

Studien zum Ramaneffekt

XI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(Zyanverbindungen)

Von

A. DADIEU

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1930)

Wenn man zunächst davon absieht, die Gesamtheit *aller* Ramanlinien eines Körpers erklären zu wollen¹ und nur darauf ausgeht, die gröberen, empirisch feststellbaren Gesetzmäßigkeiten zu Aussagen über die Konstitution der Moleküle heranzuziehen², dann ergeben sich für die weitere Forschung zwei verschiedene Aufgaben: *Einerseits* sind die schon beobachteten Regelmäßigkeiten, vor allem also die Zuordnung bestimmter konstanter (den „inneren“ Schwingungen entsprechende) Frequenzen zu bestimmten chemischen Gruppen bzw. Bindungen an einem möglichst ausgedehnten Beobachtungsmaterial zu erhärten und zu erweitern; und *zweitens* kann man, wie schon an einigen Beispielen gezeigt wurde², die so gewonnenen Ergebnisse zur Klärung speziell chemischer Fragen, besonders aber strittiger Konstitutionsprobleme heranziehen.

In beiden Fällen kommt es dabei praktisch auf die Aufnahme der Ramanspektren ganz *bestimmter* Körper bzw. Körperklassen an. Derartigen Untersuchungen stellen sich nun — wie die Erfahrung zeigt — nicht selten unerwartete Hindernisse entgegen, und es ist oft sehr schwer, manchmal auch gar nicht möglich, das Streuspektrum einer gewünschten Verbindung zu erhalten. Solche Hindernisse ergeben sich — um nur einige Beispiele zu erwähnen — bei Körpern, die gefärbt sind, die fluoreszieren, die sich bei Bestrahlung verändern (verfärben, trüb werden, polymerisieren), bei Stoffen, die trotz sorgfältigster Reinigung im Spektrum einen so starken kontinuierlichen Untergrund aufweisen,

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwissensch. 18, 1930, S. 527.

² A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 251 und 1657.

daß die Streulinien darauf nicht sichtbar sind, sowie endlich in Fällen, in denen nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen.

Die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen im wesentlichen auf experimentellem Gebiet und dürften nur in relativ wenigen Fällen, so etwa bei kontinuierlich absorbierenden Körpern, wie Graphit und Metallen, grundsätzlicher Natur sein.

In diesem Sinne wurde in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, einige dieser Schwierigkeiten zu beheben und damit den Kreis der zur Untersuchung geeigneten Substanzen zu erweitern oder wenigstens die Aufnahme zu vereinfachen. Die entsprechenden Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt I mitgeteilt. Abschnitt II ergänzt das bisher vorliegende Material über den Ramaneffekt an Zyanverbindungen, während Abschnitt III die Konstitutionsverhältnisse der *Isozyanate*, *Senföle*, *Isonitrile* und der *Blausäure* behandelt.

I. Methodik und Apparat.

1. Ramanapparat für kleine Substanzmengen.

Die im hiesigen Institut bisher verwendete Versuchsanordnung³ arbeitete mit Beobachtungsrohren von 100, 39 sowie auch 22 cm³ Inhalt. R. W. WOOD⁴ gibt eine Apparatur an, die mit

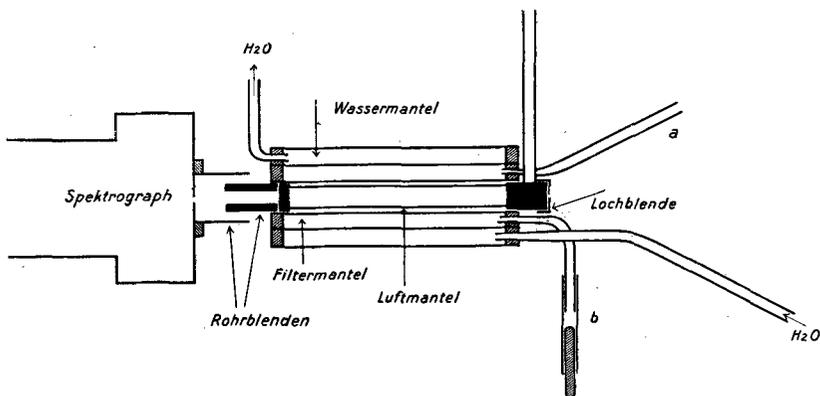


Fig. 1.

³ A. DADIU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung I und VII, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 138, 1929, S. 41, ferner 139, 1930, S. 77.

⁴ R. W. WOOD, Physikal. Rev. 36, 1930, S. 1421.

10 cm^3 auskommt, P. DAURE⁵ arbeitet gelegentlich mit einer improvisierten (l. c. p. 25 beschriebenen) Anordnung für nur 5 cm^3 . Um die in vielen Fällen wünschenswerte Untersuchung noch kleinerer Substanzmengen zu ermöglichen, wurde eine besondere Apparatur gebaut, die in Fig. 1 im Querschnitt dargestellt und nachfolgend beschrieben ist.

Das Beobachtungsrohr — eine verkleinerte Kopie der bisher benützten — hat einen Inhalt von 2·5 cm^3 , ist bei einer lichten Weite von 6 mm 8 cm lang, besitzt ein Ansatzrohr zum Einfüllen der Flüssigkeit und an den Stirnseiten säurefest aufge kittete, plan-geschliffene Fenster. Es trägt an den in der Figur ersichtlichen Stellen Ringe aus starkem, schwarzem Papier und sitzt mit deren Hilfe in strenger Reibung im Innern eines 10 mm weiten Glasrohres, so daß das Beobachtungsrohr zunächst von einem dünnen Luftmantel umgeben ist. Weiter außen folgen dann die zwei in der Figur als „Filtermantel“ bzw. „Wassermantel“ bezeichneten Mantelräume, die aus zwei konzentrisch liegenden 19 und 29 mm weiten Glasrohren gebildet werden und durch gut passende Gummiringe abgedichtet sind. Durch die Rohre *a* und *b* kann der Filtermantel mit einer geeigneten Filterflüssigkeit (vgl. S. 440) beschickt werden. Zu- und Abflußrohr des Wassermantels sind im Gegensatz zur großen Anordnung nicht mehr seitlich angebracht, sondern führen, zwecks Herabsetzung des unbestrahlten und daher nicht ausgenutzten Flüssigkeitsvolumens, durch die Gummidichtungen der Stirnseiten. Eine an der Rückseite des Beobachtungsrohres angebrachte Lochblende dient zur genauen Justierung, die übergreifenden Rohrblenden verhindern den Eintritt von schrägem Nebenlicht in den Spektrographenspalt.

Diese im folgenden als „Kleinanordnung“ bezeichnete Apparatur wurde in den bekannten elliptischen Spiegel⁶ wie üblich so eingebaut, daß der Leuchtkörper der Hg-Lampe in die eine Brennlinie, die Achse des Beobachtungsrohres in die andere Brennlinie zu liegen kommt.

Der infolge der Herabsetzung der Dimensionen zunächst zu erwartende Einfall von reflektiertem Primärlicht in den Spektrographenspalt wird durch den „Luftmantel“ verhindert oder wenigstens so weit eingeschränkt, daß eine Verminderung in der Sauberkeit der Spektren nicht eintritt. Die durch Wasser- und Filter-

⁵ P. DAURE, Thèses, Paris, 1929.

⁶ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung I, l. c., S. 2.

mantel hindurchgetretenen, sehr schrägen Strahlen, die allein in den Spektrographen gelangen könnten, werden an dem Luftmantel durch Totalreflexion ausgeschaltet. Andererseits werden die von den streuenden Teilchen im Beobachtungsrohr unter geringem Winkel zur optischen Achse ausgesandten Strahlen durch Totalreflexion am Luftmantel am Austritt verhindert und gelangen in den Spektrographen, was offenbar einer Vergrößerung der Intensität des Streulichtes gleichkommt und den Ausfall der schrägen Strahlen im erregenden Licht kompensiert.

Wie Vergleichsaufnahmen an Benzol beweisen, ist die Lichtstärke der „Kleinanordnung“ mindestens ebenso groß wie die der alten Apparatur. Auch die Sauberkeit der Spektren erleidet — peinliche optische Zentrierung und Reduktion der Spalthöhe auf 3 mm vorausgesetzt — keine Einbuße.

2. Filterung des erregenden Lichtes.

Filterung des erregenden Hg-Lichtes ist bei den letzten Arbeiten im hiesigen Institut⁷ bereits angewendet worden, und zwar wurde damals mit Hilfe einer „Chinosol“-Lösung passender Konzentration die starke violette Hg-Linie 4046 A entfernt. In einigen Fällen bezweckte die Filterung die Sicherstellung der Zuordnung zweifelhafter Streulinien (z. B. bei Methylenjodid), in einem anderen Falle (Anilin) konnte dadurch die sonst außerordentlich rasch eintretende Braunfärbung der Flüssigkeit verhindert und ein einwandfreies Spektrum erzielt werden.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde nun noch eine weitere, sehr wertvolle Wirkung einer solchen Filterung festgestellt. Es zeigte sich nämlich, daß die Entfernung der Linie 4046 aus dem erregenden Licht bei gewissen Substanzen das Auftreten der *kontinuierlichen* Streustrahlung und damit des oft so außerordentlich störenden kontinuierlichen Untergrundes in den Spektren verhindert. Systematische Untersuchungen in dieser Hinsicht wurden am *o*-Tolunitril ausgeführt und lieferten folgendes Ergebnis:

1. Nach zweimaliger vorsichtiger Vakuumdestillation erfolgte bei der Bestrahlung allmählich immer tiefere Braunfärbung der Substanz und nach 5½ständiger Exposition wurde ein Spektrum erhalten, das auf außerordentlich starkem Untergrund *keine einzelne* Ramanlinie erkennen ließ.

⁷ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II a), Mitteilung IX und X, 139, 1930, S. 165 und 459.

2. Nach weiterer fünfmaliger Vakuumdestillation trat die Braunfärbung bei Bestrahlung merklich langsamer ein, und das erhaltene Spektrum zeigte — auf immer noch sehr starkem Untergrund — im ganzen *drei* verschobene Streulinien.

3. Nach weiterer einmaliger Vakuumdestillation (Entfärbung) wurde die Substanz in der „Filteranordnung“ (altes Rohr mit 22 cm^3 Inhalt) bestrahlt und ergab trotz 7stündiger Bestrahlung keine Spur von Verfärbung. Das nun vollkommen untergrundfreie Spektrum wies (trotz Fehlens des herausgefilterten blauvioletteten Teiles) 44 verschobene, sehr kräftige Linien auf.

4. Die erneut vakuumdestillierte Substanz wurde nun nochmals *ohne* Filter bestrahlt, wobei wieder Braunfärbung, sehr starker Untergrund im Spektrum und nur drei verschobene Linien erhalten wurden.

5. Die braungefärbte Flüssigkeit wurde *ohne weitere Behandlung* neuerlich in der Filteranordnung exponiert, wobei auf *mittelstarkem* Untergrund die schwächsten Ramanlinien nicht mehr sichtbar, die stärkeren hingegen deutlich zu erkennen waren.

Dieses Ergebnis kann folgendermaßen gedeutet werden:

Die Substanz enthält ursprünglich eine Verunreinigung, die durch Vakuumdestillation nur sehr schwierig entfernt werden kann, die aber die photochemische Veränderung der Flüssigkeit katalysiert.

Die photochemische Wirkung (Gelbfärbung) wird durch die violette Linie 4046 A ausgelöst und tritt daher nicht ein, wenn diese Wellenlänge im erregenden Licht fehlt.

Das photochemische Reaktionsprodukt ist fluoreszent und verursacht den kontinuierlichen Untergrund. Die Fluoreszenz wird stark erregt durch die Linie 4046 und schwächer durch $\lambda = 4358$.

Da somit die Filterung der Primärstrahlung ein methodisch außerordentlich wertvolles Hilfsmittel darstellt, wurde die im vorhergehenden Kapitel beschriebene „Kleinanordnung“ mit einem Filtermantel ausgestattet. Weiter wurde aber auch eine Garnitur der großen Anordnung zur Filterung eingerichtet, und zwar auf analoge Weise wie bei der „Kleinanordnung“.

Als Filterflüssigkeit diente „Chinosol“ (käufliches Desinfektionsmittel), das in der Konz. 10 g auf $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ und bei der Schichtdicke 5 mm die Hg-Linie 4046 A so weit absorbiert, daß die stärksten Ramanlinien, bei den zur vollen Durchexposition des übrigen Streuspektrums notwendigen Expositionszeiten, eben nicht mehr erscheinen.

3. Filteranordnung für hochschmelzende Substanzen.

Bei den bisher untersuchten, bei gewöhnlicher Temperatur festen Substanzen erfolgte die Heizung mit Hilfe eines Heißwassermantels. Temperaturen bis 90° konnten auf diese Weise im Beobachtungsrohr gerade noch erzielt werden. Wenn man aber einen Filtermantel und eventuell noch einen Luftmantel zwischen Heißwasser- und Beobachtungsrohr einschaltet, ist der Wärmeaustausch nicht mehr hinreichend, um höher schmelzende Substanzen flüssig zu halten. Es wurde deshalb in diesen Fällen eine direkte elektrische Heizung des Beobachtungsrohres angewendet, deren genaue Anlage aus Fig. 2 zu ersehen ist.

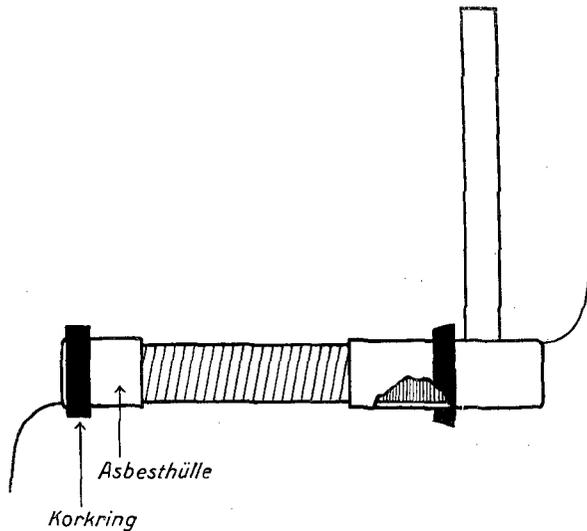


Fig. 2.

Das Beobachtungsrohr von 22 cm^3 Inhalt trägt mit Ausnahme des mittleren, 5 cm breiten, bestrahlten Teiles Ringe aus dünnem Asbestpapier, die mit einer Paste aus Wasserglas-Talkum bestrichen und mit einem blanken Konstantendraht von 0.2 mm Durchmesser so bewickelt werden, daß auf 1 mm zirka eine Windung zu liegen kommt. Darüber befinden sich wieder Ringe aus dünnem Asbest. Der mittlere, blanke Teil des Rohres wird loser — mit einer Windung pro 3 mm — umwickelt. Mit Hilfe geschwärzter Korkringe sitzt dieses Rohr im Luftmantel der großen Filteranordnung und kann elektrisch bis zirka 200° geheizt werden. Wenn das

Beobachtungsrohr etwas geneigt wird (Schiefstellen des Tisches mit der ganzen Apparatur), so daß der rückwärtige, am stärksten geheizte Teil tiefer zu liegen kommt, dann ist die Konvektion genügend groß, um über das ganze Rohr praktisch die gleiche Temperatur zu erzielen.

Diese Anordnung wurde am Äthylenzyanid, das mit Warmwasserheizung nur ohne Filter aufgenommen werden konnte und dabei starken Untergrund ergab, bei 70° ausprobiert und hat sich dabei vollkommen bewährt. Probeversuche mit Paraffinöl zeigten, daß man mit dieser Heizanordnung den Bereich der zu untersuchenden Substanzen bis zu Schmelzpunkten von über 200° ausdehnen kann.

II. Versuchsergebnisse.

Azetonitril (Tabelle 138).

Diese Substanz wurde von A. PETRIKALN, J. HOCHBERG⁸, von A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH⁹ (VI. Mitteilung, Tabelle 75) und kürzlich neuerdings von N. N. PAL, P. N. SEN GUPTA¹⁰ ausgemessen. Die gefundenen Ramanfrequenzen waren:

P. H.	$\nu = 380$ (4)	915 (3)	1230 (2)	—	2250 (4)	2941 (4)
D. K.	$\nu = 368$ (4)	912 (3)	(1228) (2 br.)	1370 (3 br.)	2246 (6)	2940 (10)
P. S.	$\nu = 380$ (1)	922 (2)	(1233) (1)	1372 (2)	2256 (6)	2946 (8)

Trotz dieser verhältnismäßig guten Übereinstimmung schien eine Kontrollaufnahme nötig, da verschiedene Anzeichen für eine fehlerhafte Zuordnung der in den Streuspektren jeweils nur einmal als verschobene Linie vorkommenden Ramanfrequenz $\nu = 1230$ sprachen. Daher wurde die Substanz nach neuerlicher Destillation bei 16° und 0.06 mm Spalt 11 Stunden lang in der Filteranordnung exponiert, wobei die violetten Erregerlinien ganz unterdrückt waren. Tabelle 138 zeigt, daß die als $e-1228$ aufgefaßte Linie $\nu_1 = 21710$ der Tabelle 75 vollkommen verschwunden ist, daher nicht von e erregt sein kann, sondern als $k-2995$ erklärt werden muß. In der Tat findet sich auf Platte 329 auch eine ganz schwache Streulinie entsprechend $e-2996$. Ferner zeigt die neue Platte eine schwache Linie 21521, die kaum anders als durch

⁸ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem., Abt. B., 3, 1929, S. 217, 405.

⁹ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 799.

¹⁰ N. N. PAL und P. N. SEN GUPTA, Ind. Journ. Phys., 5, 1930, S. 13.

$e-1417$ zuzuordnen sein wird; eine neuerliche Durchmusterung der alten Platte Nr. 163 ergab, daß auch auf ihr eben noch erkennbar zwei Linien vorhanden sind, die bei der ersten Ausmessung der Aufmerksamkeit entgangen waren, nämlich $\nu'_1 = 23266 = k-1439$ und $\nu'_1 = 21511 = e-1428$, beide sehr diffus und breit und sehr schwach. Das in Tabelle 138 unten abgeleitete Ramanspektrum scheint also zu Recht zu bestehen.

Tabelle 138.

Azetonitril $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$. Platte 329.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
23318	$\frac{1}{2}$	$e+380$	21571	2	$e-1367$	19997	2	$e-2941$
22561	3	$e-377$	21521	0 s.br.	$e-1417$	19942	0	$e-2996$
22021	3	$e-917$	20689	3	$e-2249$	17935	3	$e-373$
ν	377 (3), 917 (3), 1367 (2), 1417 (0), 2249 (3), 2941 (2), 2996 (0).							

n-Butyronitril (Tabelle 139). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Trocknung über CaCl_2 , zweimalige Destillation. Aufnahmebedingungen: 16° , 0.07 mm Spaltweite, 7 Stunden

Tabelle 139.

n-Butyronitril $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CN}$. Platte 321.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24458	3 b.	$q-2930$	22566	3 b.	$e-372$	21636	$\frac{1}{2}$	$i-2880$
24414	3 b.	$p-2939$ [o]	22461	6	$k-2244$	21585	1	$i-2931$
24358	0	$o-2935$	22415	1	$e-523$	21518	0	$e-1420$
23868	2	$k-837$	22271	2	$i-2245$	21487	3	$e-1451$
23654	1	$k-1051$	22103	3	$e-835$	20691	5	$e-2247$
23603	1	$k-1102$	22073	$\frac{1}{2}$?	20059	2	Hg, $e-2879$
23440	1	$k-1265$	21957	0	$f-1038$	20003	3 b.	$e-2935$
23373	1	$k-1332$	21895	1	$e-1043$ [f]	18129	1	$c-179$
23274	2	$k-1431$	21829	4	$k-2876$ [e]	17941	2	$c-367$
23248	2	$k-1457$	21777	7 s. b	$k-2928$	17789	$\frac{1}{2}$	$c-529$
22760	3	$e-178$	21683	$\frac{1}{4}$	$e-1255$			
ν	179 (3), 370 (3 br.), 521 (1), 836 (3), 1044 (1), (1102) (1), 1260 (1), (1332) (1), (1425) (1), 1454 (3), 2245 (5), 2878 (4), 2933 (7 br.).							

Exposition. Ergebnis: Ein schwaches Streuspektrum auf schwachem Untergrund. $n = 32$ (1). (n bedeutet von nun ab immer die Anzahl der verschobenen Streulinien im Spektrum, die geklammerte Ziffer die Zahl der nicht zugeordneten Linien.) Die Deutung der Linie $\nu_1 = 23373$ als $k-1332$ ist unsicher, da sich die entsprechende Linie $e-1332$ nicht vorfindet. Auch die Ramanlinie $\nu = 1425$ muß als unsicher bezeichnet werden, da die Intensität bei dem zweimaligen Vorkommen dieser Verschiebung stark verschieden ist.

Valeronitril (iso) (Tabelle 140). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Zweimalige Destillation. Aufnahmebedingungen: 16° , 0.07 mm Spalt, 8 Stunden. Ergebnis: Auf schwachem Untergrund ein mittelstarkes Streuspektrum mit $n = 49$ (3). — Die Ramanlinie $\nu = 161$ tritt auch blauverschoben auf, eine

Tabelle 140.

Valeronitril(iso) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Platte 324.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24480	2 b.	$p-2873$	22558	2	$e-380$	21553	1	$i-2963$
24458	3 b.	$q-2930$ [o]	22516	$1/2$?	21516	$1/2$	$e-1422$
24420	4 b.	$q-2968$ [p, o]	22461	7	$k-2245$ [f]	21485	4 b.	$e-1453$
24382	1	$p-2971$	22403	3	$e-535$	20786	0	$g-2253$
23922	2	$k-783$	22324	0	$e-614$	20752	$1/2$	$f-2243$
23893	3	$k-812$	22273	2	$i-2243$	20694	5	$e-2244$
23737	3	$k-968$ [i]	22157	3	$e-781$	20116	0	$e-2822$
23584	2 b.	$k-1121$	22126	5	$e-812$	20060	2	Hg, $e-2878$
23526	$1/2$?	21976	4 b.	$e-962$	20017	3 b.	$e-2921$
23469	1	$k-1236$	21934	$1/2$?	19972	3	$e-2966$
23421	1	$k-1284$	21875	1	$k-2830$	18146	3	$c-162$
23362	3	$k-1343$	21829	8	$k-2876$	17943	2 b.	$c-365$
23278	2	$k-1427$	21789	8 s. b.	$k-2916$	17770	2	$c-538$
23245	3 b.	$k-1460$	21739	10	$k-2966$	17701	0	$c-607$
23099	2	$e+161$	21710	$1/4$	$e-1228$ [f]	17494	1	$c-814$
22778	5	$e-160$	21654	2	$e-1284$ [f, i]			
22585	2	$e-353$	21601	4 b.	$e-1337$ [i]			
ν	161 (5), 353 ($1/4$), 380 (2), 536 (3), 611 (0), 782 (3), 813 (5), 965 (4 br.), (1121) (2 br.), 1232 (1), 1284 (2), 1340 (4 br.), 1422 (1), 1457 (4 br.), 2245 (7), 2826 (1), 2876 (8), 2922 (8), 2966 (10).							

Seltenheit bei halogenfreien Körpern. Die Linie $\nu' = 1121$ fällt als $e-1121$ zusammen mit den von k erregten CH-Frequenzen und ist von ihnen nicht zu trennen. Die Ramanfrequenzen 353 und 380 geben, wenn von c erregt, eine einzige breite Linie.

Capronitril(iso) (Tabelle 141). (Bezeichnung „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Destillation, Trocknung über CaCl_2 , neuerliche Vakuumdestillation. Aufnahmebedingungen: Die folgende Tabelle ist kombiniert aus den Angaben zweier Aufnahmen, die bei 16° , 0.07 mm Spalt, 8 bzw. 6 Stunden exponiert worden waren. Vor der zweiten Aufnahme wurde der elliptische Spiegel frisch vernickelt und poliert und der Leuchtkörper der Hg-Lampe durch einen neuen ersetzt. Beide Platten sind im blauvioletten Teile

Tabelle 141.

Capronitril(iso) $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Platte 325, 326.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24485	$\frac{1}{2}$	$p-2868$	23311	$\frac{1}{2}$	$k-1394$	21844	10	$k-2861$
24456	3 b.	$q-2932$	23274	1	$k-1431$	21821	3	$e-1117$
24422	5 b.	$q-2966 [p, o]$	23246	4 b.	$k-1459$	21779	10	$k-2926$
24390	1	$p-2963$	22737	0	$e-201$	21744	10	$k-2961$
24358	$\frac{1}{2}$	$o-2935$	22679	$\frac{1}{4}$ b.	$m-2913?$	21645	3	$f-1350 [i]$
24054	0	$k-651$	22568	2 b.	$e-370$	21591	3	$e-1347 [i]$
23994	0	$k-711$	22528	$\frac{1}{4}$	} $e-435$	21555	1	$e-1383 [i]$
23947	3	$k-758$	22478	1		21513	1	$e-1425$
23890	2 b.	$k-815$	22462	6	$k-2243$	21484	5	$e-1454$
23812	$\frac{1}{2}$	$k-893$	22405	$\frac{1}{2}$	$e-533$	20805	0	$g-2234$
23775	1	$k-930$	22325	1	$e-613$	20750	1	$f-2245$
23744	1	$k-961$	22281	1 b.	$i-2235 [e]$	20695	5	$e-2243$
23676	2	$k-1029$	22228	0	$e-710$	20064	4	Hg, $e-2874$
23629	0	$i-887$	22182	4	$e-756 [f]$	20006	4	$e-2932$
23581	3	$k-1124 [i]$	22124	3 b.	$e-814$	19975	4	$e-2963$
23535	1	$k-1170$	22052	$\frac{1}{2}$	$e-886$	18108	$\frac{1}{4}$	$c-200$
23493	$\frac{1}{4}$	$i-1023$	22013	1	$e-925$	17940	1	$c-368$
23388	$\frac{1}{2}$	$i-1128$	21981	2 b.	$e-957$	17867	$\frac{1}{2}$	$c-441$
23358	1	$k-1347 [m]$	21915	1	$e-1023$	17554	$\frac{1}{2}$	$c-754$

ν' 200 (0), 369 (2 br.), 438 (1 dopp.), (613) (1), (651) (0), 710 (0), 756 (4), 814 (3 br.), 889 ($\frac{1}{2}$), 928 (1), 959 (2 br.), 1025 (1), 1123 (3), (1170) (1), 1347 (2), 1388 (1), 1428 (1), 1457 (5 br.) 2241 (6), 2867 (10), 2931 (10), 2963 (10).

unterexponiert, wahrscheinlich wegen schwacher Gelbfärbung der Substanz. Auf dem nur geringen Untergrund konnten 57 Linien ausgemessen und daraus 22 Ramanfrequenzen abgeleitet werden, von denen drei unsicher sind.

Äthylenzyanid (Tabelle 142). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Nach zweimaliger Vakuumdestillation wurde die (bei 54° schmelzende) Substanz auf 60° gebracht und durch 3½ Stunden im ungefilterten Hg-Licht exponiert. Die Platte zeigt sehr starken

Tabelle 142.

Äthylenzyanid CN . C₂ H₄ . CN. Platte 333, 340.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24474	1/2*	k-231	22430	1	e-508	20686	6**	e-2252
24443	2*	q-2945	22339	0 b.	e-599	19990	4**	e-2948
24407	2*	q-2981 [p]	23129	4	e-809	19954	1	e-2984
24371	00*	p-2982	21987	3	e-951	18491	4	Hg, c+183
23128	1/2	e+190	21915	3	e-1023	18118	1/2	c-190
22752	1	e-186 [f]	21760	2	e-1178	18073	4	c-235
22703	5	e-235	21712	2	e-1226	17950	2	c-358
22581	3	e-357	21610	3 b.	e-1328	17919	2	c-389
22552	2	e-386	21516	5 b.	e-1422	17820	1/2 b.	{c-480 c-508
22458	3	e-480	20785	1/2	g-2254	17705	1/2 b.	c-603
22451	1*	k-2254 [e]	20740	1	f-2255	17498	2	c-810
ν	187 (1), 234 (5), 357 (3), 387 (2), 480 (3), 508 (1), 601 (1/2 b.), 809 (4), (951) (3), (1023) (3), (1178) (2), (1226) (2), (1328) (3 b.), (1422) (5 b.), 2254 (6), 2947 (4), 2982 (2).							

Untergrund, so daß nur die in Tabelle 142 mit ein und zwei Sternen bezeichneten sieben Streulinien ausgemessen werden konnten. Hierauf wurde nach neuerlicher dreimaliger Destillation (bei vermindertem Druck) in der elektrisch geheizten Anordnung (vgl. S. 442) bei 68° und 0.06 mm Spalt 4¼ Stunden im gefilterten Hg-Licht exponiert; diesmal ergab sich auf nur schwachem Untergrund ein kräftiges Streuspektrum, natürlich mit fehlendem violettem Teil. In Tabelle 142 sind die Ergebnisse beider Aufnahmen kombiniert. Die mit einem Stern bezeichneten Frequenzen kamen nur in der ungefilterten Aufnahme vor, die mit zwei Sternen in

beiden. So läßt sich mit ziemlicher Sicherheit aus den 33 verschobenen Streulinien ein Ramanspektrum mit 17 Linien ableiten (von denen die geklammerten allerdings nur einmal verschoben auftreten), ohne daß die Zuordnung dadurch in Frage gestellt sein dürfte.

Zyanessigsäure (Tabelle 143). (Bezeichnung: „Merek für wissenschaftliche Zwecke“.)

Vorbehandlung: Viermaliges Umkristallisieren aus Äther; einmaliges Umkristallisieren aus siedendem Benzol, Lösung in Äther und Ausfällung mit Benzol. Aufnahmebedingungen: Ätherische Lösung (Molverhältnis 1 : 2·51), 18°, 0·05 mm Spaltweite, 8 Stunden Expositionsauer. Ergebnis: Auf starkem Untergrund ein schwaches Streuspektrum mit $n = 30$ (2). Das Streuspektrum und die Zuordnung sind in Tabelle 143 wiedergegeben.

Tabelle 143.

Zyanessigsäure $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in Äther. Platte 311.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24454	3 b.	<i>q</i> —2934	23210	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1495	21731	4 b.	<i>k</i> —2974
24415	3 b.	<i>q</i> —2973 [<i>p, o</i>]	22550	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —445	21590	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1348 [<i>i, g</i>]
24353	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —2940	22504	3	<i>e</i> —434	21542	1	<i>e</i> —1396 [<i>i, f, g</i>]
24265	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —440	22449	2 b.	<i>k</i> —5256	21491	3 b.	<i>e</i> —1447
23868	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —837	22204	$\frac{1}{4}$?	21445	0	<i>e</i> —1493
23725	$\frac{1}{4}$?	22107	2	<i>e</i> —831	20686	2	<i>e</i> —2252
23551	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1154	22066	1	<i>e</i> —872	20063	2	Hg, <i>e</i> —2875
23372	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1333	21904	1	<i>e</i> —1034	20002	2	<i>e</i> —2936
23309	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1396	21835	4 b.	<i>k</i> —2870	19957	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —2981
23250	3 b.	<i>k</i> —1455	21776	5 b.	<i>k</i> —2929 [<i>e</i>]	17868	1	<i>c</i> —440
ν'	440 (3), 834 (2), (872) (1), (1034) (1), (1154) ($\frac{1}{2}$), 1340 ($\frac{1}{2}$), 1396 (1), 1442 (3 b.), 1494 ($\frac{1}{2}$), 2254 (2), 2870 (4 b.), 2935 (5 b.), 2976 (4 b.).							

Das in Tabelle 143 abgeleitete Ramanspektrum für die ätherische Lösung I ist in der folgenden Vergleichstabelle den Spektren von Äther¹¹ (II), zyanessigsäurem Äthyl¹² (III) und Essig-

¹¹ A. DADIU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 139, 1930, S. 77, Tabelle 99 und 108.

¹² A. DADIU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 138, 1929, S. 635, Tabelle 48.

säure¹¹ gegenübergestellt; der Vergleich ergibt, daß die Frequenzen 1034, 1154 und 2870 zum Lösungsmittel (II) gehören und nicht zum Gelösten, da sie weder im Ester (III) noch in der Essigsäure (IV) vorkommen. Die übrigen Linien (sowie die in Tabelle 143 nicht vorkommende C=O-Frequenz mit dem Wert um 1670 in Säuren) dürften alle der Zyanessigsäure angehören, zum Teil (440, 834, 1442, 2935, 2976) der Lösung und dem Gelösten gemeinsam. Für den vorliegenden Zweck kommt es vorwiegend auf die Lage der CN-Frequenz ($\nu = 2254$) an, die mit der des Esters ($\nu = 2258$) übereinstimmt.

Vergleichstabelle.

I	II	III	IV	I	II	III	IV
—	—	353 (3)	—	—	928 (3)	—	—
440 (3)	436 (5)	—	440 (3)	(1034) (1)	1037 (3)	—	—
—	510 (1)	—	—	(1154) (1/2)	1147 (3)	—	—
—	—	—	614 (5)	—	1276 (4 b.)	—	1280 (1 b.)
834 (2)	840 (5)	847 (2)	—	1340 (1/2)	—	—	1368 (4 b.)
—	—	—	889 (6)	1396 (1)	—	1393 (2)	—
—	—	907 (2)	—	1442 (3 b.)	1454 (4 b.)	1449 (2 b.)	1432 (4 b.)

I	II	III	IV	
1494 (1/2)	—	—	—	I = Zyanessigsäure in Äther.
—	—	1746 (2)	1669 (4 b.)	II = Äther.
2254 (2)	—	2258 (4)	—	III = Zyansaures Äthyl.
2870 (4)	2866 (10)	—	—	IV = Essigsäure.
2935 (5)	2932 (10)	2935 (5)	2940 (10)	
2976 (4)	2980 (8)	2977 (4)	—	

o-Tolunitril (Tabelle 144)¹³. (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Da mehrere Probeaufnahmen starken Untergrund zeigten, wurde die Substanz immer wieder, insgesamt neunmal, vakuumdestilliert; als auch dann der Untergrund noch zu stark für eine saubere Ausmessung der Linien war, wurde in der Filteranordnung unter Ausschluß bzw. starker Schwächung des violetten Erregerlichtes exponiert. Aufnahmebedingungen: 16°, 0.06 mm Spalt, 7 Stunden Expositionsdauer. Das Spektrum erwies

¹³ Vgl. S. 448.

sich nun als frei von Untergrund und zeigte immer noch 44 verschobene kräftige Linien. Die stärksten Ramanlinien scheinen trotz der Filterung auch von der k -Linie erregt vorzukommen; die Intensitätsschätzung der zu den C-H-Frequenzen gehörigen Linien, die von e erregt in die spektrale Unempfindlichkeitsstelle der Platten fallen und von k erregt wegen der Filterung unbestimmt sind, mußte entfallen.

Tabelle 144.

Tolunitril(ortho) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. Platte 331.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
23482	$\frac{1}{4}$	$e+544$	22220	7	$e-718 [f, g]$	20771	1	$f-2224$
23389	$\frac{1}{4}$ b.	$e+451$	22175	2	$e-763$	20713	10	$e-2225$
23211	0	$k-1494$	22119	3	$e-819$	20073	0	Hg, $e-2865$
23097	4 b.	$e+159 [k]$	21994	0	$g-1045$	20019	$\frac{1}{4}$	$e-2919$
22788	4	} $e-159$ dopp.	21948	2	$f-1047$	19884	$\frac{1}{2}$	$e-3058$
22769	8		21894	7	$e-1044$	18147	4	$c-161$
22714	4	$e-224$	21829	2	$k-2876 [g]$	18087	2	$c-221$
22597	0	$f-398 [g]$	21777	4	$k-2928 [f]$	17924	1	$c-384$
22552	1	$e-386 [f]$	21729	8	$e-1209$	17850	2	$c-458$
22480	5	$e-458 [k]$	21654	2	$k-3051$	17766	2	$c-542$
22397	5	$e-541 [f]$	22557	3	$e-1381$	17711	0	$c-597$
22376	1	$e-562$	21455	2	$e-1483$	17598	$\frac{1}{2}$	$c-710$
22345	2	$e-593$	21365	2	$e-1573$	17546	$\frac{1}{2}$	$c-762$
22315	0	$g-724$	21339	7	$e-1599$	17483	$\frac{1}{2}$	$c-825$
22277	$\frac{1}{2}$	$f-718 [g]$	20812	0	$g-2227$			

ν' 150 (4), 169 (8), 223 (4), 390 (1), 458 (5), 542 (5), (562) (1), 595 (2), 718 (7), 763 (2), 822 (3), 1045 (7), 1212 (8), (1381) (3), 1488 (2), (1573) (2), (1599) (7), 2225 (10), (2870) (?), 2924 (?), 3053 (?).

Blausäure (Tabelle 145). (Bezeichnung: Selbst hergestellt.)

Blausäure wurde schon einmal¹⁴ in dem von Kahlbaum gelieferten Originalgefäß untersucht, lieferte aber damals wegen der optisch nicht einwandfreien Anordnung auf starkem Untergrund nur ein unvollständiges Spektrum. Die Verbindung wurde diesmal aus einer konzentrierten KCN-Lösung durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, über CaCl_2 aufgefangen und dreimal über

¹⁴ A. DADIU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 1657.

CaCl₂ destilliert¹⁵. Es wurden im ganzen fünf Aufnahmen unter verschiedenen Bedingungen gemacht, eine davon mit Filterung und eine in wässriger Lösung (Molverhältnis 1 : 1). Die verschobenen Streulinien sind in Tabelle 145 zusammengestellt und ergeben ein Ramanspektrum mit drei Frequenzen.

Tabelle 145.

Blausäure HCN. Platte 313—317.

24 St. mit Filterung		9 St. in Wasser		5½ St.		13 St.		24 St.		Ergebnis	
<i>v'</i> ₁	<i>I</i>	<i>v'</i> ₁	<i>I</i>	<i>v'</i> ₁	<i>I</i>	<i>v'</i> ₁	<i>I</i>	<i>v'</i> ₁	<i>I</i>	<i>v'</i> ₁	Zuordnung
—		—		—		—		25328	00	25320	<i>q</i> —2060
—		25298	1	25298	1	25298	3	25297	5	25298	<i>q</i> —2090
—		25268	0	25263	¼	25262	2	25260	3	25263	<i>p</i> —2090
—		—		—		25200	1	25198	3	25199	<i>o</i> —2094
—		24613	½ b.	24606	0 b.	24614	0 b.	24609	½ b.	24610	?
—		24150	Bd. 0	24145	Bd. 0	24183	Bd. ½	24175	Bd. ½	24180	<i>q</i> —3208
—		22641	0	22639	0	22641	0	22643	½	22641	<i>k</i> —2064
—		22612	8	22612	7	22611	12	22610	12	22611	<i>k</i> —2094
—		—		—		—		22453	0	22453	<i>i</i> —2063
—		22424	3	22423	2	22422	4	22421	4	22422	<i>i</i> —2094
—		21536	Bd. ½	21450	Bd. 0	21478	Bd. 2	21500	Bd. 2	21491	<i>k</i> —3214
—		—		20942	¼	—		20938	½	20940	<i>g</i> —2099 [f]
20903	1	20902	(1)	20897	½	20900	2	20900	2	20900	<i>f</i> —2095
20884	0 ?	—		20875	0 ?	20877	0	—		20879	<i>e</i> —2059
20842	8	20845	7	20843	5	20840	10	20840	15	20842	<i>e</i> —2096
—		—		—		—		19722	Bd. ½	19722	<i>e</i> —3216

v' 2062 (½), 2094 (12), 3213 (2, Bd.).

Z y a n k a l i u m (Tabelle 146). (Bezeichnung: „Merck für wissenschaftliche Zwecke“ bzw. „Kahlbaum, reinst, D. Ap.V.“.)

Die Substanz wurde schon von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG¹⁶, von N. N. PAL und P. N. SEN GUPTA¹⁷ sowie von L. A.

¹⁵ Herrn Prof. Dr. R. SEKA, in dessen Institut und mit dessen Hilfe die Herstellung erfolgte, sei dafür auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

¹⁶ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem., Abt. B, 4, 1929, S. 299.

¹⁷ l. c., S. 9.

WOODWARD¹⁸ untersucht. P. H. geben die Lage der CN-Frequenz mit 2088 an, W. mit 2081, während P. S. zwei Ramanlinien bei 837 und 2080 finden. Die Substanz wurde nach zweimaliger Umkristallisation aus Wasser (Ausfällen mit Alkohol) mit und ohne Filterung — einmal nach Entfernung der schwachen Trübung durch Zentrifugieren — im ganzen dreimal aufgenommen und lieferte kombiniert aus allen drei Platten nur drei verschobene Linien, die *einer* Ramanfrequenz 2078 entsprechen. Von der Linie 838 war keine Andeutung vorhanden, obwohl das Spektrum scheinbar intensiver war als das der indischen Autoren. Es ist daher anzunehmen, daß diese Linie, wie schon P. KRISHNAMURTI¹⁹ vermutet, auf Verunreinigung des KCN mit KOCN, das eine stärkere Linie genau an dieser Stelle aufweist, zurückzuführen ist.

Tabelle 146.

Zyankalium KCN in Wasser. Platte 322, 332, 341.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
22629	3	<i>k</i> —2076	20911	0	<i>f</i> —2084	20864	3	<i>e</i> —2074
ν'	2078 (3).							

Im Widerspruch zu dieser Erklärung steht dann allerdings das Fehlen der starken CN-Linie, die im KOCN bei 2183 cm^{-1} liegt und daher eigentlich aufscheinen müßte. Sollte demnach die obige Annahme nicht zutreffen und die Frequenz 838 doch reell sein, dann wäre eventuell die Schwingung des K gegen CN dafür verantwortlich zu machen. Da undissoziierte KCN-Moleküle sicher in der Lösung vorhanden sind, ist eine solche Möglichkeit durchaus in Betracht zu ziehen.

Methylisonitril (Tabelle 147). (Bezeichnung: Selbst hergestellt.)

Herstellung: Aus Zyansilber + Methyljodid, bei 0.7 Atm. Überdruck und 90°. Behandlung der gebildeten Additionsverbin-

¹⁸ L. A. WOODWARD, Physikal. Ztschr. 31, 1930, S. 792.

¹⁹ P. KRISHNAMURTI, Ind. Journ. Phys. 14, 1930, S. 651.

derung mit konzentrierter KCN-Lösung nach GAUTIER²⁰. Mehrmalige fraktionierte Destillation. Siedepunkt 58° bei 740 mm. Aufnahmebedingungen: Kleinanordnung. Platte 343 bei ungefiltertem Hg-Licht, 20°, 0.05 mm Spalt, 6 Stunden Exposition. Platte 342 bei gefiltertem Hg-Licht. 20°, 0.07 mm Spalt, 6 Stunden Exposition. Das Zahlenmaterial der Tabelle 147 ist eine Kombination beider Aufnahmen. Jene Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben (also von den Hg-Linien *g*, *f*, *e* oder *c* angeregt wurden), sind mit einem Stern bezeichnet. Die Zuordnung gelingt ohne Anstand, doch erscheinen die Ramanlinien 1041 und 1456 nur einmal als verschobene Linien.

Tabelle 147.

Methylisonitril H₃C. NC. Platte 342, 343.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25230	2	<i>q</i> -2158	22647	5*	<i>e</i> -291	21526	3*	<i>e</i> -1412
25198	1	<i>p</i> -2155	22540	5	<i>k</i> -2165	21482	1*	<i>e</i> -1456
25133	1/2	<i>o</i> -2160	22353	1/4	<i>i</i> -2163	20878	0*	<i>g</i> -2161
24434	6	<i>q</i> -2954	22011	3*	<i>e</i> -927	20828	1/2*	<i>f</i> -2167
24400	3	<i>p</i> -2953	21897	1*	<i>e</i> -1041	20778	6*	<i>e</i> -2160
23776	1	<i>k</i> -929	21760	6	<i>k</i> -2945	20040	1/4*	<i>f</i> -2955
23288	1/2	<i>k</i> -1417	21704	1	<i>k</i> -3001	19985	5*	<i>e</i> -2953
23223	2*	<i>e</i> +285	21581	00*	<i>f</i> -1414	19935	1/2*	<i>e</i> -3003
22705	00	<i>f</i> -290	21570	1	<i>i</i> -2946	18015	5*	Hg, <i>c</i> -293
ν	290 (5), 928 (3), (1041) (1), 1414 (3), (1456) (1), 2161 (5), 2951 (6), 3002 (1).							

Äthylisonitril (Tabelle 148). (Selbst hergestellt.)

Herstellung: Analog dem Methylderivat bei 80°. Aufarbeitung nach GAUTIER²¹. Fünfmalige fraktionierte Destillation. Siedepunkt 75—76° bei 745 mm.

Aufnahmebedingungen und Ergebnis: Wie beim Methylderivat wurde zuerst eine Filteraufnahme (20°, 0.06 mm Spalt, 7 Stunden) gemacht, die ein Streuspektrum mit mittlerem Untergrund und starken Linien ergab. Die ungefilterte Aufnahme zeigte auf mittlerem Untergrund die in Tabelle 148 eingetragenen 46 verschobenen Streulinien, von denen wieder jene mit Stern bezeichnet sind, die auch in der Filteraufnahme vorkommen und

²⁰ A. GAUTIER, Ann. chim. phys. (4) 17, 1869, S. 216.

²¹ A. GAUTIER, l. c., S. 643.

daher zu Hg, *g*, *f*, *e*, *c* zuzuordnen sind. Die Zuordnung erfolgt widerspruchsfrei.

Tabelle 148.

Äthylisonitril $H_5C_2 \cdot NC$. Platte 345, 346.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25244	2	<i>q</i> -2144	23142	3 b.*	<i>e</i> +204	21652	$\frac{1}{4}$ b.*	<i>e</i> -2286 [<i>f</i>]
25208	1	<i>p</i> -2145	22793	2*	<i>f</i> -202	21595	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> -1343
25144	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> -2149	22735	6 b.*	<i>e</i> -203	21569	1	<i>i</i> -2947
24496	1	<i>q</i> -2892 [<i>k</i>]	22637	2*	<i>e</i> -301	21489	4 b.*	<i>e</i> -1449
24470	2	<i>q</i> -2918 [<i>p</i>]	22558	7	<i>k</i> -2147	20847	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> -2148
24437	5 b.	<i>q</i> -2951 [<i>p</i>]	22531	00	<i>f</i> -464	20792	5*	<i>e</i> -2146
24402	5 b.	<i>q</i> -2986 [<i>p, o, k</i>]	22461	2*	<i>e</i> -477	20056	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> -2882
24298	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> -2995	22370	2	<i>i</i> -2146	19987	3 b.*	<i>e</i> -2951
23876	2	<i>k</i> -829	22111	3*	<i>e</i> -827	19948	$\frac{1}{4}$ *	<i>e</i> -2990
23691	2	<i>k</i> -1014 [<i>i</i>]	21933	2*	<i>e</i> -1005	18102	4*	<i>c</i> -206
23608	2	<i>k</i> -1097	21850	2*	<i>e</i> -1088	18014	2 b.*	Hg, <i>c</i> -2294
23423	$\frac{1}{4}$ b.	<i>k</i> -1282 [<i>i</i>]	21827	3	<i>k</i> -2878	17828	$\frac{1}{4}$ *	<i>c</i> -480
23357	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1348	21788	2	<i>k</i> -2917	17539	0*	<i>b</i> +211
23319	0	?	21760	6 b.	<i>k</i> -2945	17474	1*	<i>c</i> -834 [<i>a</i>]
23250	4 b.	<i>k</i> -1455	21721	3	<i>k</i> -2984			
ν	205 (6 b.), 301 (2), 474 (2), 829 (3), 1010 (2), 1094 (2), 1284 ($\frac{1}{4}$ b.), 1345 ($\frac{1}{2}$), 1447 (4 b.), 2146 (7), 2884 (3), 2918 (2), 2948 (6 b.), 2986 (3).							

Tabelle 149.

Phenylisozyanat C_6H_5NCO . Platte 277.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24459	1	<i>k</i> -246	23182	5 s. b.	Hg, <i>k</i> -1523	21830	3	<i>e</i> -1108 [<i>f</i>]
24315	1	<i>q</i> -3073	23106	8	<i>k</i> -1599	21783	2	<i>e</i> -1155
24283	1 b.	<i>p</i> -3070	22693	4	<i>e</i> -245	21642	5 b.	<i>k</i> -3063
24219	1 b.	<i>o</i> -3074 [<i>k</i>]	22555	1	?	21501	5	<i>e</i> -1437
24089	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -616	22443	1	<i>e</i> -495	21428	4	<i>e</i> -1510
23946	2	<i>k</i> -759	22369	0	<i>f</i> -626	21346	10	<i>e</i> -1592
23698	4	<i>k</i> -1007	22323	2	<i>e</i> -615	19875	2 b.	<i>e</i> -3063 [Hg]
23678	1	<i>k</i> -1027	22179	2	<i>e</i> -759	18062	3	<i>c</i> -246
23595	2	<i>k</i> -1110	22028	0	<i>g</i> -1011	17697	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -611
23547	1	<i>k</i> -1158	21988	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -1007	17550	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -758
23512	1	<i>i</i> -1004	21934	7	<i>e</i> -1004			
23263	4	<i>k</i> -1442	21913	1	<i>e</i> -1025			
ν	246 (4), (490) (1), 616 (2), 759 (2), 1007 (7), 1026 (1), 1109 (3), 1157 (2), 1440 (5), 1510 (4), 1596 (8), 3070 (5 b.).							

Phenylisozyanat (Tabelle 149). (Bezeichnung: „Merck für wissenschaftliche Zwecke.“)

Vorbehandlung: Einmalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 16° , 0.06 mm Spalt, 3 Stunden Exposition. Ergebnis: Auf schwachem Untergrund ein kräftiges Streuspektrum mit $n = 34$ (1).

Tabelle 150.

 α -Naphthylisozyanat $C_{10}H_7NCO$. Platte 306.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24355	$\frac{1}{4}$?	23324	7	$k-1381$	21869	$\frac{1}{2}$	$e-1069$
24291	$\frac{1}{2}$	$p-3062$	23267	3	$k-1438$	21794	$\frac{1}{2}$	$e-1144$
24244	2 b.	$k-461 [o]$	23214	2	$k-1491$	21650	2	$k-3055 [g]$
24183	2	$k-522$	23190	3	$k-1515$	21610	$\frac{1}{4}$	$f-1385$
24152	3 b.	$k-553 [Hg]$	23128	6	$k-1577 [i]$	21565	5	$e-1373 [f]$
24014	2	$k-691$	23075	$\frac{1}{2}$	$k-1630 [i]$	21500	3 b.	$e-1438 [f]$
23914	0	?	22677	1 b.	$e-261$	21453	2	$e-1485 [i, g]$
23847	3	$k-858$	22479	2	$e-459 [f]$	21427	3	$e-1511 [f]$
23652	$\frac{1}{2}$	$i-864$	22417	1	$e-521$	21362	5	$e-1576$
23637	2	$k-1068$	22391	1	$e-547$	21322	$\frac{1}{4}$	$e-1616$
23557	2	$k-1148$	22240	1 b.	$e-698$	19888	3 b.	Hg, $e-3050$
23486	$\frac{1}{4}$?	22148	$\frac{1}{4}$	$f-847$	18136	$\frac{1}{2}$?
23448	$\frac{1}{4}$	$i-1068$	22089	2	$e-849$			
23364	$\frac{1}{4}$	$i-1152$	22047	$\frac{1}{4}$?			

ν (261) (1 b.), 459 (2), 522 (2), 550 (3 b.), 695 (2), 855 (3), 1069 (2), 1148 (2), 1380 (7), 1438 (3 b.), 1487 (2), 1513 (4), 1576 (6), 1623 ($\frac{1}{4}$), 3058 (2).

α -Naphthylisozyanat (Tabelle 150). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Dreimalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 18° , 0.06 mm Spalt, 6 Stunden Exposition; nach dreibis vierstündiger Belichtung tritt eine allmählich sich vertiefende Braunfärbung ein. Ergebnis: Sehr starker Untergrund; mittelstarkes, diffuses Streuspektrum mit $n = 40$ (5). Von den 15 Ramanlinien ist eine (261) unsicher.

Äthylrhodanid (Tabelle 151). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. Aufnahmebedingung: 16° , 0.05 mm Spalt, 4 Stunden Exposition. Ergebnis: Schwacher Untergrund, schwaches (insbesondere im violetten Teil) Streuspektrum mit $n = 27$ (1). Im abgeleiteten Ramanspektrum sind

zwei von neun Frequenzen wegen nur einmaligen Vorkommens unsicher. Die Lage der $C \equiv N$ -Frequenz ($\nu' = 2152 \text{ cm}^{-1}$) stimmt mit der von PETRIKALN-HOCHBERG²² im homologen Methylrhodanid gefundenen ($\nu' = 2145$) gut überein.

Tabelle 151.

Äthylrhodanid C_2H_5SCN . Platte 283.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24456	1	<i>q</i> -2932	22610	2	<i>e</i> -328	21740	3	<i>k</i> -2975
24413	1	<i>q</i> -2975 [<i>p</i>]	22554	8	<i>k</i> -2151	21583	1	<i>i</i> -2933
24357	1/2	<i>o</i> -2936	22363	3	<i>i</i> -2153 [<i>f</i>]	21501	2 s. b.	<i>e</i> -1437
24078	2	<i>k</i> -627	22316	5	<i>e</i> -622	20840	1	<i>f</i> -2155
23736	0	<i>k</i> -969	22256	1/2	?	20788	7	<i>e</i> -2150
23440	0	<i>m</i> -2152	21973	3	<i>e</i> -965	20005	1	<i>e</i> -2933
23262	1 s. b.	<i>k</i> -1443	21880	1	<i>f</i> -1115	19969	0	<i>e</i> -2969
23100	2	<i>e</i> +162	21830	2	<i>e</i> -1108	18148	2 b.	<i>c</i> -160
22779	4 b.	<i>e</i> +159	21770	6	<i>k</i> -2935	17684	2	<i>c</i> -624
ν'	160 (4 b.), (328) (2), 626 (5), 967 (3), (1112) (2), 1440 (2 s. b.), 2152 (7), 2934 (6), 2970 (3).							

Tabelle 152.

Äthylsenföf C_2H_5NCS . Platte 284.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24477	3	<i>q</i> -2911 [<i>p</i>]	22600	2	<i>k</i> -2105 [<i>f</i>]	21657	2	<i>e</i> -1281 [<i>f</i>]
24445	5 b.	<i>q</i> -2943 [<i>p</i>]	22557	2	<i>e</i> -381	21604	3	<i>e</i> -1334 [<i>i</i>]
24405	4 b.	<i>q</i> -2983 [<i>p, o</i>]	22519	3	<i>k</i> -2186	21572	2 b.	<i>i</i> -2944
24306	1/2	<i>o</i> -2987 [<i>k</i>]	22294	7	<i>e</i> -644	21535	1/4	<i>i</i> -2981 [<i>f</i>]
24059	3 b.	<i>k</i> -646	22142	2	<i>e</i> -796	21488	4 b.	<i>e</i> -1450
23768	3	<i>k</i> -937	22053	1/2	<i>f</i> -942	20829	4 s. b.	<i>e</i> -2109 [<i>f</i>]
23635	5	<i>k</i> -1070	21998	3	<i>e</i> -940	20757	2	<i>e</i> -2181
23590	1/2	<i>i</i> -926	21926	0	<i>f</i> -1069	20056	1	Hg, <i>e</i> -2882
23445	1/2	<i>i</i> -1071	21873	6	<i>e</i> -1065	19993	4	<i>e</i> -2945
23419	0	<i>k</i> -1286 [<i>m</i>]	21827	4	<i>k</i> -2878	19947	2	<i>e</i> -2991
23360	3	<i>k</i> -1345	21789	3	<i>k</i> -2916	17917	1/4	<i>c</i> -391
23319	1	<i>e</i> +381	21759	10	<i>k</i> -2946	17662	2	<i>c</i> -646
23247	4 b.	<i>k</i> -1458	21718	4	<i>k</i> -2987			
ν'	384 (2), 645 (7), (796) (2), 935 (3), 1069 (6), 1283 (1), 1340 (3), 1454 (4 b.), 2107 (3), 2183 (2), 2878 (4), 2914 (3), 2945 (10 b.), 2986 (4).							

²² A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Ztschr. Physik 8, 1930, S. 440.

Äthylsenföf (Tabelle 152). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 16°, 0.06 mm Spaltweite, 6 Stunden Exposition. Ergebnis: Schwacher Untergrund, kräftiges Streuspektrum mit $n = 38$ (0). Im abgeleiteten Ramanspektrum ist eine Frequenz (796) unsicher.

Isobutylsenföf (Tabelle 153). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. Aufnahmebedingung: 20°, 0.05 mm Spalt, 6 Stunden Exposition. Ergebnis: Schwacher Untergrund, mittelstarkes Streuspektrum, $n = 43$ (1). Im Ramanspektrum sind vier der abgeleiteten 19 Frequenzen unsicher; die Linie bei 1449 ist vielleicht doppelt.

Tabelle 153.

Isobutylsenföf C₄H₉NCS. Platte 302.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24483	1	<i>q</i> —2905 [<i>p</i>]	23253	4 b.	<i>k</i> —1452	21690	1/2	<i>e</i> —1248 [<i>f</i>]
24455	2	<i>q</i> —2933 [<i>p</i>]	22668	1/2	<i>m</i> —2924	21644	2	<i>e</i> —1294 [<i>i</i>]
24422	4	<i>q</i> —2966 [<i>p, o</i>]	22604	3 b.	<i>k</i> —2101	21591	4	<i>e</i> —1347 [<i>i, g</i>]
24388	1/2	<i>p</i> —2965 [<i>o</i>]	22523	3 b.	<i>k</i> —2182 [<i>e</i>]	21551	2	<i>e</i> —1387 [<i>i, f</i>]
24016	0	<i>k</i> —689	22349	1/4	<i>i</i> —2167 [<i>g</i>]	21492	4 b.	<i>e</i> —1446
23894	1/2	<i>k</i> —811	22247	3 b.	<i>e</i> —691	20838	3 b.	<i>e</i> —2100
23816	1/4	<i>k</i> —889	22151	1/2	? [<i>g</i>]	20766	3 b.	<i>e</i> —2172
23689	1/4	<i>i</i> —827	22125	3	<i>e</i> —813	20069	2	Hg, <i>e</i> —2869
23656	1/4	<i>k</i> —1049	22051	1/2	<i>e</i> —887	20033	2	<i>e</i> —2905
23623	3	<i>k</i> —1082 [<i>i</i>]	21987	2 b.	<i>e</i> —951	20005	2	<i>e</i> —2933
23575	1/4	<i>k</i> —1130	21897	1	<i>e</i> —1041	19971	2	<i>e</i> —2967
23453	1/2	<i>k</i> —1252	21843	4 b.	<i>k</i> —2876 [<i>e</i>]	17889	1 b.	<i>c</i> —419
23400	1/2	<i>k</i> —1305	21810	4	<i>k</i> —2895 [<i>e</i>]	17494	1/4	<i>c</i> —814
23355	3	<i>k</i> —1350	21773	4	<i>k</i> —2932			
23311	1/4	<i>k</i> —1394	21741	4	<i>k</i> —2964 [<i>g</i>]			

ν (419) (1 b.), 690 (3 b.), 816 (3), 888 (1/2), (951) (2 b.), 1045 (1), 1082 (3 b.), (1130) (1/4), 1250 (1/2), 1300 (2), 1348 (4), 1390 (2), 1449 (4 b.), 2100 (3 b.), 2170 (3 b.), (2862) (4), 2902 (4), 2933 (4), 2966 (4).

Phenylsenföf (Tabelle 154). (Bezeichnung: „Merck“.)

Vorbehandlung: Zweimalige Vakuumdestillation: Aufnahmebedingung: 18°, 0.05 mm Spalt, 3 1/2 Stunden Exposition; Filter-

anordnung. Ergebnis: Mittelstarker Untergrund, starkes Streuspektrum; $n = 22$ (3). Von den abgeleiteten 14 Ramanlinien kommen (wegen der Filterung) acht nur einmal als verschobene Linien vor und wurden daher geklammert angegeben. Die Linie bei 2100 ist sehr breit; die Schwärzung erstreckt sich über etwa 88 cm^{-1} . Dagegen ist die Frequenz 2172 von normaler Schärfe.

Die Aufnahme lag schon vor²³, als die Arbeiten von PETRIKALN-HOCHBERG²⁴ und von PAL-SEN GUPTA²⁵ erschienen, in welchen Messungen an derselben Substanz mitgeteilt werden. Im folgenden sind die bisher erzielten Resultate einander gegenübergestellt.

P. H. . . .	243 (1);	351 (0);	— ;	626 (0);	695 (0) ;
P. S. . . .	— ;	— ;	— ;	— ;	— ;
D.	246 (5);	357 (3);	494 (2);	616 (3);	683 (3 b.);
P. H. . . .	756 (0);	1007 (4);	1170 (2);	1245 (10);	1491 (3);
P. S. . . .	— ;	1004 ;	1168 ;	1246 ;	1488 ;
D.	749 (3);	1001 (8);	1166 (5);	1242 (10);	1489 (4);
P. H. . . .	1594 (10);	2067 ± 60 (6);	— ;	3061 (5);	
P. S. . . .	1589 ;	2092 ± 50 ;	— ;	3065 ;	
D.	1538 (10);	2100 ± 44 (4);	2172 (2);	3063 (1).	

Tabelle 154.

Phenylsenföf $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$. Platte 305.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
22692	5	<i>e</i> -246	21830	1/4	<i>f</i> -1165	20838	4 s. b.	<i>e</i> -2100
22584	3	<i>e</i> -354	21770	5	<i>e</i> -1168	20766	2	<i>e</i> -2122
22449	2	<i>e</i> -489	21696	10	<i>e</i> -1242	19875	1	<i>e</i> -3063
22323	3	<i>e</i> -615 [<i>f</i>]	21660	1/2	?	17948	2	<i>c</i> -360
22255	3 b.	<i>e</i> -683 [<i>f</i>]	21597	1/4	?	17810	1	<i>c</i> -498
22189	3	<i>e</i> -749	21549	0	? [<i>g</i>]	17690	1	<i>c</i> -618
21994	1	<i>f</i> -1001	21450	4	<i>e</i> -1488 [<i>g</i>]			
21937	8	<i>e</i> -1001	21350	10	<i>e</i> -1588			
ν	(246) (5), 357 (3), 494 (2), 616 (3), (683) (3 b.), (749) (3), 1001 (8), 1166 (5), (1242) (10), 1489 (4), (1588) (10), (2100) (4 s. b.), (2172) (2), (3063) (1).							

Beim Vergleich dieser Angaben fällt vor allem die Diskrepanz bezüglich der C : N-Frequenz auf, für die PAL-SEN GUPTA

²³ Vgl. auch A. DADIEU, Z. ang. Chem. 43, 1930, S. 800.

²⁴ l. c., S. 23.

²⁵ l. c., S. 9.

den viel tieferen Wert 2067 angeben; wenn es sich dabei auch um eine bandartig verbreiterte Linie mit nur ungenau zu bestimmendem Intensitätsmaximum handelt, so ist eine so starke Abweichung doch unverständlich. Auch daß die indischen Autoren die Linie 2172 nicht finden, ist verwunderlich, da in diesem Teil des Spektrogramms ihre Intensitätsangaben höher liegen als meine, soweit ein solcher Vergleich zulässig ist. Jedenfalls ist auf dem der Tabelle 154 zugrunde liegenden Spektrogramm die Linie bei $\nu'_1 = 20766$ vollkommen deutlich vorhanden.

Tabelle 155.

p-Tolylsenfö! $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$. Platte 303.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24111	0	<i>k</i> —594	22529	2	<i>k</i> —2176	21641	1/2	<i>k</i> —3064 [<i>f</i>]
23916	3	<i>k</i> —789	22436	2	<i>e</i> —502	21600	1	<i>i</i> —2916
23727	1/2	<i>i</i> —789	22351	1/2	<i>e</i> —587 [<i>i</i>]	21570	3	<i>e</i> —1368
23684	0	<i>k</i> —1021	22296	2	<i>f</i> —699	21540	1/4	<i>i</i> —2976 [<i>g</i>]
23528	5	<i>k</i> —1177	22240	3	<i>e</i> —698	21499	2	<i>e</i> —1439 [<i>f</i>]
23491	2	<i>m</i> —2101 [<i>i</i>]	22204	1/2	<i>f</i> —791	21440	7	<i>e</i> —1498 [<i>g</i>]
23455	7	<i>k</i> —1250	22148	5	<i>e</i> —790	21391	3	<i>f</i> —1604
23421	1/4	<i>m</i> —2171	22052	2	<i>e</i> —882	21365	1	<i>e</i> —1573
23387	1/2	?	22013	1/4	? [<i>g</i>]	21336	15	<i>e</i> —1602
23339	3	<i>k</i> —1366 [<i>i</i>]	21915	2	<i>e</i> —1023	20838	4 s. b.	<i>e</i> —2100
23303	1/2	?	21823	4	<i>f</i> —1172	20768	2	<i>e</i> —2170
23270	3	<i>k</i> —1435 [<i>i</i>]	21786	2	<i>k</i> —2919	20019	2	<i>e</i> —2919
23224	1	} <i>k</i> —1494	21764	10	<i>e</i> —1174 [<i>f</i>]	19960	0	<i>e</i> —2978
23198	4		21733	1	<i>k</i> —2972	17968	3	<i>c</i> —340
23094	8	<i>k</i> —1611	21700	15	<i>e</i> —1238	17798	1/2	<i>c</i> —510
22598	5	<i>k</i> —2107 [<i>e</i>]	21664	1/2	?	17516	3	<i>c</i> —792

ν' (340) (3), 506 (2), 590 (1/2), 698 (3), 790 (5), (882) (2), 1023 (2), 1174 (10), 1244 (10), 1367 (3), 1437 (2), 1496 (7 d.), (1573) (1), 1606 (10), 2103 (4 s. b.), 2172 (2), 2918 (2), 2976 (1), (3064) (1/2).

p-Tolylsenfö! (Tabelle 155). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: Fünfmalige Vakuumdestillation. Aufnahmebedingung: 30°, 0.04 mm Spalt, 4 Stunden Exposition. Bei der Bestrahlung tritt schwache Gelbfärbung ein. Ergebnis: Auf starkem Untergrund ein starkes im Violett (wegen der Gelbfärbung) etwas unterexponiertes Streuspektrum; $n = 48$ (4).

Von den 19 errechneten Ramanfrequenzen erscheinen vier nicht ganz gesichert. Als auffällig ist zu erwähnen, daß von den zum Phenylrest gehörigen Frequenzen, nämlich 600, 1000, 1170, 1600, 3060 nur die Linien 1170 und 1600 kräftig vertreten sind, während die anderen nur schwach angedeutet sind oder fehlen. Von den zwei CN-Frequenzen ist wieder die niedrigere sehr breit ($2103 \pm 51 \text{ cm}^{-1}$), während die höhere normale Unschärfe zeigt.

Diskussion.

Um einen besseren Überblick über das Verhalten der die Zyangruppe charakterisierenden Frequenzen zu vermitteln, sind in Fig. 3 die Ramanlinien sämtlicher bisher untersuchten Zyanverbindungen zusammengestellt. Spalte 1 trägt eine fortlaufende Nummer, dann folgen Name und Formel der Substanz; in Spalte 4 ist der Autor angegeben, von dem die Untersuchung stammt²⁶, in Spalte 5 die betreffende Zyanfrequenz in cm^{-1} , während in Spalte 6 die Linie noch in die Wellenzahlskala eingezeichnet ist.

Bei Betrachtung dieser Figur fällt zunächst einmal die außerordentliche *Konstanz der CN-Frequenz* in den Nitrilen der Paraffinreihe ins Auge. Die Unterschiede liegen hier innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Eine geringe Erhöhung zeigt sich in den Estern der Zyanessigsäure (9, 10), die Substitution am Benzolkern (11, 12) verursacht eine deutliche Erniedrigung, während der Wert im Benzylcyanid (13) wieder gleich dem der aliphatischen Nitrile ist.

Diese Konstanz steht in auffallendem *Gegensatz zu dem Verhalten der NC-Gruppe* in den Isonitrilen (24, 25), deren Frequenz vom Bau des übrigen Moleküls offenbar merklich stärker beeinflußt wird. Jedenfalls ruft schon eine so geringe Variation des Substituenten, wie sie beim Übergang vom Methyl- zum Äthylisonitril (24 und 25) statthat, eine deutliche Verschiebung der Linie hervor.

²⁶ Mit D. sind die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen bezeichnet; D. K. bedeutet A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH (die römische Ziffer in der Klammer gibt die Ziffer der Mitteilung), P. H. ist die Abkürzung für A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem., Abt. B, 3, 1929, S. 217, 405, bzw. 8, 1930, S. 440; K. = P. KRISHNAMURTI, Ind. Journ. Phys. 14, 1930, S. 651; P. S. = N. N. PAL und P. N. SEN GUPTA, Ind. Journ. Phys. 14, 1930, S. 611.

Von weiterem Interesse ist die Erniedrigung, welche die Zyanfrequenz in dissoziationsfähigen Molekülen erleidet, ganz unabhängig davon, ob die Dissoziation nun wirklich eintritt oder nicht²⁷. Den tiefen Werten in der Blausäure (14) und ihren Alkalisalzen (15, 16) stehen die hohen in den Estern gegenüber (2—7, 11—13). Analoge Verhältnisse finden sich auch bei den Rhodanverbindungen, wo ebenfalls der Übergang von den Salzen (31—34) zu den Estern (29, 30) mit einer Frequenzerhöhung von zirka 100 cm^{-1} verbunden ist.

Es scheint übrigens, als ob diesem Verhalten eine tiefere Gesetzmäßigkeit zugrunde liegen würde, denn die genannte Erscheinung ist keineswegs auf die CN-Gruppe allein beschränkt. Ganz dieselbe Beeinflussung erfährt z. B. die C = O-Frequenz bei Veresterung der Karbonsäuren und die NO₂-Frequenz beim Übergang vom Na-Nitrit zum Nitromethan²⁸. Während nämlich der CO-Wert in den Säuren im Mittel bei 1653 liegt²⁹, beträgt er für die Ester zirka 1726; und im NaNO₂ findet man für NO₂ 1303, gegen 1400 im CH₃NO₂³⁰.

Was den hohen Absolutwert der für die NC-Gruppe charakteristischen Frequenzen bei den *Isonitrilen* (24, 25) und den *Senfölen* (35—39) anlangt, sei auf Abschnitt III verwiesen, in welchem diese Tatsache im Zusammenhang mit der Konstitution der Körper eingehend behandelt ist.

Neben den eben erwähnten, die Zyangruppe betreffenden Beobachtungen ist noch die Lage der C—H-Frequenz in der *Blausäure* von Interesse. Der hohe Wert bei 3220 bildet ein

Tabelle 157.

	Substanz	ν'		Substanz	ν'
De.	HC \equiv CH	3320	D. K.	Cl ₂ HC—CHCl ₂	2986
D.	HC \equiv N	3220	D. K.	H.CO.OH	2951
D. K.	Cl ₂ C = CHCl	3080	D. K.	H.CO.C ₆ H ₅	2922
D. K.	H.C ₆ H ₅	3050	D. K.	H.CO.NH ₂	2882
D. K.	H.CCl ₃	3016	D. K.	H.CO.CCl ₃	2867

²⁷ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 1.²⁸ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c. S. 3.²⁹ A. CARELLI, P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Ztschr. Physik 57, 1928, S. 511.³⁰ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 3.

Nr.	Name	Formel	Autor	Frequenz	ν
1	Dicyan	NC.CN	P. H.	2334	
2	Acetonitril	CH ₃ .CN	D.	2250	
3	Propionitril	C ₂ H ₅ .CN	D. K. (IX)	2246	
4	Butyronitril	C ₃ H ₇ .CN	D.	2245	
5	Valeronitril (iso)	(CH ₃) ₂ .CH.CH ₂ .CN	D.	2245	
6	Capronitril (iso)	(CH ₃) ₂ .CH.CH ₂ .CH ₂ .CN	D.	2241	
7	Äthylencyanid	CN.CH ₂ .CH ₂ .CN	D.	2254	
8	Cyanessigsäure	CN.CH ₂ .CO ₂ H	D.	2254	
9	Cyanessigsäures Methyl	CN.CH ₂ .CO ₂ .CH ₃	P. H.	2266	
10	Cyanessigsäures Äthyl	CN.CH ₂ .CO ₂ .C ₂ H ₅	D. K. (V)	2258	
11	Benzonitril	C ₆ H ₅ .CN	D. K. (IV)	2227	
12	Tolunitril (ortho)	CH ₃ .C ₆ H ₄ .CN	D.	2225	
13	Benzylcyanid	C ₆ H ₅ .CH ₂ .CN	D. K. (IX)	2248	
14	Blausäure	HCN	D.	2062, 2094	
15	Cyankalium	KCN	D.	2081	
16	Cyannatrium	NaCN	K.	2085	
17	Quecksilbercyanid	Hg(CN) ₂	K.	2192	
18	Kaliumsilbercyanid	KAg(CN) ₂	P. S.	2110	
19	Kaliumcuprocyanid	KCu(CN) ₂	P. S.	2110	
20	Kaliummercuricyanid	K ₂ Hg(CN) ₄	P. S.	2150	
21	Kaliumzinkcyanid	K ₂ Zn(CN) ₄	P. S.		
22	Kaliumcadmiumcyanid	K ₂ Cd(CN) ₄	P. S.	2161	
23	Kaliumferrocyanid	K ₄ Fe(CN) ₆	K.		

Fig. 3.

Nr.	Name	Formel	Autor	Frequenz	ν
24	Methylisocyanid	$\text{CH}_3 \cdot \text{NC}$	D.	2161	
25	Äthylisocyanid	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}$	D.	2146	
26	Kaliumcyanat	KOCN	P. S.	2183	
27	Phenylisocyanat	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCO}$	D.	—	
28	Naphthylisocyanat (α)	$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NCO}$	D.	—	
29	Methylrhodanid	CH_3SCN	P. H.	2145	
30	Äthylrhodanid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$	D.	2152	
31	Rhodankalium	KSCN	D. K.	2061 (b.)	
32	Rhodannatrium	NaSCN	D. K.	2076 (b.)	
33	Rhodan ammonium	NH_4SCN	D. K.	2066 (b.)	
34	Rhodanbarium	$\text{Ba}(\text{SCN})_2$	K.	2053 (b.)	
35	Äthylisocyanid	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NCS}$	D.	2107, 2183	
36	Isobutylisocyanid	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$	D.	2100 (b.), 2170 (b.)	
37	Allylisocyanid	$\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NCS}$	D. K.	2108, 2159	
38	Phenylisocyanid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCS}$	D.	2100 (s. b.), 2171	
39	p-Tolylisocyanid	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCS}$	D.	2103 (s. b.), 2171	
40	Dicyandiamid	$(\text{CN} \cdot \text{NH}_2)_2$	D. K.	2156, 2195	

Analogon zum Verhalten im Azetylen und zeigt den starken konstitutiven Einfluß, den benachbarte Bindungen in manchen Fällen ausüben können. Stellt man alle jene Moleküle zusammen, die nur eine einzige durch H besetzte C-Valenz aufweisen, dann gelangt man zu beiliegender Tabelle 157, welche die systematische Veränderung der C—H-Bindung mit der sich ändernden Valenzbeanspruchung des C-Atoms erkennen läßt.

III. Konstitutionsprobleme.

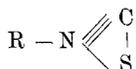
Die systematisch durchgeführten Untersuchungen an zirka 200 verschiedenen organischen Substanzen haben den Beweis geliefert, daß den einzelnen Bindungsarten Ramanlinien in ganz bestimmten Frequenzbereichen zukommen³¹. So z. B. liefert:

die Bindung	X—H	Frequenzen zwischen	2600 bis	3400	cm^{-1}
„	„	X=X	„	„	1300 „ 1800 cm^{-1}
„	„	X≡X	„	„	1900 „ 2400 cm^{-1}

Umgekehrt kann man aus dem Erscheinen von Linien in diesen Bereichen auf das Vorhandensein der entsprechenden Bindungen im Molekül zurückschließen und das Ramanspektrum läßt sich daher in gewissen Fällen zur Klärung von Konstitutionsproblemen heranziehen³².

1. Konstitution der Senföle und Isozyanate.

Das Auftreten von zwei Frequenzen bei zirka 2100 und 2170 im *Allylsenföl*, also mitten im Gebiet der dreifachen Bindung, deutet darauf hin, daß die klassische Formulierung der Senföle, $R.N=C=S$, nicht zutreffend sein kann und dementsprechend wurde schon vor einiger Zeit³¹ die Formel

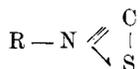


in Vorschlag gebracht. Die Untersuchung einer Reihe weiterer Senföle in der vorliegenden Arbeit (vgl. Fig. 4) hat das Ergebnis am *Allylsenföl* vollkommen bestätigt. Allerdings ist die angegebene Formel vom Standpunkt der Elektronentheorie der chemi-

³¹ Vgl. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 437.

³² A. DADIEU, l. c. S. 26.

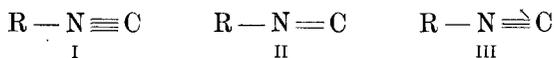
sehen Valenz nicht korrekt und dürfte im Sinne der Oktettregel besser folgendermaßen zu schreiben³³ sein:



Im Gegensatz dazu ergibt nun die Untersuchung der *Isozyanate* (vgl. Fig. 4) keine Frequenzen im Gebiet der dreifachen Bindung. Wohl aber finden sich im Ramanspektrum des Phenylisozyanats, wenn man diejenigen Linien eliminiert, die allen Benzolderivaten gemeinsam sind und daher erwiesenermaßen dem Phenylrest zugehören, unter anderen zwei neue Frequenzen [1440 (5) und 1510 (4)] im Gebiete der doppelten Bindung. Der Ramanbefund bestätigt also hier die klassische Formulierung der Isozyanate $\text{R} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O}$ und spricht für eine bedeutende Verschiedenheit ihrer Struktur gegenüber der der Senföle.

2. Die Konstitution der Isonitrile.

Zwischen den drei bisher für die Konstitution der Isonitrile angegebenen Formeln³⁴



müßte sich auf Grund des Ramanspektrums eine Entscheidung treffen lassen. Wie die Betrachtung der Fig. 5 zeigt, liegt die der NC-Schwingung entsprechende Frequenz im Gebiet der dreifachen Bindung. Dieses Ergebnis ist mit keiner der beiden klassischen Formeln I und II verträglich, sondern spricht eindeutig für das von der Oktett-Theorie geforderte Strukturbild III.

Die Anordnung der Valenzelektronen in den Isonitrilen kommt nach dieser Vorstellung so zustande, daß der Stickstoff eines seiner fünf Elektronen an den Kohlenstoff abgibt, wodurch C negativ und N positiv wird und die beiden letzteren sechs, H und N dagegen zwei Elektronen gemeinsam haben.



³³ Bezüglich der Schreibweise vgl. EPHRAIM, Chemische Valenz- und Bindungslehre.

³⁴ Vgl. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc., bzw. G. N. LEWIS, „Valence“ 1923, S. 127.

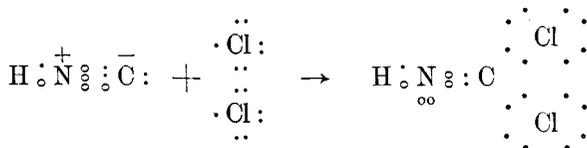
In der vereinfachten Schreibweise des Formelbildes III deutet die Pfeilspitze die Richtung des Elektronenüberganges von N zum C an.

Zu einer ganz analogen Darstellung gelangt man, wie das nachfolgende Schema zeigt, für die isomeren Nitrile.



Die Elektronenanordnung ist dabei mit der des Isonitrils identisch, nur in der Verteilung der Massen findet eine geringe Verschiebung statt. Diese große Ähnlichkeit in den beiden Formeln läßt auch die vollständige Analogie im Aufbau der in Fig. 5 dargestellten Ramanspektren isomerer Alkylzyanide verständlich erscheinen.

Auch mit dem *chemischen* Verhalten der Isonitrile steht die angegebene Formel in bester Übereinstimmung. Während nämlich N seine gesamten Valenzelektronen bereits mit C bzw. H gemeinsam hat und daher ein vollkommen beanspruchtes Oktett besitzt, verfügt C über ein Paar unbesetzter Elektronen, die noch mit anderen Atomen koordinieren können; dabei kehrt das dem N entlehnte Elektron an seinen ursprünglichen Platz zurück und der geladene Zwangszustand wird aufgehoben. Die Reaktion mit Chlor stellt sich demnach folgendermaßen dar:



Tatsächlich verlaufen auch alle Additionsreaktionen der Isonitrile (mit Cl, O, H₂S usw.) so, daß sich die Addenden an das C-Atom anlagern.

In letzter Zeit ist das Vorhandensein einer dreifachen Bindung in den Isonitrilen noch durch die Messung zweier anderer physikalischer Größen bestätigt worden. H. LINDEMANN und L. WIEGREBE³⁵ kommen auf Grund von *Parachormessungen*, HAMMIK-NEW-SIDGWICK-SUTTON³⁶ auf Grund von *Parachor-* und *Dipolbestimmungen* ebenfalls zu einer Bestätigung der Formel III.

³⁵ H. LINDEMANN und L. WIEGREBE, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 1650.

³⁶ D. L. HAMMIK, R. C. NEW, N. V. SIDGWICK und L. E. SUTTON, Journ. Chem. Soc. 1930, S. 1876.

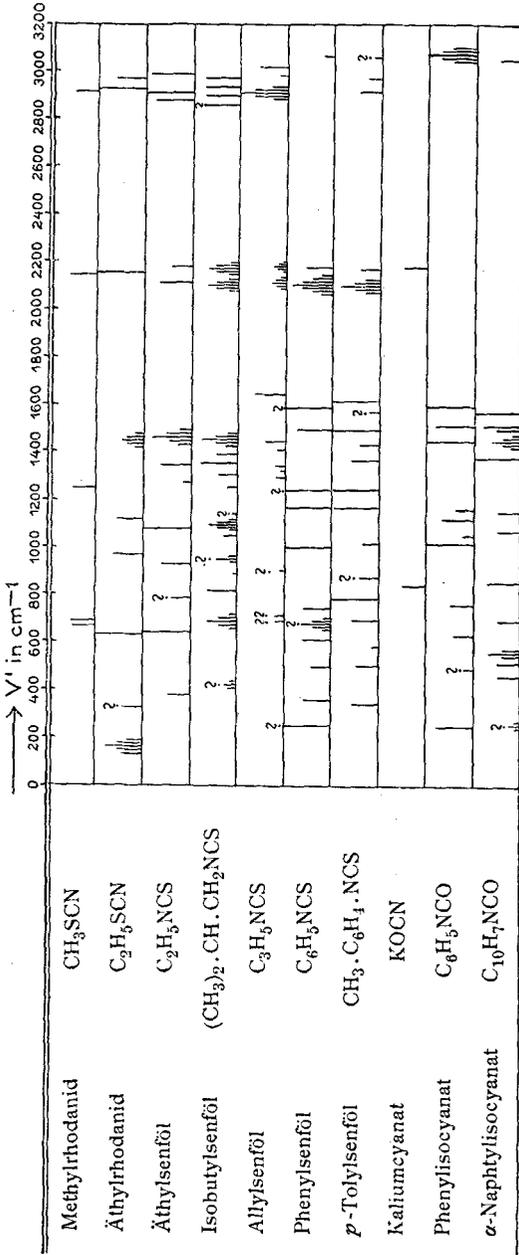


Fig. 4.

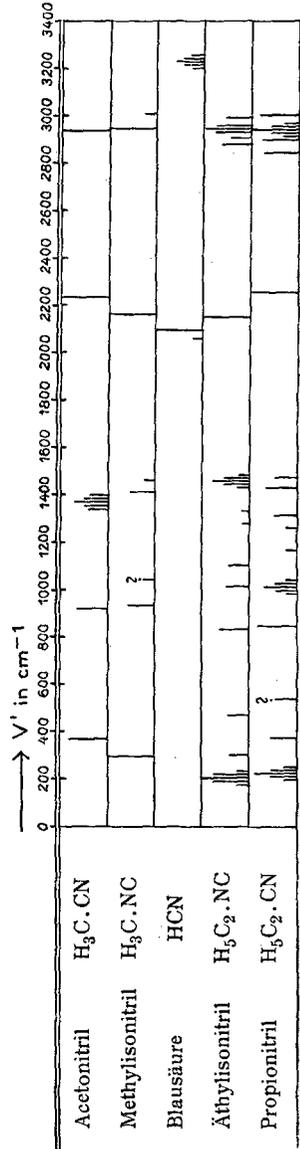


Fig. 5.

3. Die Konstitution der Blausäure.

Aller Voraussicht nach stand zu erwarten, daß man die noch immer nicht restlos geklärte Frage nach der Konstitution der Blausäure³⁷ auf Grund des Ramanbefundes würde entscheiden können. Zu diesem Zweck wurde schon einmal³⁸ versucht, die Substanz aufzunehmen, jedoch konnte damals (vgl. S. 450) kein sauberes Spektrum erzielt werden. Neuerliche, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuche waren dagegen erfolgreich und lieferten für reine wasserfreie Blausäure das auf S. 451 mitgeteilte und in Fig. 5 zeichnerisch dargestellte Streuspektrum.

Kennt man nun einerseits die Lage der CN- und NC-Frequenz in den Nitrilen bzw. Isonitrilen und berücksichtigt man zweitens, daß der Übergang vom Ester zur Säure, wie S. 461 gezeigt wird, ganz allgemein mit einer Erniedrigung der Frequenz verbunden ist, dann wird man die schwache Frequenz bei 2062 wohl kaum anders als zur isomeren Form HNC gehörig interpretieren dürfen³⁹. Der aus dem Verhältnis der Linienintensitäten geschätzte Anteil an Isoblausäure dürfte von der Größenordnung $\frac{1}{2}\%$ sein. Damit erscheint das Ergebnis USHERWOODS⁴⁰, nach dem flüssige Blausäure als tautomeres Gemisch von HCN und HNC mit überwiegend HCN anzusprechen ist, wohl gesichert.

Ein Teil der in dieser Arbeit untersuchten Körper wurde mir von den Firmen E. MERCK, Darmstadt, und SCHERING-KAHLBAUM, Berlin, leihweise überlassen, wofür ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danken möchte. Ganz besonderen Dank schulde ich ferner Frl. Dr. F. JELE für die Herstellung der beiden Isonitrile sowie die Reinigung sämtlicher untersuchter Substanzen.

³⁷ Vgl. z. B. KARER, Lehrb. d. organ. Chem., Leipzig 1928, sowie E. H. USHERWOOD, Journ. Chem. Soc. 121, 1922, S. 1604, und C. J. ENKLAAR, Chem. Centr. 1926, II., S. 559.

³⁸ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, l. c., S. 1.

³⁹ Vgl. A. DADIEU, Naturwiss. 18, 1930, S. 895.

⁴⁰ l. c. S. 28, Fußnote 3.