Zentralkraftsystem zu nahe den gleichen Ergebnissen in bezug auf ω_1 und ω_2 ; bezüglich ω_3 ist dies nicht mehr der Fall.

Speziell beim Valenzkraftsystem vereinfachen sich die von BJERRUM angegebenen und zur Ausrechnung recht unbequemen

¹² N. BJERRUM, Verh. d. D. phys. Ges. 16, 1914, S. 737.

Formeln ziemlich weitgehend für den Fall, als $\frac{m^2}{M(M+2m)}$ klein gegen eins ist. (Für NO_2 ist dieser Ausdruck gleich 0·4, so daß die

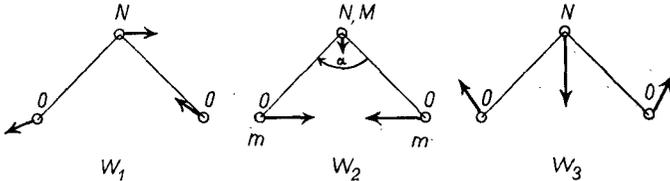


Fig. 3.

Schwingungsformen der NO_2 -Gruppe.

Näherung schon etwas fehlerhaft ist.) Und zwar ergibt sich :

$$\left. \begin{aligned} n_1^2 &= \frac{f}{m} \left(\frac{M+2m}{M} - \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) \\ n_2^2 &= \frac{f}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) \\ n_3^2 &= \frac{d}{m} \left(\frac{M+2m}{M} - \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{mit} \\ n^2 = \frac{4\pi^2 c^2}{L} \omega^2 = 5 \cdot 863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2, \end{array}$$

wobei die ω in cm^{-1} , die Massen in relativen Atomgewichtseinheiten, die Direktionskräfte f und d in Dyn/cm gemessen sind. Sind die ω , bzw. n gegeben und bestimmten Schwingungsformen zugeordnet, so berechnet man die Molekülkonstanten aus:

$$f = \frac{mM}{2(m+M)} (n_1^2 + n_2^2); \cos^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2m} \frac{n_2^2 (M+2m) - n_1^2 M}{n_1^2 + n_2^2}; d = f \frac{n_3^2}{n_1^2}.$$

Daraus folgt, daß bei der Zuordnung der beobachteten ω zu den Schwingungsformen eine Vertauschung von n_1 und n_2 nichts am Wert f ändert und an Stelle von α den Wert $\alpha' = 180 - \alpha$ liefert.

Da nach obigem die Schwingung ω_2 die intensivste Linie geben soll, wird man so zuordnen, wie dies weiter oben bei der Zusammenstellung der Zahlendaten schon vorgreifend durchgeführt wurde. Es ergibt sich:

$$\begin{array}{l} \text{für } \text{R. NO}_2 : \omega_1 = 1560, \omega_2 = 1380; f = 9 \cdot 48 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}; \alpha = 103^\circ \\ \text{,, } \text{R. O. NO}_2 : \omega_1 = 1627, \omega_2 = 1274; f = 9 \cdot 33 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}; \alpha = 116^\circ 40' \\ \text{,, } \text{R. O. NO} : \omega = 1640 \quad f = 11 \cdot 8 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm.} \end{array}$$

Diese Zahlen erscheinen durchaus plausibel: In RO.NO hat f für die Doppelbindung $\text{N} = \text{O}$ einen Wert, der in den Rahmen der sonstigen Erfahrungen paßt ($f = 9 \cdot 36$ für die $\text{C} = \text{C}$ -, $f = 11 \cdot 9$

für die $C=O$ -Doppelbindung); auch die f -Werte in $N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$, die erwartungsgemäß etwas kleiner sind, liegen noch innerhalb des Bereiches der Doppelbindung. Wird an NO_2 statt R ein R.O angehängt, so ändert sich f nur ganz wenig, dafür tritt eine Spreizung des Valenzwinkels von 103 auf 117° ein. Leider liegen unseres Wissens keine Dipolmomentmessungen für die organischen Nitrate vor, an denen man diese Aussagen kontrollieren könnte.

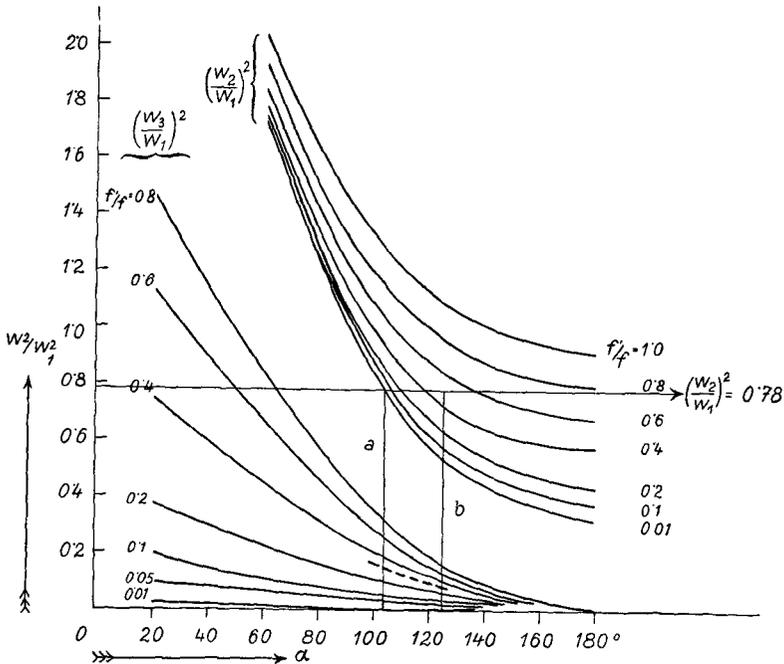


Fig. 4.

Frequenzverhältnisse im Zentralkraftsystem.

Rechnet man mit den Voraussetzungen für ein Zentralkraftsystem, so erhält man nach BJERRUM das folgende Formelsystem:

$$n_1^2 = \frac{f}{m} \left(\frac{M+2m}{M} - \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$n_2^2 n_3^2 = 2 \frac{f'}{m} \cdot \frac{f}{m} \frac{M+2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2}$$

$$n_2^2 + n_3^2 = 2 \frac{f'}{m} + \frac{f}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right)$$

Zur Anwendung auf das vorliegende Problem, bei dem nur ω_1 und ω_2 , nicht aber ω_3 bekannt sind, wurde $\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2$, bzw. $\left(\frac{\omega_3}{\omega_1}\right)^2$ als Funktion von $\frac{f'}{f}$ und α berechnet und in Fig. 4 graphisch dargestellt. Für das experimentell gefundene Verhältnis

$$\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 = \left(\frac{1380}{1560}\right)^2 = 0.78$$

(horizontale Gerade in Fig. 4) folgt: Beschränkt man die Möglichkeiten auf Werte $\frac{f'}{f} < 0.5$ — f' muß klein gegen f sein, wenn man nicht mit aller chemischen Erfahrung in Widerspruch geraten will — so ist nur der zwischen den Vertikalen a und b eingeschlossene Winkelbereich $102^\circ < \alpha < 124^\circ$ möglich; daher muß f zwischen 9.6 und $7.6 \cdot 10^5$ Dyn/cm liegen. Und für die dritte Frequenz folgt, daß $\frac{\omega_3}{\omega_1}$ kleiner als 0.15 , daher ω_3 kleiner als 600 cm^{-1} sein muß. Speziell für den durch die frühere Berechnung nach dem Valenzkraftsystem nahegelegten Wert $\alpha = 103^\circ$ folgt: $f = 9.5 \cdot 10^5$, $f' \simeq 0.01 f$, $\omega_3 \simeq 600$. Ob man aber die in R.NO₂ und R.O.NO₂ (Fig. 2) bei 600 cm^{-1} beobachtete Frequenz wirklich mit ω_3 identifizieren darf, ist fraglich; denn erstens ist sie für eine solche Deformationschwingung unerwartet stark, zweitens ist sie in den aromatischen Nitrokörpern (Fig. 1), wenn überhaupt vorhanden — auch der Benzolkern liefert eine Linie um 600 —, viel weniger lagenkonstant, und drittens ist diese Linie auch in den R.O.NO-Produkten vorhanden. Abgesehen von den unsicheren Folgerungen für ω_3 kommt man aber, wie schon früher erwähnt, bezüglich der Molekülkonstanten f und α zu wesentlich den gleichen Ergebnissen, ob man mit dem Valenzkraft- oder dem Zentralkraftsystem rechnet. Ergebnisse, die wohl als Bestätigung der Annahme über die Strukturen: Nitrokörper \sim R.NO₂, organisches Nitrat, bzw. salpetersaurer Ester \sim R.O.NO₂, organisches Nitrit, bzw. salpitriger Ester \sim R.O.NO, angesehen werden können.

Wir hatten gehofft, durch diese Versuche einen Beitrag zur Aufklärung des Salpetersäureproblems gewinnen zu können; doch sind unsere diesbezüglichen Ergebnisse noch als vorläufige zu werten und bedürfen der Ergänzung. Versuche von HANTZSCH, SCHAEFER, HALBAN (vgl. z. B. den Bericht von LEY in Handb. d. Phys., XXI, p. 78 ff.) haben gezeigt, daß sich die ultravioletten Absorptionskurven der wässrigen Salpetersäure mit abnehmender Konzentration immer mehr dem Absorptionstypus der anorganischen Nitrate Me.NO₃,

mit zunehmender Konzentration dem Typus der organischen Nitrate $\text{RO}\cdot\text{NO}_2$ nähern. HANTZSCH schließt aus derartigen Versuchen, daß auch die reine Salpetersäure ein Gemisch aus zwei Molekülarten sei und aus einer esterähnlichen Pseudosäure $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$ und aus einem salzähnlichen Molekül $\text{H}\cdot\text{NO}_3$ [bzw. aus einer Nitroniumverbindung $(\text{NO}_3)_2\cdot\text{N}(\text{OH})_3$] bestünde.

In der Tat stimmen die zwei stärksten Linien des Ramanpektrums von 65 prozentiger Salpetersäure (vgl. Nr. 32, 33, 34 der Fig. 2) überein einerseits mit der stärksten Linie (1050) der anorganischen Nitrate (NO_3 -Ion), andererseits mit der stärksten Linie (1320) der anorganischen Nitrite (NO_2 -Ion); es ist, worauf wir schon vor längerer Zeit (Mitteilung II) verwiesen hatten, naheliegend, hierin eine Bestätigung der HANTZSCH'SCHEN Annahme von der Existenz zweier Molekülsorten mindestens in 65 prozentiger Säure zu erblicken. Ferner haben eingehende Versuche von RAO¹³, KINSEY¹⁴ und WOODWARD¹⁵ gezeigt, daß von den stärkeren Linien der Salpetersäure:

$$a = 635 (3), b = 686 (4), c = 949 (4 b), d = 1038 (8), e = 1302 (6 b)$$

die Frequenzen a , b , c , e bei fortschreitender Verdünnung schnell an Intensität abnehmen und daher zum undissoziierten HNO_3 -Molekül gehören müssen; während $d = 1038$ dem NO_3 -Ion zuzuordnen ist, da die Intensität dieser Linie, ausgehend von 65% Konzentration, bei Verdünnung erst zunimmt und dann ebenfalls abnimmt, entsprechend dem Gange der durch Dissoziation und Verdünnung bestimmten Ionenkonzentration.

Daß das HNO_3 -Spektrum nach Entfernung der als zum NO_3 -Ion gehörig erkannten Linie $d = 1038$ dem Spektrum eines Moleküls von der Pseudosäureform $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$ entspricht, soll nun durch die folgende Parallele wahrscheinlich gemacht werden: $(\text{HO})\cdot(\text{NO}_2)$ ist ebenso aus zwei Gruppen aufgebaut wie $(\text{H}_3\text{C})\cdot(\text{NO}_2)$, muß also dessen Spektraltypus haben, wenn folgende Unterschiede berücksichtigt werden: es müssen die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe (um 3000 und 1400) weggelassen werden und es müssen die inneren Schwingungen der NO_2 -Gruppe auf jene Werte geändert

¹³ R. RAO, Nature 124, 1929, S. 762; Proc. Roy. Soc. London 127, 1930, S. 279, 130, 1931, S. 489; Proc. Amsterdam 33, 1930, S. 632.

¹⁴ E. L. KINSEY, Physical Rev. 35, 1930, S. 284.

¹⁵ L. A. WOODWARD, Nature, 126, 1930, S. 58; Physikal. Ztschr. 32, 1931, S. 212.

werden, die sie besitzen, wenn NO_2 , wie in den organischen Nitraten, an O gebunden ist. Die zu vergleichenden Zahlen wären dann:

$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$ -Spektrum:

$\Delta\nu = 485$ (3), 655 (4), 920 (10), 1105 (1), 1280 (10), 1625 (3)

OH \cdot NO_2 -Spektrum:

$\Delta\nu = 454$ (1), 635 (3), 686 (4), 949 (4 b), 1120 (1), 1302 (6 b), 1625 ($1/2$), 1668 (1).

Diese deutliche Ähnlichkeit der Spektraltypen spricht sehr für die Ähnlichkeit der Molekültypen, also für die Pseudosäurenform $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$.

Unklar bleibt nur noch: Erstens die Aufspaltung der Linie um 650, zweitens die Aufspaltung der Linie um 1640, drittens die Linie um 1440. Bezüglich dieser neuen Linien sei hinzugefügt: 1625 und 1668 liegen an jener Stelle des Streuspektrums, wo sich bei ungefiltertem Erregerlicht die von $\text{Hg}-k$ erregte H_2O -Bande ausbildet; sie dürfen daher überhaupt nur, so wie hier, bei gefilterter Erregung und Überexposition wahrnehmbar sein und haben zum Unterschied von der H_2O -Bande deutlich linienhafte Struktur. Viel weniger gut definiert ist die sehr breite, diffuse, schwache, wie eine Doppelbande aussehende Linie bei 1440. Unklar bleibt endlich, daß die inneren Schwingungen der NO_2 -Gruppe im Ester $\text{RO} \cdot \text{NO}_2$ an derselben Stelle liegen wie in der Säure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$, während nach den sonstigen bisherigen Erfahrungen im letzteren Falle meist eine deutliche Erniedrigung eintritt.

Es ergäbe sich somit die folgende Zuordnung: Im HNO_3 -Spektrum entspricht $d = 1038$ der optisch weniger aktiven inneren Schwingung der NO_3 -Gruppe des Ions. $e = 1302$ und 1625 , 1668 entsprechen den inneren Schwingungen ω_3 und ω_1 der NO_2 -Gruppe in der Pseudosäure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$. $c = 949$ entspricht der äußeren Schwingung $(\text{OH}) \longleftrightarrow (\text{NO}_2)$: und vielleicht entspricht eine der Frequenzen a oder b der inneren Schwingung ω_3 .

Wie die Verhältnisse in reiner Säure liegen, läßt sich aus den bisherigen Ramanaufnahmen nicht extrapolieren; dazu sind Aufnahmen an noch höheren Konzentrationen durchzuführen. Wir hoffen, die noch bestehenden Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit stärker konzentrierter Säure auftreten, überwinden und bald über diesbezügliche Ergebnisse berichten zu können.

Viel schwerer verständlich ist das an den anorganischen Nitriten erhaltene Resultat. Erstens weiß man nicht, ob NO_2 überhaupt noch

gewinkelt ist. Wenn ja, wird vermutlich die starke Linie bei 1320 wieder mit ω_2 zu identifizieren sein, während ω_1 zu schwach ist, um bemerkt zu werden. Überdies ist aber nur mehr eine Linie, etwa die bei 600 noch als ω_3 erklärbar; das Vorhandensein der übrigen Linien führt zwangsläufig auf die Annahme noch anderer Molekülformen (hydratisierte Ionen?), ohne daß Näheres über sie angegeben werden kann.

Wir benützen gern die Gelegenheit, um der Firma Schering-Kahlbaum (Berlin) für ihr großes Entgegenkommen bei der Bereitstellung vieler Substanzen unseren besten Dank auszusprechen.

A n h a n g.

In der auf die Tabellen 184 bis 207 bezüglichen Legende sind folgende Abkürzungen verwendet: Tab = Nummer der zugehörigen Tabelle; Herk = Herkunft; V = Vorbehandlung des Präparates vor der Aufnahme; Pl.-Nr. = Plattennummer, F = Filter (Chinosolfilter, zur Entfernung des violetten Spektralteiles; nur die Hg-Linien g , f , e , c , wirken erregend); ϑ , Sp , t = Celsiustemperatur, Spaltbreite (in Millimetern), Expositionsdauer in Stunden bei der Aufnahme; U , Str.-Sp. = Beschaffenheit von kontinuierlichem Untergrund und allgemeiner Charakter des Streuspektrums; n = Zahl der Streulinien auf der Platte, daneben in Klammer die Zahl der nicht zugeordneten Linien.

Nitroäthan $H_5C_2 \cdot NO_2$ (Tab 184). Herk: hergestellt aus $C_2H_5J + AgNO_2$; Pl.-Nr. 361: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0 \cdot 07$, $t = 9$; U = mittel. Pl.-Nr. 362: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0 \cdot 07$, $t = 8$, U = stark, $n = 42$ (1) (Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben, sind in den Tabellen mit einem Stern bezeichnet).

n-Nitropropan $H_7C_3 \cdot NO_2$ (Tab 185). Herk: Herstellung aus $C_3H_7J + AgNO_2$, hierauf dreimal fraktioniert. Pl.-Nr. 382: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0 \cdot 08$, $t = 12$, U = mittel; Pl.-Nr. 383: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0 \cdot 08$, $t = 8$, U = stark, $n = 38$ (1). Die Linie $\nu_1 = 21823$, die bei Filterung nicht verschwindet, sondern nur merklich schwächer wird, muß doppelten Ursprung haben (daher doppelte Zuordnung).

n-Nitrobutan $H_9C_4 \cdot NO_2$ (Tab 186). Herk: Herstellung nach ZÜBLIN (Ber. 10, 2083) aus $C_4H_9J + AgNO_2$; hierauf dreimal fraktioniert, zweimal gewöhnlich destilliert; $Kp = 148$ bis 149° . Pl.-Nr. 375: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0 \cdot 08$, $t = 10$, U = stark, Str.-Sp. = schwach. Pl.-Nr. 376: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0 \cdot 06$, $t = 14$, U = schwach,

Str.-Sp. = mittel. Pl.-Nr. 376: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot08$, $t = 10$, $U =$ stark, Str.-Sp. = mittel. Pl.-Nr. 385: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot06$, $t = 6$, $U =$ mittel, Str.-Sp. = stark, $n = 43$ (2).

n-Nitropentan $H_{11}C_5\cdot NO_2$ (Tab 187). Herk: Kahlbaum. $V =$ zweimalige Vakuumdestillation; schwach gelbliche Farbe. Pl.-Nr. 338: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot06$, $t = 7$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach. Wegen Verfärbung neuerliche Destillation, hierauf Pl.-Nr. 340: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot06$, $t = 6\frac{1}{2}$, ohne daß weitere Verfärbung eintrat; $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach, $n = 28$ (2).

Phenylnitromethan $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NO_2$ (Tab 188). Herk: Herstellung nach GATTERMANN (21 A., S. 240). $V =$ zweimalige fraktionierte Destillation im Vakuum, zweimalige gewöhnliche Destillation. Schwach gelbliche Färbung. Pl.-Nr. 388: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot06$, $t = 9$, $U =$ fehlt, Str.-Sp. = stark, $n = 30$ (4).

o-, m-, p-Nitrotoluol $H_3C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ Vakuumdestillation. Alle drei Substanzen sind gelblichgrün und absorbieren den violetten und blauvioletten Spektralteil.

Ortho: Tab 189, Pl.-Nr. 354: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot06$, $t = 9$, $U =$ mittel, Str.-Sp. = stark; Pl.-Nr. 355: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot06$, $t = 8$, $U =$ mittel, Str.-Sp. = sehr stark, $n = 31$ (0).

Meta: Tab 190, Pl.-Nr. 357: ohne F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot06$, $t = 11$, $U =$ stark, Str.-Sp. = sehr stark, $n = 34$ (1).

Para: Tab 191, Pl.-Nr. 360: ohne F , $\vartheta = 70^\circ$, $Sp = 0\cdot07$, $t = 10$, $U =$ stark, Str.-Sp. = stark, $n = 27$ (1).

o-, m-, p-Nitrobenzoesäure $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ zwei bis dreimal aus Azeton umkristallisiert und mit Kohle gebleicht. Aufnahmen in Azetonlösung; die in den Tab 192 bis 194 mit A bezeichneten Linien gehören zu Azeton.

Ortho: Tab 192. 2 g in 6 g Azeton. Pl.-Nr. 411, F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot07$, $t = 8$, leichte Braunfärbung, $U =$ mittel, Str.-Sp. = mittel, $n = 26$ (0).

Meta: Tab 193. 2 g in 5 g Azeton. Pl.-Nr. 413: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot07$, $t = 8$, $U =$ mittel, Str.-Sp. = mittel, $n = 30$ (0).

Para: Tab 194. 1 g in 20 g Azeton. Pl.-Nr. 414: F , $\vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot07$, $t = 20$, $U =$ mittel, Str.-Sp. = schwach, $n = 21$ (0).

m-, p-Benzaldehyd $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ zweimal aus Alkohol umkristallisiert und mit Kohle gebleicht. Aufnahmen in Alkohollösung; die in den Tab 195 und 196 mit A bezeichneten Linien gehören zu Alkohol.

Meta: Tab 195. 3 g in 5 g Alkohol. Pl.-Nr. 417: $F, \vartheta = 60^\circ$, $Sp = 0\cdot07$, $t = 12$; im blauen Teil unterexponiert, $U =$ mittel, Str.-Sp. = schwach.

Para: Tab 196. $2\frac{1}{2}$ g in 12 g Alkohol. Pl.-Nr. 416: $F, \vartheta = 60^\circ$, $Sp = 0\cdot07$, $t = 12$: im blauen Teil wegen gelber Farbe der Lösung unterexponiert. $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach.

Methylnitrat $\text{H}_3\text{C.O.NO}_2$. Tab 197. Herk: Hergestellt nach [Bl. (3), 13, 1044] durch Eintragen von Methylalkohol in das Nitrieremisch; zweimal mit H_2O gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, zweimal fraktioniert. Kp (736) = $63\cdot5$ bis 64° . Pl.-Nr. 434: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot08$, $t = 12$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach, $n = 22$ (1).

Athylnitrat $\text{H}_3\text{C}_2.\text{O.NO}_2$. Tab 198. Herk: Kahlbaum. $V =$ einmalige Destillation. Pl.-Nr. 400: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot07$, $t = 11$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 27$ (1).

n-Propylnitrat $\text{H}_7\text{C}_3.\text{O.NO}_2$. Tab 199. Herk: Hergestellt nach WALLACH: (B., 41, 421); mehrmals mit H_2O gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und fraktioniert. Kp (733) = 109 bis 110° . Pl.-Nr. 438: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot08$, $t = 12$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 24$ (1).

n-Butylnitrat $\text{H}_9\text{C}_4.\text{O.NO}_2$. Tab 200. Herk: Hergestellt analog dem Propylnitrat; dem Waschwasser wurde CaCl_2 zugesetzt, um die Abscheidung des Butylnitrates zu erleichtern. Trocknung über CaCl_2 und Fraktionierung. Kp (80) = 69° . Pl.-Nr. 443: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot08$, $t = 14$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 21$ (0).

Methylnitrit $\text{H}_3\text{C.O.NO}$. Tab 201. Herk: Hergestellt aus Methylalkohol + Isoamylnitrit (BERTONI, G., 12, 438). $Kp = 12^\circ$, gelblich. Unter Druck verflüssigt im zugeschmolzenen Expositionsrohr. Pl.-Nr. 454: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot08$, $t = 20$, $U =$ schwach, Str.-Sp. = mittel, diffus.

Athylnitrit $\text{H}_5\text{C}_2.\text{O.NO}$. Tab 202. Herk: Hergestellt nach GATTERMANN (S. 135); zweimal fraktioniert. Kp (729) = $16\cdot5$ bis 17° , schwach gelblich. Pl.-Nr. 435: $F, \vartheta = 20^\circ$, $Sp = 0\cdot09$, $t = 12$,

unterexponiert. Pl.-Nr. 437: $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.09, t = 20, U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach, $n = 20 (0)$.

Propylnitrit $H_7C_3.O.NO$. Tab 203. Herk: Hergestellt aus Propylalkohol und $NaNO_2$, analog dem Äthylnitrit. Mit H_2O , Soda-lösung und H_2O mehrmals gewaschen, über Pottasche und $CaCl_2$ getrocknet und zweimal fraktioniert. $Kp (733) = 46.5$ bis 47.5° , gelblich. Pl.-Nr. 449: $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.09, t = 19, U =$ schwach, Str.-Sp. = mittel, $n = 15 (0)$.

n-Butylnitrit $H_9C_3.O.NO$. Tab 204. Herk: Hergestellt und behandelt wie Propylnitrit, gelbliche Farbe. $Kp (732) = 76^\circ$. Pl.-Nr. 440: $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.09, t = 19, U =$ schwach, Str.-Sp. = mittel, $n = 20 (0)$.

Isoamylnitrit $H_{11}C_5.O.NO$. Tab 205. Herk: Hergestellt und behandelt wie die anderen Nitrite. $Kp (60) = 29$ bis 31° . Pl.-Nr. 452: $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.08, t = 20, U =$ mittel, Str.-Sp. = schwach und diffus, $n = 24 (2)$.

Nitrite (Salze) $MeNO_2$ in wässriger Lösung.

$NaNO_2$. Herk: Kahlbaum. $V =$ zweimal umkristallisiert. Farbe schwach gelb, 40 prozentige (Gewicht) Lösung. Pl.-Nr. 430, ohne $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.07, t = 8, U =$ schwach, Str.-Sp. = schwach, diffus, $n = 7$.

KNO_2 . Herk: Kahlbaum. $V =$ dreimal aus H_2O umkristallisiert. Farbe schwach gelb. 30 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 427: ohne $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.07, t = 10. U =$ mittel, Str.-Sp. = schwach, $n = 7$.

$Ca(NO_2)_2$. Herk: Schuchardt. $V =$ zweimal umkristallisiert. Farbe schwach gelblich. 30 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 436: ohne $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.08, t = 12, U =$ stark, Str.-Sp. = mittel und diffus, $n = 11 (1)$.

$Ba(NO_2)_2$. Herk: Schuchardt. $V =$ zweimal umkristallisiert. Farbe schwach gelb. 33 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 433: ohne $F, \vartheta = 20^\circ, Sp = 0.08, t = 8, U =$ stark, Str.-Sp. = schwach und diffus, $n = 8$.

Salpetersäure: HNO_3 . Tab 207. 65 prozentige Lösung. Pl.-Nr. 455: $F, \vartheta = 20, Sp = 0.97, t = 22, U =$ schwach, Str.-Sp. = stark, $n = 10$.

Tabelle 184.

Nitroäthan $C_2H_5 \cdot NO_2$. Platte 361, 362.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24440	0	<i>q</i> -2948	23148	3	<i>k</i> -1557[<i>i</i>]	21711	3	<i>k</i> -2994
24403	1 b.	<i>p</i> -2950	22643	3 b.*	<i>e</i> -295	21674	1/2 b.*	<i>g</i> -1365
24212	3 s. b.	<i>k</i> -493	22553	2*	<i>e</i> -385	21609	2	<i>e</i> -1329 [<i>f, i</i>]
24091	1 b.	<i>k</i> -614	22501	1/2	<i>f</i> -494	21572	7*	<i>e</i> -1366 [<i>i</i>]
23834	5	<i>k</i> -871	22449	5 b.*	<i>e</i> -489	21546	5*	<i>e</i> -1392 [<i>f</i>]
23810	1	?	22373	2*	<i>f</i> -622	21495	4 b.*	<i>e</i> -1443
23707	2	<i>k</i> -998	22326	4*	<i>e</i> -612	21384	4*	<i>e</i> -1554
23637	2	<i>i</i> -879	22167	1/2	<i>g</i> -872	21314	1/2	<i>e</i> -1624
23603	3	<i>k</i> -1102	22117	2*	<i>f</i> -878	19985	4*	<i>e</i> -2953
23415	3	<i>i</i> -1101(?)	22065	8*	<i>e</i> -873	19935	1*	<i>e</i> -3003
23375	2	<i>k</i> -1330	21945	3*	<i>e</i> -993	17915	0	<i>c</i> -393
23336	6	<i>k</i> -1369	21837	4*	<i>e</i> -1101	17815	2 b.*	<i>c</i> -493
23308	5	<i>k</i> -1397	21801	1	<i>k</i> -2904	17698	2*	<i>c</i> -610
23254	4 b.	<i>k</i> -1451	21756	7	<i>k</i> -2949	17429	2*	<i>c</i> -879

ν (295) (3 b.), 389 (2), 492 (5 b.), 614 (4), 875 (8), 995 (3), 1101 (4), 1330 (2), 1367 (7), 1394 (5), 1447 (4 b.), 1556 (4), 1624 (1/2), (2904) (1/2), 2950 (7), 2998 (3).

Tabelle 185.

Nitropropan $C_3H_7 \cdot NO_2$. Platte 382, 383.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24231	0 b.	<i>k</i> -474	23148	1	<i>k</i> -1557	21823	2*	<i>e</i> -1115
24099	1 b.	<i>k</i> -606	22780	0	?	21746	7	<i>k</i> -2959
23906	0 b.	<i>i</i> -610	22649	0*	<i>f</i> -346	21717	1*	<i>e</i> -1221 [<i>f</i>]
23836	4	<i>k</i> -869	22592	3*	<i>e</i> -346	21667	2*	<i>e</i> -1271
23813	4	<i>k</i> -892	22517	0	<i>f</i> -478	21596	1/2*	<i>e</i> -1342
23661	2 b.	<i>k</i> -1044[<i>i</i>]	22463	4 b.*	<i>e</i> -475	21561	8*	<i>e</i> -1377
23611	1	<i>i</i> -905	22335	4*	<i>e</i> -603	21499	5*	<i>e</i> -1439
23575	2	<i>k</i> -1130	22135	1*	<i>f</i> -860	21388	4*	<i>e</i> -1550
23471	1	<i>k</i> -1234	22070	5*	<i>e</i> -868	20055	3*	Hg, <i>e</i> -2883
23427	2 b.	<i>k</i> -1278	22042	5*	<i>e</i> -896	19985	5 b.*	<i>e</i> -2953
23365	2	<i>k</i> -1350	21963	2	<i>f</i> -1032(?)	17962	2*	<i>c</i> -346
23322	6	<i>k</i> -1383	21903	4*	<i>e</i> -1035	17834	1/2 b.*	<i>c</i> -474
23265	4 s. b.	<i>k</i> -1440	21823	6	<i>k</i> -2882	17698	2*	<i>c</i> -610

ν 346 (3), 475 (4 b.), 606 (4 b.), 866 (5), 897 (5), 1037 (4), 1122 (2), 1228 (1), 1274 (2), 1346 (1), 1380 (8), 1440 (5 b.), 1553 (4), 2883 (6), 2956 (7 s. b.).

Tabelle 186.

Nitrobutan $C_4H_9 \cdot NO_2$. Platte 375, 376, 385, 386.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24416	0	<i>q</i> —2972 [<i>p</i> , <i>o</i>]	23151	1	<i>k</i> —1554	21740	7 s. b.	<i>k</i> —2965
24224	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —481	22631	1 b.*	<i>e</i> —307	21732	$\frac{1}{2}$ b.*	<i>e</i> —1206
24096	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —609	22456	$\frac{1}{2}$ b.	<i>e</i> —482	21691	1	<i>e</i> —1247
23877	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —828	22334	3 b.*	<i>e</i> —604	21647	3 b.*	<i>e</i> —1291 [<i>i</i>]
23851	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —854	22238	$\frac{1}{2}$?	21604	0	<i>i</i> —2912
23788	3	<i>k</i> —917	22108	3*	<i>e</i> —830	21558	6 b.	<i>e</i> —1380 [<i>i</i>]
23748	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —957	22082	2*	<i>e</i> —856 [<i>f</i>]	21494	5 b.*	<i>e</i> —1444
23686	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —830	22025	5*	<i>e</i> —913	21388	4*	<i>c</i> —1550
23646	3 b.	<i>k</i> —1059	21988	$\frac{1}{2}$ *	?	20063	4	Hg; <i>e</i> —2875
23582	3 s. b.	<i>k</i> —1123	21978	1	<i>e</i> —960	20022	3 b.*	<i>e</i> —2916
23493	1 b.	<i>k</i> —1212	21882	3 b.*	<i>e</i> —1056	20002	3*	<i>e</i> —2936
23460	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1245 [<i>i</i>]	21833	7	<i>k</i> —2872	19976	3*	<i>e</i> —2962
23418	2	<i>k</i> —1287	21821	3 b.*	<i>e</i> —1117	17695	1*	<i>c</i> —613
23321	5 b.	<i>k</i> —1384	21790	7	<i>k</i> —2915			
23256	5 s. b.	<i>k</i> —1449	21764	7	<i>k</i> —2941			

ν (307) (1 b.), 481 ($\frac{1}{2}$), 609 (3 b.), 830 (3), 855 (2), 915 (5), 959 (1), 1058 (3 b.), 1120 (3 b.), 1209 (1 b.), 1246 (1), 1289 (2), 1382 (5), 1446 (5 b.), 1552 (4), 2874 (6), 2914 (7 b.), 2938 (7 b.), 2966 (7 s. b.).

Tabelle 187.

Nitropentan $C_5H_{11} \cdot NO_2$. Platte 338 und 340.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23549	$\frac{1}{4}$?	22030	5*	<i>e</i> —908	21559	5*	<i>e</i> —1379
23320	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1385	21987	1*	<i>e</i> —951	21490	4 b.*	<i>e</i> —1448
23243	0 b.	<i>k</i> —1462	21957	1*	<i>e</i> —981	21387	3*	<i>e</i> —1551
22683	2 b.*	<i>e</i> —255	21835	2	<i>k</i> —2870	20062	3*	Hg; <i>e</i> —2876
22589	1 s. b.*	<i>e</i> —349	21810	3*	<i>e</i> —1128	20001	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> —2937
22520	2 b.*	<i>e</i> —418	21741	4	<i>k</i> —2964	19972	3*	<i>e</i> —2966
22337	1 b.*	<i>e</i> —601	21727	1*	<i>e</i> —1211	17885	2*	<i>c</i> —423
22225	1*	<i>f</i> —770	21686	0	?	17702	1*	<i>c</i> —606
22168	3*	<i>e</i> —770	21656	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —1339	17540	2*	<i>c</i> —768
22095	2*	<i>f</i> —900 [<i>g</i>]	21593	2*	<i>e</i> —1345			

ν (255) (2 b.), (349) (1 s. b.), 421 (2 b.), 603 (2 b.), 769 (3), 904 (5), (951) (1), (981) (1), (1128) (3), (1211) (1), 1342 (2), (1379) (5), 1455 (4 b.), (1551) (3), 2873 (3), (2937) ($\frac{1}{2}$), 2965 (4).

Tabelle 188.

Phenyl-Nitromethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Platte 388.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22682	3	<i>e</i> -256	21909	3	<i>e</i> -1029	19968	0	<i>e</i> -2970
22560	1	<i>e</i> -378	21778	2	<i>e</i> -1160	19879	4 s. b.	<i>e</i> -3059 [Hg]
22469	3	<i>e</i> -469	21750	1/2	?	18047	1	<i>c</i> -261
22373	00	<i>f</i> -622	21741	3	<i>e</i> -1197	17965	0	?
22319	4	<i>e</i> -619	21630	3	<i>e</i> -1308	17926	2	<i>c</i> -382
22168	3	<i>e</i> -770	21571	5	<i>e</i> -1367	17837	2	<i>c</i> -471
22090	4	<i>e</i> -848	21515	1/2 b.	?	17734	0	?
22044	4	<i>e</i> -894	21447	0	<i>f</i> -1548	17680	3	<i>c</i> -628
21989	00	<i>f</i> -1006	21392	3	<i>e</i> -1546	17531	2	<i>c</i> -777
21933	8	<i>e</i> -1005	21342	5	<i>e</i> -1596	17447	2	<i>c</i> -848, <i>c</i> -894
ν	259 (3), 380 (1), 470 (3), 623 (4), 774 (3), 848 (4), 894 (4), 1005 (8), (1029) (3), (1160) (2), (1197) (3), (1308) (3), (1367) (5), 1547 (3), (1596) (5), (2970) (0), (3059) (4 b.).							

Tabelle 189.

o-Nitrotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Platte 354, 355.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22279	1/2	<i>e</i> -659	21561	1/4	<i>e</i> -1377	18015	3 b.	<i>c</i> -293
22149	4	<i>e</i> -789	21529	1/2	<i>e</i> -1409	17919	3 b.	<i>c</i> -389
22084	1	<i>e</i> -854	21419	3	<i>e</i> -1519 [<i>f</i>]	17832	2	<i>c</i> -476
21945	0	<i>f</i> -1050	21362	5	<i>e</i> -1576	17762	4	<i>c</i> -546
21890	5	<i>e</i> -1048	21333	1	<i>e</i> -1605	17737	4	<i>c</i> -571
21858	2	<i>e</i> -1080	20001	1/2 b.	<i>e</i> -2937	17562	0	<i>c</i> -746 [b.]
21787	2 b.	<i>e</i> -1151	19891	4	Hg; <i>e</i> -3047	17510	5	<i>c</i> -798 [a]
21741	4	<i>e</i> -1197	18549	2 b.	<i>c</i> +241	17108	2	<i>c</i> -1205 [a]
21698	0	<i>g</i> -1341	18449	3	<i>c</i> +141	16961	4	<i>c</i> -1347
21655	1 b.	<i>f</i> -1340	18150	6	<i>c</i> -158			
21596	12	<i>e</i> -1342	18072	4	<i>c</i> -236			
ν	150 (6), 237 (4), (293) (3 b.), (389) (3 b.), (476) (2), (546) (4), (571) (4), (659) (1), (746) (0), 794 (5), (854) (1), 1049 (5), (1080) (2), (1151) (2 b.), 1200 (4), 1342 (10), (1519) (3), 1576 (5), (1605) (1), (2937) (1/2 b.), (3047) (4).							

Tabelle 190.

m-Nitrotoluol CH₃ · C₆H₄ · NO₂. Platte 357.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22768	2 b.	<i>e</i> -170	21903	0	<i>f</i> -1092	19895	4	Hg; <i>e</i> -3043
22718	2	<i>e</i> -220	21847	5	<i>e</i> -1091	19865	2	<i>e</i> -3073
22585	2	<i>e</i> -353	21782	3	<i>e</i> -1156 [<i>f</i>]	18134	4	<i>c</i> -174
22544	0 ?	<i>e</i> -394	21728	6	<i>e</i> -1210	18078	4	<i>c</i> -230
22437	3	<i>e</i> -501	21696	2	<i>g</i> -1343	17952	3	<i>c</i> -356
22271	3	<i>e</i> -667	21651	5	<i>f</i> -1344	17909	1/2	<i>c</i> -399
22242	1/4	<i>g</i> -797	21595	20	<i>e</i> -1343	17797	4	<i>c</i> -511
22201	1/2	<i>f</i> -794	21479	2	<i>e</i> -1459	17700	0	?
22139	6	<i>e</i> -799	21415	5	<i>e</i> -1523 [<i>f</i>]	17628	1	<i>c</i> -680
22043	0	<i>g</i> -996	21359	8	<i>e</i> -1579	17504	5	<i>c</i> -804
21996	1/2	<i>f</i> -999	21320	0	<i>e</i> -1618			
21940	6	<i>e</i> -998	20013	2	<i>e</i> -2925			

ν 172 (4), 225 (4), 354 (3), 396 (1/2), 506 (4), 673 (3), 798 (6), 998 (6), 1091 (5), (1156) (3), (1210) (6), 1343 (20), (1459) (2), (1523) (4), 1579 (8), (1618) (0), (2925) (2), (3043) (2), 3073 (2).

Tabelle 191.

p-Nitrotoluol CH₃ · C₆H₄ · NO₂. Platte 360.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22475	1/2	?	21700	1/2	<i>g</i> -1339	19890	5	Hg; <i>e</i> -3048
22351	1/2	<i>e</i> -587 [<i>f</i>]	21654	3	<i>f</i> -1341	19858	1/2	<i>e</i> -3080
22309	2	<i>e</i> -639	21598	20	<i>e</i> -1340	18082	1/2	<i>c</i> -226
22151	1/2 b.	<i>e</i> -787 [<i>f</i>]	21522	1/2	<i>e</i> -1416	17946	1	<i>c</i> -362
22083	4	<i>e</i> -855	21445	2	<i>e</i> -1493	17771	1	<i>c</i> -537
21887	1/2	<i>f</i> -1108	21419	1/2 b.	<i>e</i> -1519	17714	0	<i>c</i> -594
21831	6	<i>e</i> -1108	21401	1/2	<i>f</i> -1594	17671	3	<i>c</i> -637
21766	1/2	<i>e</i> -1172	21343	6	<i>e</i> -1595	17524	1/2	<i>c</i> -784
21730	3	<i>e</i> -1208	20007	1	<i>e</i> -2931	17444	3	<i>c</i> -864

ν (226) (1/2), (362) (3), (537) (1), 590 (1/2), 638 (3), 785 (1/2), 860 (4), 1108 (4), (1172) (1/2), (1208) (3), 1340 (20), (1416) (1/2), (1493) (2), (1519) (1/2 b.), 1595 (6), (2931) (1), (3048) (2), (3080) (1/2).

Tabelle 192.

o-Nitrobenzoesäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in Azeton. Platte 411.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
22752	2	<i>e</i> -186	22085	2	<i>e</i> -853	21363	3	<i>e</i> -1575
22544	0	<i>e</i> -394 <i>A</i>	21906	4	<i>e</i> -1032	21336	2	<i>e</i> -1602
22519	2	<i>e</i> -419	21795	2 b.	<i>e</i> -1143 <i>A</i>	21293	0	<i>f</i> -1702 <i>A</i>
22448	0	<i>e</i> -490 <i>A</i>	21724	2	<i>e</i> -1214 <i>A</i>	21230	3 s. b.	<i>e</i> -1708 <i>A</i>
22408	1	<i>e</i> -530 <i>A</i>	21635	0	<i>f</i> -1360	20013	4	<i>e</i> -2925 <i>A</i>
22345	0	<i>e</i> -593	21588	10 b.	<i>e</i> -1350	19938	1/2	<i>e</i> -3000 <i>A</i>
22301	1	<i>e</i> -637	21518	2 b.	<i>e</i> -1420 <i>A</i>	19892	4	Hg, <i>e</i> -3046
22250	0	<i>e</i> -688	21455	1/2	<i>f</i> -1540	19859	0	<i>e</i> -3079
22151	6	<i>e</i> -787 <i>A</i>	21405	2	<i>e</i> -1533			

ν (186) (2), (419) (2), (593) (0), (637) (1), (688) (0), (853) (2), (1032) (4), (1143) (2 b.), 1350 (10 b.), (1536) (2), (1575) (3), (1602) (2), (3046) (4), (3079) (0).

Tabelle 193.

m-Nitrobenzoesäure $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in Azeton. Platte 413.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
22742	2	<i>e</i> -196	22086	0	<i>e</i> -852	21593	12	<i>e</i> -1345
22588	0	<i>e</i> -350	21999	1/2	<i>e</i> -939	21510	3	<i>e</i> -1428 <i>A</i>
22540	0 b.	<i>e</i> -398 <i>A</i>	21957	1/2	<i>e</i> -981	21408	3	<i>e</i> -1530
22402	2	<i>e</i> -536 <i>A</i>	21937	4	<i>e</i> -1001	21360	4	<i>e</i> -1578
22336	0	<i>e</i> -602	21911	0	<i>e</i> -1027	21326	1	<i>e</i> -1612
22299	2	<i>e</i> -639	21878	1/2	<i>e</i> -1060 <i>A</i>	21227	3 s. b.	<i>e</i> -1711 <i>A</i>
22246	1	<i>e</i> -692	21853	1/4	<i>f</i> -1142	20015	3	<i>e</i> -2923 <i>A</i>
22228	1	<i>e</i> -710	21797	2	<i>e</i> -1141	19967	1/2	<i>e</i> -2971 <i>A</i>
22147	4 b.	<i>e</i> -791 <i>A</i>	21719	1/2 b.	<i>e</i> -1219 <i>A</i>	19930	1	<i>e</i> -3008 <i>A</i>
22109	0	<i>e</i> -829	21652	1	<i>f</i> -1343	19891	3	<i>e</i> -3047 [Hg]

ν (196) (2), (350) (0), (602) (0), (639) (2), (692) (1), (710) (1), (829) (0), (852) (0), (939) (1/2), (981) (1/2), (1001) (4), (1027) (0), (1141) (2), 1344 (10), (1530) (4), (1578) (4), (1612) (1), (3047) (3).

Tabelle 194.

p-Nitrobenzoesäure HOOC . C₆H₄ . NO₂ in Azeton. Platte 414.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22632	0	<i>e</i> -306	21833	1	<i>e</i> -1105	21232	3 b.	<i>e</i> -1706 <i>A</i>
22546	1	<i>e</i> -392 <i>A</i>	21722	2 b.	<i>e</i> -1216 <i>A</i>	20016	4	<i>e</i> -2922 <i>A</i>
22449	1/2	<i>e</i> -489 <i>A</i>	21649	1/4	<i>f</i> -1346	19974	0	<i>e</i> -2964 <i>A</i>
22411	2	<i>e</i> -527 <i>A</i>	21596	3	<i>e</i> -1342	19935	0	<i>e</i> -3003 <i>A</i>
22315	0	<i>e</i> -623	21518	3 b.	<i>e</i> -1420 <i>A</i>	19891	4	<i>e</i> -3047, Hg
22143	6	<i>e</i> -795 <i>A</i>	21342	2	<i>e</i> -1596	17780	1/2	<i>c</i> -528 <i>A</i>
21875	1/4 b.	<i>e</i> -1063 <i>A</i>	21291	0	<i>f</i> -1704 <i>A</i>	17513	2	<i>c</i> -795 <i>A</i>
ν	306 (0), (623) (0), (1105) (1), (1344) (3), (1596) (2), (3047) (4).							

Tabelle 195.

m-Nitrobenzaldehyd H . OC . C₆H₄ . NO₂ in Alkohol. Platte 417.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22206	0	<i>e</i> -732	21839	1/2 b.	<i>e</i> -1099 <i>A</i>	21404	3	<i>e</i> -1534
22122	1 b.	<i>e</i> -816	21748	3	<i>e</i> -1190	21362	3	<i>e</i> -1576
22057	1/2	<i>e</i> -881 <i>A</i>	21705	1/4	<i>e</i> -1233	21332	1/2	<i>e</i> -1606
21994	1/2	<i>f</i> -1001	21638	0	<i>f</i> -1357	21278	0	<i>e</i> -1660
21938	3	<i>e</i> -1000	21593	8	<i>e</i> -1345	21240	3	<i>e</i> -1698
21894	1/2	<i>e</i> -1044 <i>A</i>	21555	0	<i>e</i> -1383	19889	4	Hg, <i>e</i> -3049
ν	(732) (0), (816) (1), 1000 (3), (1190) (3), (1233) (1/4), 1350 (8), (1383) (0), (1534) (3), (1576) (3), (1606) (1/2), (1660) (0), (1698) (3), (3049) (4).							

Tabelle 196.

p-Nitrobenzaldehyd H . OC . C₆H₄ . NO₂ in Alkohol. Platte 416.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22324	0	<i>e</i> -614	21486	0	<i>e</i> -1452 <i>A</i>	20009	1/2	<i>e</i> -2929 <i>A</i>
22055	1/4	<i>e</i> -883 <i>A</i>	21448	1/2	<i>e</i> -1490	19964	1	<i>e</i> -2974 <i>A</i>
21833	3	<i>e</i> -1105 <i>A</i>	21400	1/2	<i>e</i> -1538	19891	4	<i>e</i> -3047
21663	1/4	<i>e</i> -1275 <i>A</i>	21341	4	<i>e</i> -1597	19854	1/2	<i>e</i> -3084
21595	5 b.	<i>e</i> -1343	21230	1/2 b.	<i>e</i> -1708	18071	1	<i>c</i> -237
ν	(237) (1), (614) (0), (1343) (5 b.), (1490) (1/2), (1538) (1/2), (1597) (4), (1708) (1/2 b.), (3047) (4), (3084) (1/2).							

Tabelle 197.
Methylnitrat $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$. Platte 434.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23514	1	<i>e</i> +576	22134	1	<i>f</i> -861	21308	3 b.	<i>e</i> -1630
22585	3	<i>e</i> -353	22076	8	<i>e</i> -862	20038	0	<i>e</i> -2900
22457	0	<i>g</i> -582	21944	2	<i>e</i> -994	20007	0	<i>e</i> -2931
22419	1	<i>f</i> -576	21768	1	<i>e</i> -1170	19973	4	<i>e</i> -2965
22360	10	<i>e</i> -575	21720	1	<i>f</i> -1275	17716	8	<i>c</i> -592
22275	4	<i>e</i> -663	21660	8	<i>e</i> -1278	17450	4	<i>c</i> -858
22230	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -708	21508	4 b.	<i>e</i> -1430			
22181	0	<i>g</i> -858	21421	0	?			
ν	(353) (3), 580 (10), (663) (4), (708) ($\frac{1}{4}$), 860 (8), (994) (2), (1170) (1), 1276 (8), (1430) (4 b.), (1630) (3 b.), (2900) (0), (2931) (0), (2965) (4 b.).							

Tabelle 198.
Äthylnitrat $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$. Platte 400.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23319	1	<i>e</i> +381	22132	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -863	21553	0	<i>f</i> -1442
22611	0	<i>f</i> -384	22078	5	<i>e</i> -860	21493	4	<i>e</i> -1445
22592	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -346	22034	0	<i>e</i> -904	21316	3 b.	<i>e</i> -1622
22556	6	<i>e</i> -382	21923	1 b.	<i>e</i> -1015	19996	2 b.	<i>e</i> -2942
22531	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -407	21846	1	<i>e</i> -1092	19949	3 b.	<i>e</i> -2989
22423	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -572	21821	1	<i>e</i> -1117	17921	5	<i>c</i> -387
22370	6 b.	<i>e</i> -568	21725	0	<i>f</i> -1270	17734	6	<i>c</i> -574
22287	1 b.	<i>e</i> -651	21665	5	<i>e</i> -1273	17535	0	?
22235	1	<i>e</i> -703	21579	2	<i>e</i> -1359	17443	3	<i>c</i> -865
ν	(346) ($\frac{1}{4}$), 384 (6), (407) ($\frac{1}{2}$), 571 (6 b.), (651) (1), (703) (1), 863 (5), (904) ($\frac{1}{2}$), (1015) (1 b.), (1092) (1), (1117) (1), 1272 (5), (1359) (2), 1444 (4), (1622) (3 b.), (2942) (2 b.), (2989) (3 b.).							

Tabelle 199.
Propylnitrat $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$. Platte 438.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23288	2	<i>e</i> +350	22372	4	<i>e</i> -566	21664	10	<i>e</i> -1274
23244	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +306	22335	3	<i>e</i> -603	21563	1 b.	<i>e</i> -1375
22670	0	?	22286	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -709	21490	5 b.	<i>e</i> -1448
22631	2	<i>e</i> -307	22244	2	<i>e</i> -694	21313	4	<i>e</i> -1625
22591	4	<i>e</i> -347	22138	0	<i>f</i> -857	19995	4 b.	<i>e</i> -2943
22539	0	<i>f</i> -456	22078	7 b.	<i>e</i> -860	19961	1	<i>e</i> -2977
22489	3	<i>e</i> -449	21900	3 b.	<i>e</i> -1038	17953	2	<i>c</i> -355
22424	0	<i>f</i> -571	21822	$\frac{1}{4}$ b.	<i>e</i> -1116	17728	1	<i>c</i> -580
ν	307 (2), 351 (4), 452 (3), 568 (4), (603) (3), 700 (2), 858 (7 b.), (1038) (3 b.), (1116) ($\frac{1}{4}$ b.), (1274) (10), (1375) (1 b.), (1448) (5 b.), (1625) (4), (2943) (4 b.), (2977) (1).							

Tabelle 200.
n-Butylnitrat C₄H₉. O . NO₂. Platte 443.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22664	2	e-274	22240	2	e-698	21720	1	f-1275
22618	3 b.	e-320	22106	6	e-832	21664	10	e-1274
22566	1/2	e-372	22066	4	e-872	21562	2	e-1376
22504	1	e-434	22036	2	e-902	21491	8 b.	e-1447
22439	1	e-499	21977	1	e-961	21314	5	e-1624
22369	5	e-569	21880	3	e-1058	20017	5 b.	e-2921
22333	3	e-605	21817	2	e-1121	19985	3	e-2953

ν (274) (2), (320) (3 b.), (372) (1/2), (434) (1), (499) (1), (569) (5), (603) (3), (698) (2), (832) (6), (872) (4), (902) (2), (961) (1), (1058) (3), (1121) (2), 1274 (10), (1376) (2), (1447) (8 b.), (1624) (5), (2921) (5 b.), (2953) (3).

Tabelle 201.
Methylnitrit CH₃. O . NO. Platte 454.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22573	2 b.	e-365	21507	2 s. b.	e-1431	17720	5 b.	c-588
22366	4 b.	e-572	21335	3	e-1603	17699	3 b.	c-609
22318	2 b.	e-670	21290	3	e-1648	17475	3	c-833
22105	3	e-833	19994	4	e-2944			
21961	0	e-977	17945	4	c-363			

ν 364 (2 b.), 580 (4 b.), 610 (2 b.), 833 (3), (977) (0), (1431) (2 s. b.), (1603) (3), (1648) (3), (2944) (4).

Tabelle 202.
Äthylnitrit C₂H₅. O . NO. Platte 435, 437.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22568	1	e-370	21904	1/2	e-1034	18120	1	c-188 (?)
22525	1/2	e-413	21838	2	e-1100	17933	2	c-375
22411	0	e-527 [f]	21700	1	e-1238	17890	1	c-418
22351	3	e-587	21489	4 b.	e-1449	17785	1	c-523
22150	2 b.	e-788	21297	5	e-1641	17709	5	c-599
22017	2	e-921	19990	2 b.	e-2948	17514	1	c-794
21943	1/2	e-995	19959	1	e-2979			

ν (188) (1 ?), 373 (2), 415 (1), 525 (1), 593 (5), 791 (2 b.), (921) (2), (995) (1/2), (1034) (1/2), (1100) (2), (1238) (1), (1449) (4 b.), (1641) (5), (2948) (2 b.), (2979) (1).

Tabelle 203.
 Propylnitrit $C_3H_7 \cdot O \cdot NO$. Platte 449.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22644	0	e-294	22108	3	e-830 [f]	21493	6	e-1445
22604	1/2	e-334	22052	2b.	e-886	21298	6	e-1640
22483	2	e-455	21890	1	e-1048	19991	5b.	e-2947
22344	4	e-594	21819	1	e-1119	19952	1	e-2986
22161	1/2	f-834	21663	2	e-1275	17715	1	c-593

ν (294) (0), (334) (1/2), (455) (2), 594 (4), 832 (3), (886) (2 b.), (1048) (1), (1119) (1), (1275) (2), (1445) (6), (1640) (6), (2947) (5 b.), (2986) (1).

 Tabelle 204.
n-Butylnitrit $C_4H_9O \cdot NO$. Platte 440.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22663	1/2	e-275	22105	3	e-833	21350	1	f-1645
22615	1	e-323	22057	1	e-881	21301	5	e-1637
22438	1	e-500	21922	2	e-1016	20023	5	e-2915
22341	3 b.	e-597	21815	2	e-1123	20001	3 s. b.	e-2937
22261	1/2	e-677	21713	1 b.	e-1225 [f]	17796	1/2	c-512
22242	1	e-696	21646	4	e-1292	17694	2	c-614
22142	2	e-796	21500	6 b.	e-1438			

ν (275) (1/2), (323) (1), 506 (1), 605 (3 b.), (677) (1/2), (696) (1), (796) (2), (833) (3), (881) (1), (1123) (2), (1225) (1 b.), (1292) (4), (1438) (6 b.), 1640 (5), (2915) (5), (2937) (3 s. b.).

 Tabelle 205.
 Isoamylnitrit $(H_3C)_2CH \cdot (CH_2)_2O \cdot NO$. Platte 452.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22612	0	e-326	21990	1	e-948	21421	0	?
22521	1	e-417	21923	1	e-1015	21345	1	f-1650
22425	1	e-513	21888	1	e-1050	21296	5	e-1642
22342	4 b.	e-596	21815	2 b.	e-1123	20059	4	Hg, e-2879
22251	1	e-687	21774	2 b.	e-1164	20005	1	e-2933
22177	4 b.	e-761	21654	1/2 b.	e-1284	19973	3	e-2965
22150	4 b.	e-788	21589	1 b.	e-1349	17776	0	?
22025	1 b.	e-913	21486	6 b.	e-1452	17698	1	c-610

ν (326) (0), (417) (1), (513) (1), 603 (4 b.), (687) (1), (761) (4 b.), (788) (4 b.), (913) (1 b.), (948) (1), (1015) (1), (1050) (1), (1123) (2 b.), (1164) (2 b.), (1284) (1/2 b.), (1349) (1 b.), (1452) (6 b.), 1646 (5), (2879) (4), (2933) (1), (2965) (3).

Tabelle 206.

Wässrige Lösung anorganischer Nitrite Me. NO₂.
 Platte 430, 427, 436, 433.

Na		K		Ca		Ba		Mittel		
ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung								
—		—		23564	1 b.	—		23564	1 b.	?
—		—		23516	1/4	23516	0?	23516	1/4	e±582?
—		—		23371	1 s. b.	23368	1/2	23370	1 s. b.	k-1335
—		—		—		22400	0?	22400	0?	f-595
22342	1 b.	22350	2	22342	3 s. b.	22349	2 b.	22346	3 s. b.	e-592
—		—		22328	1/4	—		22328	1/4	f-667
22280	0?	22273	1 b.	22278	2 b.	22289	1/2	22280	2 b.	e-658
22228	1/2	22223	1/2	22224	2	22228	1	22226	2	e-712
22122	2	22124	2 b.	22113	2 b.	22127	1/2	22122	3 b.	e-816
21730	0?	21718	1/4 b.	21707	1	—		21718	1	e-1220
21617	4 s. b.	21614	4 s. b.	21611	5 b.	21613	3 b.	21614	5 b.	e-1324
21289	Bde.	21285	Bde.	21301	Bde.	—		21292	Bde.	k-3413

Tabelle 207.

Salpetersäure HNO₃. Platte 455.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
22306	3	e-632	21636	6 b.	e-1302	17862	1	e-446
22252	4	e-686	21494	1/2 s. b.	e-1444	17671	2	e-637
21989	4 b.	e-949	21313	1/2	e-1625			
21900	8	e-1038	21270	1	e-1668			

ν' (446) (1), 635 (3), (686) (4), (949) (4 b.), (1038) (8), (1302) (6 b.), (1444) (1/2 s. b.), (1625) (1/2), (1668) (1).