

Studien zum Ramaneffekt

XIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Halogenderivate)

Von

A. DADIEU

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Dezember 1930)

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse einiger Aufnahmen von Streuspektren, die sich teils auf neue Substanzen beziehen (*n*-Butylchlorid, Tetrabromkohlenstoff, 1, 3-Dibrompropan, α -Bromnaphthalin, *n*-Propyl- und *n*-Butyljodid), teils Wiederholungen früherer Messungen darstellen, die den heutigen Anforderungen an Vollständigkeit und Verlässlichkeit nicht mehr entsprechen (Äthylchlorid, Methylenbromid, Methyl-, und Äthyljodid, Jodbenzol). Zu einem Teil der Aufnahmen wurde mit Erfolg die kürzlich von A. DADIEU (vgl. Mitteilung XI) beschriebene „Kleinanordnung“ verwendet, bei der man mit nur 2.5 cm^3 Substanz auskommt und mit oder ohne Filter (Chinosol) beobachten kann. Endlich wurde auch eine Aufnahme an Phosgen und an verflüssigtem Chlor gemacht.

Äthylchlorid (Tabelle 172). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation. Aufnahmebedingungen: Die Substanz wurde bei hinreichend niedriger Temperatur in das Aufnahmegefäß gebracht und dieses fest verschlossen. Da die Aufnahmetemperatur 20° betrug, der Siedepunkt von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bei 12° liegt, so ist die Substanz unter Überdruck verflüssigt. Zwei Aufnahmen wurden gemacht bei 0.08 mm Spaltweite; die eine mit 14 Stunden Exposition im gefilterten, die andere mit 10 Stunden Exposition im ungefilterten Licht. In beiden Fällen

ergab sich ein starkes Streuspektrum auf nur schwachem Untergrund. Tabelle 172 enthält die kombinierten Ergebnisse. Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben, sind mit einem Stern bezeichnet. Blieb dabei die Intensität nahe unverändert, so ist die Linie nur durch Primärlinien mit Frequenzen kleiner als 23039 (Hg—*g*) erregt; wird die Intensität geringer, ohne aber ganz zu verschwinden, dann handelt es sich um eine Linie, die sowohl von Hg—*k* als von Hg—*f* oder Hg—*e* erregt wurde und entsprechend zuzuordnen ist. Beispiel $\nu = 21551$ in Tabelle 172.

Tabelle 172.

Äthylchlorid C₂H₅. Cl. Platte 370, 371.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24466	5	<i>q</i> —2922 <i>S</i>	22654	1*	<i>f</i> —341	21587	3	<i>i</i> —2929 <i>S</i>
24422	6b.	<i>q</i> —2966 [<i>p</i>] <i>S</i>	22604	5*	<i>e</i> —334 <i>S</i>	21551	3b.	<i>i</i> —2965 <i>S</i>
24387	1b.	<i>p</i> —2966 <i>S</i>	22502	1/2	<i>e</i> —436			0*
24360	2	<i>k</i> —345 [<i>o</i>] <i>S</i>	22386	1/4	<i>g</i> —653	21493	4*	<i>e</i> —1445
24047	5	<i>k</i> —658 <i>S</i>	22341	3*	<i>f</i> —654	20062	3*	Hg, <i>e</i> —2876
23864	3	<i>i</i> —652 <i>S</i>	22283	10*	<i>e</i> —655 <i>S</i>	20006	5*	<i>e</i> —2932 <i>S</i>
23738	1	<i>k</i> —967	21974	4*	<i>e</i> —964 <i>S</i>	19968	5*	<i>e</i> —2970 <i>S</i>
23632	3	<i>k</i> —1073 <i>S</i>	21873	3*	<i>e</i> —1065 <i>S</i>	18633	5*	<i>c</i> +325
23596	1*	<i>e</i> +658	21830	4b.	<i>k</i> —2875 <i>S</i>	17974	5*	<i>c</i> —334
23442	0	<i>i</i> —1074	21776	8	<i>k</i> —2929 <i>S</i>	17867	0*	<i>c</i> —441
23269	3*	<i>e</i> +331	21742	8	<i>k</i> —2963 <i>S</i>	17656	7*	<i>c</i> —652 <i>S</i>
23250	3	<i>k</i> —1455	21662	0s.b.*	<i>e</i> —1276			
ν	337 (5), 438 (1/2), 655 (10), 966 (4), 1071 (3), (1276) (1/2 b.), 1448 (4), 2875 (4 b.), 2930 (8 b.), 2966 (8).							

An Äthylchlorid haben bisher beobachtet: wir selbst (Mitteilung V, Tabelle 61) und ein wenig später SÖDERQVIST¹. Durch den Vergleich mit anderen Äthylderivaten kamen wir schon vor längerer Zeit zur Überzeugung, daß unsere Zuordnung (Tabelle 61) zum Teil unrichtig sei. Aus diesem Grunde und weil sich auch bei verbesserter Zuordnung unsere Ergebnisse mit denen SÖDERQVISTS durchaus nicht vereinen ließen, erfolgte die Wiederholung der Messung, bei der wir absichtlich überexponierten. Auch die jetzigen Ergebnisse lassen sich in vielen Punkten mit dem Befund SÖDERQVISTS nicht in Einklang bringen; ein *S* in der Tabelle be-

¹ J. SÖDERQVIST, Ztschr. Physik 59, 1930, S. 446.

deutet, daß die betreffende Linie auch in seinem Spektrogramm angegeben ist. Man sieht, daß ganz starke Linien von ihm nicht gefunden wurden; die Ursache ist uns unbekannt. SÖDERQVIST gibt an: $\Delta\nu = 97, 151, 657, 1070, 2934, 2965, 2977 \text{ cm}^{-1}$.

n-Butylchlorid (Tabelle 173). (Bezeichnung: Schuchardt.)

Vorbehandlung: Über CaCl_2 getrocknet und zweimal bei vermindertem Druck destilliert. Aufnahmebedingungen: Bei Platte

Tabelle 173.

n-Butylchlorid C_4H_9 . Cl. Platte 368, 369.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24480	3	<i>q</i> —2908	22693	1*	<i>f</i> —302	21745	5	<i>k</i> —2960
24449	3	<i>q</i> —2939 [<i>p</i>]	22636	3*	<i>e</i> —302	21704	2*(0)	{ <i>k</i> —3001 <i>f</i> —1291
24423	4 b.	<i>q</i> —2965 [<i>p, o</i>]	22605	4*	<i>e</i> —333	21645	4 b.*	<i>e</i> —1293 [<i>i</i>]
24387	0	<i>q</i> —3001 [<i>p, o</i>]	22507	1/4*	(<i>f</i> —488) ?	21586	1/2 b.	<i>i</i> —2930
24053	4	<i>k</i> —652	22466	2*	<i>e</i> —472	21556	1*(0)	{ <i>f</i> —1439 <i>i</i> —2960
23982	1/2 b.	<i>k</i> —723	22347	2*	<i>f</i> —648	21494	5 b.*	<i>e</i> —1444
23898	1	<i>k</i> —807	22292	8*	<i>e</i> —646	20065	4*	Hg, <i>e</i> —2873
23866	1/2	<i>i</i> —650	22217	4 s. b.*	<i>e</i> —721	20028	3*	<i>e</i> —2910
23834	1	<i>k</i> —871	22133	4*	<i>e</i> —805	19983	4*	<i>e</i> —2955
23806	0	<i>k</i> —899 [<i>i</i>]	22066	3*	<i>e</i> —872	18011	2*	Hg, <i>c</i> —297
23699	0 ?	<i>i</i> —817	22041	1*	<i>e</i> —897	17974	2*	<i>c</i> —334
23649	3	<i>k</i> —1056	22010	1/2*	<i>e</i> —928	17842	1/2*	<i>c</i> —466
23594	2	<i>k</i> —1111 [+ <i>e</i>]	21972	1	?	17656	4*	<i>c</i> —652
23517	0 b.	?	21889	3*	<i>e</i> —1049	17570	2*	<i>c</i> —738
23461	1/4	<i>i</i> —1055	21835	6*(3)	{ <i>k</i> —2870 <i>e</i> —1103	17500	2*	<i>c</i> —808
23409	3 b.	<i>k</i> —1296	21802	5	<i>k</i> —2903			
23268	1/2**	<i>e</i> +330	21766	4	<i>k</i> —2939			
23256	4 s. b.	<i>k</i> —1449						

ν 302 (3), 333 (4), 469 (2) 650 (8), 722 (4 s. b.), 800 (4), 871 (3), 898 (1), (928) (1/2), 1053 (3), 1107 (6), 1294 (4 b.), 1445 (6 b.), 2872 (3), 2906 (5), 2936 (4), 2960 (5), 3001 (0).

Nr. 368 wurde bei 20°, 0.08 mm Spalt und durch Chinosol gefiltertem Licht 11 Stunden exponiert; bei Platte Nr. 369 war unter sonst gleichen Verhältnissen die Expositionszeit bei ungefiltertem Licht 9 Stunden. Trotzdem ist der violette Teil noch etwas unterexponiert. Ergebnis: Die Ausmessungen an beiden Platten sind in Tabelle 173 wieder kombiniert; jene Linien, die auf beiden Platten vorkommen, sind mit einem, jene, die nur auf der Filteraufnahme erscheinen, mit zwei Sternen bezeichnet. Daß

der letztere Fall überhaupt eintritt, liegt an der etwas größeren Intensität dieser Aufnahme. Während die mit einem Stern bezeichneten Linien gewöhnlich auf beiden Platten nahe gleiche relative Intensität haben, bilden diesbezüglich die Linien $\nu' = 21835, 21704, 21556$ insofern Ausnahmen, als die Dichte auf der gefilterten Platte merklich geringer ist; dementsprechend erfolgte die Zuordnung dieser Linien in doppelter Art. Die nur in der ungefilterten Aufnahme auftretende Linie $\nu'_1 = 21972$ blieb unzugeordnet.

Methylenbromid (Tabelle 174). (Bezeichnung: De Haën.)

Eine Messung an dieser Substanz wurde bereits in Mitteilung IX, Tabelle 118, mitgeteilt; die Beobachtung wurde da-

Tabelle 174.

Methylenbromid CH_2Br_2 . Platte 347, 348.

ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung	ν'_1	I	Zuordnung
24881	2 b.	$k+176$	23110	6 *	$e+172$	19951	3 *	$e-2987$
24399	4 b.	$q-2989$	22767	8 *	$e-171$	19887	0	Hg; $e-3051$
24364	2	$p-2989$	22660	$\frac{1}{2}$ *	$e-278$	18882	0	$e-574$
24301	2 b.	$o-2992$	22463	$\frac{1}{2}$ *	$g-576$	18476	5 *	$c+168$
24127	6	$k-578$	22421	2 *	$f-574$	18131	7 *	$c-177$
24065	3 b.	$k-640$	22364	10 *	$e-574$ [f]	17907	1	$b+579$ [a]
23940	2	$i-576$	22303	4 *	$e-635$	17844	$\frac{1}{2}$	$a+579$
23571	0 *	$e+633$ [f]	21842	0 *	$e-1096$	17730	6 *	$c-578$
23514	3 *	$e+576$	21721	4	$k-2984$	17670	3 *	$c-638$
23313	3	$k-1392$	21662	$\frac{1}{2}$ *	$g-1377$?	17502	3 *	$b+174$
23211	0	$g+172$	21651	2	$k-3054$	17442	2 *	$a+177$
23171	2 *	Hg; $f+176$	21551	3 *	$e-1387$			

ν'	173 (8), (278) ($\frac{1}{2}$), 576 (10), 637 (4 b.), (1096) (0), 1390 (3), 2988 (4 b.), 3054 (2).
--------	--

mals wegen Braunfärbung vorzeitig abgebrochen und eine Wiederholung war nicht möglich, da nach neuerlicher Destillation die vorhandene Menge nicht zur Füllung des damals kleinsten Beobachtungsrohres ausgereicht hätte. Mit der DADIEUSCHEN „Kleinanordnung“ war aber eine Wiederholung ohne weiteres möglich und Tabelle 174 gibt die Resultate, die aus zwei Aufnahmen mit und ohne Filter kombiniert wurden. Nach Trocknung der Substanz durch Behandlung mit CaCl_2 und darauffolgender ein-

maliger Destillation wurde die Filteraufnahme bei 20°, 0.06 mm Spalt und 6 Stunden Expositionsdauer gewonnen, die auf schwachem Untergrund 20 kräftige verschobene Linien zeigt; die anschließende ungefilterte Aufnahme bei 20°, 0.06 mm Spalt und 4 $\frac{1}{4}$ Stunden Exposition — eine Verfärbung trat nicht ein — ergab auf mittlerem Untergrund ein noch etwas kräftigeres Streuspektrum mit 35 verschobenen Linien. In dem abgeleiteten Ramanspektrum sind zwei Linien (278 und 1096) unsicher. Gegenüber der ersten Aufnahme stellten sich Veränderungen ein, die, wie die folgende Zahlensammenstellung zeigt, die Ähnlichkeit der Spektren für Chlor-, Brom-, Jodmethylen nun deutlich erkennen lassen.

CH₂Br₂, Mitteilung IX

178 (3), 578 (2), 634 ($\frac{1}{4}$), (897) (1), 2995 (0)

CH₂Cl₂, Mitteilung IX

283 (5), (365) (1), 697 (6), 784 (3), 1151 (3), 1413 (2), 2985 (5 b.), 3014 (2)

CH₂Br₂, Mitteilung XIII

173 (8), (278) ($\frac{1}{2}$), 576 (10), 637 (4 b.), (1096) (0), 1390 (3), 2988 (4 b.), 3054 (2)

CH₂J₂, Mitteilung IX

119 (5), 487 (10), 573 (4), (1125) (2 b.), 1343 (3), 2970 (1)

Tet r a b r o m k o h l e n s t o f f (Tabelle 175). (Herkunft:
I. G. A. G.)

Wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz konnte nur im gefilterten Licht exponiert werden (20°, 0.08 mm Spalt), u. zw. wurde mit Benzollösungen (Gewichtsverhältnis 1 : 1) gearbeitet. Tabelle 175 enthält Mittelwerte aus vier Aufnahmen, von denen

Tabelle 175.

Tet r a b r o m k o h l e n s t o f f CBr₄. Platte 373, 374, 377, 378.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23203	2	<i>e</i> +265	22673	5	<i>e</i> -265	17523	$\frac{1}{2}$ b.	{ <i>b</i> +195 <i>a</i> +258
23120	3	<i>e</i> +182 [<i>f</i>]	22271	3 b.	<i>e</i> -667			
23060	0	<i>e</i> +122	18562	3 b.	Hg; <i>c</i> +254	17451	2	{ <i>b</i> +123 <i>a</i> +186
22814	2	{ <i>e</i> -124 <i>f</i> -181	18493	5	Hg; <i>c</i> +185			
22757	4	<i>e</i> -181	18185	1 ?	<i>c</i> -123	17141	0	{ <i>b</i> -187 <i>a</i> -124
22731	00	<i>f</i> -264	18126	4	<i>c</i> -182			
			18041	5	<i>c</i> -267	16987	$\frac{1}{2}$	<i>a</i> -278

ν' | 123 (2), 183 (4), 265 (5), 667 (3 b.).

erst die letzte als einwandfrei bezeichnet werden kann. Vor der ersten Aufnahme wurde die Substanz einmal sublimiert und einmal aus Alkohol umkristallisiert; bei der sechsstündigen Exposition mußte wegen Trübung die Flüssigkeit etwa alle 30 Minuten erneuert werden. Die Aufnahme 373 hatte sehr starken Untergrund. Hierauf wurde ein zweitesmal sublimiert und aus Alkohol umkristallisiert; wieder stellte sich nach etwa 45 Minuten Belichtung Trübung ein und es mußte die Füllung zwölfmal erneuert werden, wobei vorher jedesmal filtriert wurde; es trat aber bald Braunfärbung ein und das Ergebnis der Aufnahme 374 war nicht viel besser. Aufnahme 377 wurde, nachdem neuerlich einmal umkristallisiert und zweimal sublimiert wurde, nur eine Stunde belichtet, um die Überstrahlung der nur wenig verschobenen Linien durch den Hof der Hg-Linien zu vermeiden. Nachdem diese Probeaufnahme mit kurzer Expositionszeit günstige Ergebnisse zeitigte, wurde eine länger dauernde Exposition versucht und hiebei eine gleichartig vorbehandelte Substanz verwendet; es ergab sich ein fast untergrundfreies Spektrum, wobei innerhalb 6 Stunden Belichtungszeit die Füllung allerdings fünfmal erneuert werden mußte, weil sich wieder Ansätze zur Trübung zeigten.

Außer den dem Lösungsmittel zuzuschreibenden Streulinien ergaben sich insgesamt 17 Streulinien für CBr_4 ; aus ihnen lassen sich 4 Ramanfrequenzen ableiten, von denen die tiefste allerdings einen geringeren Grad von Sicherheit hat, da sie nur zweimal nicht mit anderen Linien zusammenfällt und in diesen beiden Fällen recht schwach ist. Immerhin halten wir ihre Existenz, schon im Hinblick auf das Ramanspektrum des analog gebauten CCl_4 , für sehr wahrscheinlich:

CCl_4 : $\Delta\nu = 217$ (8)	313 (8)	459 (8)	760 (3)	791 (3)	1537 (1)
CBr_4 : $\Delta\nu = 123$ (2)	183 (4)	265 (5)	667 (3 b.)	—	—

1,3-Dibrompropan (Tabelle 176). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Zweimalige Destillation. Aufnahmebedingungen: 18° , 0.07 mm Spaltweite, 6 Stunden Exposition. Ergebnis: Auf sehr starkem Untergrund ein mittelstarkes Streuspektrum mit $n = 47$ (1). (Das heißt: 47 verschobene Streulinien, wovon eine nicht zugeordnet werden konnte.) Im resultierenden Ramanspektrum kommen von den 16 Frequenzen 5 auch blauverschoben vor.

Tabelle 176.

1, 3-Dibrompropan $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Platte 308.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24481	$\frac{1}{2}$	<i>g</i> -2907	23493	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +555	22087	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -851
24421	4	<i>g</i> -2967	23466	4	<i>k</i> -1239	21994	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> -944
24382	3 b.	<i>q</i> -3006 [<i>p, o</i>]	23412	3	<i>k</i> -1293 [<i>f</i>]	21865	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> -2840
24335	4	Hg, <i>k</i> -370	23362	2	<i>e</i> +424	21796	2 b.	<i>k</i> -2909
24281	3	<i>k</i> -424 [<i>o</i>]	23274	4 b.	<i>k</i> -1431 [<i>i</i>]	21744	4	<i>k</i> -2961 [<i>f</i>]
24143	4 b.	Hg, <i>k</i> -562	23123	1	<i>e</i> +185	21699	3	<i>e</i> -1239 [<i>f, k</i>]
24114	4	<i>k</i> -591	22753	3	<i>e</i> -185	21653	2	<i>e</i> -1285
24055	3	<i>k</i> -650	22625	$\frac{1}{2}$ b.	<i>f</i> -370	21605	0	<i>i</i> -2911 [<i>g</i>]
24009	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -696	22566	3	<i>e</i> -372 [<i>f</i>]	21555	$\frac{1}{3}$	<i>i</i> -2961 [<i>f</i>]
23954	0	<i>i</i> -562	22517	3	<i>e</i> -421	21508	3 b.	<i>e</i> -1430 [<i>i</i>]
23932	1	<i>i</i> -584	22441	0	<i>f</i> -554	20084	0	<i>e</i> -2854
23864	1 b.	<i>k</i> -841 [<i>i</i>]	22386	5 b.	<i>e</i> -552 [<i>g</i>]	20026	3	<i>e</i> -2912
23757	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> -948	22351	6	<i>e</i> -587 [<i>f</i>]	19973	4	<i>e</i> -2965
23652	0	<i>f</i> +657 ?	22294	4	<i>e</i> -644	19920	2	<i>e</i> -3018
23587	2	<i>e</i> +649	22246	1	<i>e</i> -692	17732	2 b.	<i>c</i> -576
23525	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +587	22177	0	?			

ν' 185 (3), 371 (3), 423 (3), 556 (5 b.), 585 (6), 650 (4), 694 (1), 846 (1), 946 ($\frac{1}{2}$ a.), 1239 (4), 1289 (3), 1430 (4 b.), 2847 (0), 2910 (3), 2963 (4), 3012 (3).

Tabelle 177.

 α -Bromnaphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$. Platte 320.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23232	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +294	22149	0	?	21440	1	<i>f</i> -1555
23113	3	<i>e</i> +175	22131	4	<i>e</i> -807	21381	6	<i>e</i> -1557
23065	3	<i>e</i> +127	21984	0 b.	<i>f</i> -1011 [<i>g</i>]	19988	0?	<i>g</i> -3051
22812	3 b.	<i>e</i> -126	21920	2	<i>e</i> -1018	19947	0	<i>f</i> -3048
22766	4	<i>e</i> -172	21885	3	<i>e</i> -1053	19889	4 b.	Hg, <i>e</i> -3049
22702	1	<i>f</i> -293	21795	2 b.	<i>e</i> -1143	18428	3	<i>c</i> +120
22640	3	<i>e</i> -298	21691	2	<i>e</i> -1247	18132	3	<i>c</i> -176
22529	1	<i>e</i> -409	21630	2	<i>f</i> -1365	17894	1	<i>c</i> -414
22429	3	<i>e</i> -509	21572	15	<i>e</i> -1366 [<i>f</i>]	17780	5	<i>c</i> -528
22411	5	<i>e</i> -527	21510	4	<i>e</i> -1428	17656	0	<i>c</i> -652
22289	3	<i>e</i> -649	21487	1	<i>g</i> -1552	17500	2	<i>c</i> -808

ν' 124 (3), 174 (4), 295 (3), 412 (1), (509) (3), 527 (5), 650 (3), 808 (4), 1014 (2), (1053) (3), (1143) (2 b.), (1247) (2), 1366 (15), (1428) (4), 1555 (6), 3050 (3).

a-Bromnaphthalin (Tabelle 177). (Bezeichnung: Merck.)

Vorbehandlung: Viermalige Destillation unter vermindertem Druck. Aufnahmebedingungen: 16°, 0.07 mm Spalt, 7 Stunden Exposition im „mittleren“ Rohr bei Filteranordnung. Ohne Filter stellte sich Verfärbung der an sich schon schwach gelb gefärbten Substanz ein. Ergebnis: Auf schwachem Untergrund ein starkes Streuspektrum mit $n = 33$ (1). Wegen Fehlens des violetten Teiles kommen häufiger als sonst bestimmte Ramanfrequenzen nur einmal als verschobene Linie vor und sind dann als in der Zuordnung weniger gut gesichert in Klammern angeführt.

Methyljodid (Tabelle 178). (Bezeichnung: Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke.)

Die in unserer VII. Mitteilung in Tabelle 92 veröffentlichte Aufnahme war nur unter großen Schwierigkeiten (Braunfärbung der Substanz, zehnmahlige Erneuerung der Füllung) gewonnen worden und zeigte, offenbar wegen Unterexposition, nur 7 verschobene Linien, die auf Ramanfrequenzen 522 und 2941 zurückgeführt wurden. Auf Grund der in letzter Zeit gewonnenen guten Erfahrungen mit der Exposition von lichtempfindlichen Substanzen in gefiltertem (von Blauviolett befreitem) Licht, wurde die Aufnahme unter diesen günstigeren Bedingungen wiederholt. Bei 4½ständiger Exposition (20°, 0.1 mm Spalt) blieb die Substanz in der Tat völlig unverändert und es ergab sich ein außerordentlich starkes Streuspektrum auf nur ganz schwachem Untergrund. Die Hauptlinie $\Delta\nu' = 522$ kommt darin trotz Fehlens des vio-

Tabelle 178.

Methyljodid CH₃. J. Platte 335.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23557	0	<i>g</i> +518	21757	2	<i>f</i> -1238	18824	4	<i>c</i> +516
23516	1/2	<i>f</i> +521	21700	7	<i>e</i> -1238	17845	3	<i>b</i> +517
23460	6	<i>e</i> +522	21522	1/2 s. b.	<i>e</i> -1416	17782	10	<i>c</i> -526
22515	3	<i>g</i> -524	20049	0	<i>e</i> -2889	16803	2	<i>b</i> -525
22471	5	<i>f</i> -524	19991	6	<i>e</i> -2947	16742	1	<i>a</i> -523
22417	10	<i>e</i> -521	19892	3 b.	Hg, <i>e</i> -3046			
21798	0	<i>g</i> -1241	19814	2	Hg, <i>d</i> -522			

ν	522 (10), 1239 (7), (1416) (1/2 s. b.), (2889) (0), (2947) (6), (3046) (2).
-------	---

letten Spektralteles nicht weniger als zwölfmal, darunter fünfmal blau verschoben vor. Die nur einmal verschoben auftretenden Linien sind, wie üblich, geklammert. Die Linien bei $\nu_1 = 19892$ und 19814 cm^{-1} halten wir für zu breit und zu stark, als daß sie nur durch Hg-Linien zu erklären wären.

Äthyljodid (Tabelle 179). (Bezeichnung: Merck.)

Dieselben Schwierigkeiten wie beim Methyljodid traten seinerzeit beim Äthyljodid ein; wegen rascher Verfärbung konnte nur insgesamt 65 Minuten exponiert werden und die der Tabelle 98 unserer VII. Mitteilung zugrunde liegende Platte war sicher unterbelichtet. Die Wiederholung mit gefiltertem Licht,

Tabelle 179.

Äthyljodid C_2H_5 . J. Platte 336.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23486	0	<i>f</i> +491	21951	00	<i>f</i> -1044	19971	3	<i>e</i> -2967
23438	4	<i>e</i> +500	21887	2	<i>e</i> -1051	19926	0	<i>e</i> -3012
23197	4	<i>e</i> +259	21850	00	<i>g</i> -1189 [<i>k</i>]	18799	3	Hg, <i>c</i> +491
22734	1	<i>f</i> -261	21797	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -1198 [<i>k</i>]	18561	4	Hg, <i>c</i> +253
22677	8	<i>e</i> -261	21742	6	<i>e</i> -1196 [<i>k</i>]	18039	6	<i>c</i> -269
22541	2	<i>g</i> -498	21566	1	<i>f</i> -1429	17801	10	<i>c</i> -507
22495	4	<i>f</i> -500	21507	2 b.	<i>e</i> -1431	17756	2	<i>a</i> +491
22442	10	<i>e</i> -496	20080	1	<i>e</i> -2858	17588	1	<i>b</i> +260
21987	3	<i>e</i> -951	20022	3	<i>e</i> -2916	17522	1	<i>a</i> +257
ν	261 (8), 497 (10), (951) (3), 1047 (2), 1194 (6), 1430 (2 b.), 2858 (1), 2916 (3), 2967 (3), 3012 (0).							

wobei die Substanz ganz farblos blieb, ergab bei 0.07 mm Spalt, 20° und 4½ Stunden Exposition ein starkes Streuspektrum auf ganz schwachem Untergrund. Gegen früher 11 erhielten wir jetzt trotz Fehlens des violetten Spektralteles 27 Streulinien. Die Frequenz $\nu_1 = 21742$ kann wegen ihrer großen Intensität unmöglich durch *k*-2963 erklärt werden, obwohl die *k*-Erregung trotz Filterung mitspielen mag; mit der Zuordnung *e*-1196 ist aber dann auch die Zuordnung der beiden vorangehenden Linien entschieden. Die Intensitäten der hohen CH-Frequenzen sind, da sie

nur von e erregt vorkommen und dabei in die spektrale Empfindlichkeitslücke der photographischen Schicht zu liegen kommen, sicher unterbewertet. Aus der Aufnahme der Tabelle 98 konnten seinerzeit nur die vier stärksten Frequenzen: $\Delta\nu' = 259$ (2), 499 (5), 2907 (1), 2960 (3) abgeleitet werden.

n-Propyljodid (Tabelle 180). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Einmalige Destillation und Schütteln mit Quecksilber. Versuchsbedingungen: „Kleinanordnung“; 20°, 0.09 mm Spalt, 8 Stunden Exposition; durch Chinosol gefiltertes Licht. Wegen Braunfärbung wurde die Füllung einmal erneuert. Ergebnis: Auf mittelstarkem Untergrund 30 verschobene Streulinien, die wegen der Filterung alle von Hg *g*, *f*, *e*, *c* erregt sein müssen.

Tabelle 180.

n-Propyljodid $\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2$. J. Platte 350.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23526	0	<i>e</i> +588	22349	4	<i>e</i> -589	20003	1/4	<i>e</i> -2935
23439	1	<i>e</i> +501	22178	1/3	<i>e</i> -760	18111	1/4	<i>c</i> -197
23222	2	<i>e</i> +284	22121	1/2	<i>e</i> -817	18014	5	<i>c</i> -294
22740	2	<i>e</i> -198	22061	1/4	<i>e</i> -877	17918	3	<i>c</i> -390
22653	4	<i>e</i> -285	21921	2	<i>e</i> -1017	17798	6	<i>c</i> -510
22550	3	<i>e</i> -388	21754	4	<i>e</i> -1184	17712	3	<i>c</i> -596
22495	0	<i>f</i> -500	21666	0	<i>e</i> -1272			
22437	7 b.	<i>e</i> -501	21511	0 b.	<i>e</i> -1427			

ν' | 198 (2), 285 (4), 389 (3), 503 (7 b.), 590 (4), (760) (1/3), (817) (1/2), (877) (1/4), (1017) (2), (1184) (4), (1272) (0), (1427) (0 b.), (2935) (1/4).

n-Butyljodid (Tabelle 181). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Nach einmaliger Destillation Schütteln mit Quecksilber. Aufnahmebedingungen: „Kleinanordnung“ mit Filter; 20°, 0.09 mm Spalt, 8 Stunden Exposition. Ergebnis: Ein mittelstarkes Streuspektrum mit $n = 23$ auf mittlerem Untergrund.

Tabelle 181.

n-Butyljodid C₄H₉. J. Platte 351.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23526	1/2	<i>e</i> +588	22211	1/2	<i>e</i> -727	19979	2 b.	<i>e</i> -2959
23442	1 b.	<i>e</i> +504	21890	1/2	<i>e</i> -1048	19928	0	<i>e</i> -3010
22727	2	<i>e</i> -211	21853	1/2	<i>e</i> -1085	18101	2	<i>c</i> -207
22687	2	<i>e</i> -251	21758	4 b.	<i>e</i> -1180	18058	2 b.	<i>c</i> -250
22543	1/2	<i>g</i> -496	21699	1	<i>e</i> -1239	17863	1	<i>c</i> -445
22491	3	<i>e</i> -447 [<i>f</i>]	21652	1	<i>e</i> -1286	17794	7	<i>c</i> -514
22433	7 b.	<i>e</i> -505	21502	2 s. b.	<i>e</i> -1436	17710	5	<i>c</i> -598
22347	5	<i>e</i> -591	20070	2 b.	Hg, <i>e</i> -2868			

ν	209 (2), 250 (3), 446 (3), 505 (7 b.), 592 (5), (727) (1/2), (1048) (1/2), (1085) (1/2), (1180) (4 b.), (1239) (1), (1286) (1), (1436) (2 s. b.), (2868) (2 b.), (2959) (2 b.), (3010) (0).
-------	---

J o d b e n z o l (Tabelle 182). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Vorbehandlung: Nach Schütteln mit Quecksilber einmalige Destillation. Aufnahmebedingungen: Bei 20°, 0·09 mm Spalt, 6 Stunden Exposition im gefilterten Licht. Die Aufnahme stellt eine Wiederholung der in Tabelle 19 unserer II. Mitteilung angeführten Messung dar; bei Belichten ohne Filter trat in kürzester Zeit Braunfärbung ein, und wir konnten damals nur eine unterexponierte Aufnahme erzielen trotz mehrmaligen Wechsels der Füllflüssigkeit. Mit Filterung jedoch kann man die Belichtungszeit so groß machen, daß ein durchexponiertes Spektrum, allerdings bei fehlendem violetterem Spektralteil erzielbar ist. Gegenüber den früheren Ergebnissen — von den 23 Linien der Tabelle 19 waren 12 mit 00 bezeichnet, lagen also an der Grenze des Erkennbaren, und 6 Linien hatten die relative Intensität 0 bis 0·5 — zeigen sich merkliche Unterschiede.

Tabelle 19	$\Delta\nu = 158 (2), 265 (3), 462 (00), 602 (00), 637 (1/2), 998 (3),$
Tabelle 182	$\Delta\nu = 168 (4 b.), 267 (7), \quad \text{---} \quad 610 (3), 655 (4), 998 (7),$
Tabelle 19	$\Delta\nu = \quad \text{---} \quad , \quad \text{---} \quad , 1168 (00), (1366) (00), 1568 (1/2),$ 3048 (2 b.)
Tabelle 182	$\Delta\nu = 1012 (4), 1055 (2), 1158 (2), \quad \text{---} \quad 1568 (2),$ 3054 (?).

Tabelle 182.

Jodbenzol $C_6H_5 \cdot J$. Platte 358.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23586	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> +658	22283	4	<i>e</i> -655	21426	0	<i>f</i> -1569
23255	0	<i>f</i> +260	22037	0	<i>g</i> -1002	21370	5	<i>e</i> -1568
23200	5	<i>e</i> +262	21998	0	<i>f</i> -997	19884	6	Hg, <i>e</i> -3054
23104	3	<i>e</i> +166	21942	7	<i>e</i> -996	18139	5	<i>c</i> -169
22769	4 b.	<i>e</i> -169 [<i>g</i>]	21926	4	<i>e</i> -1012	18037	8	Hg, <i>c</i> -271
22719	2 b.	<i>f</i> -276	21883	2	<i>e</i> -1055	17698	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> -610
22671	7	<i>e</i> -267	21838	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> -1157	17657	1	<i>c</i> -651
22327	3	<i>e</i> -611	21780	2	<i>e</i> -1158	17538	0	?

ν' 168 (4 b.), 267 (7), 610 (3), 655 (4), 998 (7), 1012 (4), 1055 (2), 1158 (2), 1568 (5), 3054 (?).

Phosgen (Tabelle 183). (Bezeichnung: Kahlbaum.)

Die unter Druck verflüssigte Substanz wurde im Originalgefäß bei vertikaler Anordnung, 18° und 0.06 mm Spalt im ungefilterten Licht $5\frac{1}{2}$ Stunden exponiert. Es ergab sich auf schwachem Untergrund ein kräftiges Streuspektrum mit 21 verschobenen Linien; eine davon konnte nicht zugeordnet werden, die anderen führten zu 5 Ramanfrequenzen. Die Linie $\nu' = 23864$ ist so breit und diffus, daß sie erst nach vorheriger Markierung ihres ungefähren Maximums ausgemessen werden konnte.

Tabelle 183.

Phosgen $CO \cdot Cl_2$. Platte 366.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24405	3	<i>k</i> -300	23378	0	<i>e</i> +440	22371	10	<i>e</i> -567
24264	3	<i>k</i> -441	23239	3	<i>e</i> +301	22119	$\frac{1}{2}$ b.	<i>e</i> -828
24217	0	<i>i</i> -299	22690	0	<i>f</i> -305	21128	4	<i>e</i> -1810
24136	7	Hg, <i>k</i> -569	22637	5	<i>e</i> -301	18135	0	?
23948	3	<i>i</i> -568	22548	0	<i>f</i> -447	18007	4	<i>c</i> -301
23864	0 s. b.	<i>k</i> -841	22498	4	<i>e</i> -440	17859	3	<i>c</i> -449
23506	3	<i>e</i> +568	22425	2	<i>f</i> -570	17736	5	<i>c</i> -572

ν' 301 (5), 444 (4), 571 (10), 834 ($\frac{1}{2}$ b.), 1810 (4).

Über Phosgen wurde bereits von HENRI-HOWELL² berichtet, die aber nur die Linien $\Delta\nu = 290, 444, 568 \text{ cm}^{-1}$ fanden. Die Frequenz $\Delta\nu = 1810$ gehört zur C = O-Bindung und ist, wie immer bei benachbarten Halogenatomen (vgl. Mitteilung X), stark erhöht; in Formaldehyd³ z. B. beträgt der Wert nur $\Delta\nu = 1768$.

Chlor.

Die Firma Kahlbaum bringt etwa ein Dutzend gasförmige Substanzen in Röhrchen von nur sehr geringer innerer Lichte unter Druck verflüssigt in den Handel; die Kenntnis der Schwingungsspektren dieser meist relativ einfach gebauten Substanzen wäre von großem Interesse, und wir haben daher mit einem von der Firma freundlichst leihweise zur Verfügung gestellten Chlorrohr Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob es trotz der ungünstigen Versuchsbedingungen (gelbe Farbe des verflüssigten Chlors, innere Lichte des Rohres nur etwa 6 mm) möglich ist, ein Streuspektrum zu gewinnen. Mit der im folgenden beschriebenen Anordnung ist dies gelungen, und wir hoffen auch die anderen von Kahlbaum geführten und gleichartig adjustierten Substanzen nach dem gleichen Prinzip untersuchen zu können. Das etwa zu zwei Dritteln gefüllte Kapillarrohr wurde im oberen Teil geschwärzt (die Spitze bleibt zwecks Beleuchtung bei der Justierung frei) und sitzt mit Hilfe von oben und unten aufgeklebten Ringen aus schwarzem Papier in strenger Reibung in einem 11 mm weiten Glasrohr. Es ist also zunächst von einem dünnen „Luftmantel“ umgeben (über dessen Wirkung vgl. Mitteilung XI). Darauf folgen zwei weitere in der Figur als „Filtermantel“ bzw. „Wassermantel“ bezeichnete Räume, die durch zwei konzentrisch liegende 18 und 28 mm weite Glasrohre gebildet werden und durch gut passende Gummiringe gedichtet sind. Der Filtermantel ist oben offen, der Wassermantel trägt seitliche Ansatzrohre für den Zu- und Abfluß. Um die Linswirkung der unteren konvexen Fläche der Kapillare möglichst aufzuheben, sitzt diese in einem mit Wasser gefüllten und einem planen Glasfenster verschlossenen, gut passenden Hohlzylinder aus Gummi. Mit Hilfe eines total reflektierenden Prismas gelangt das von der senkrecht stehenden Hg-Lampe erregte Streulicht in den Spektro-

² V. HENRI, O. R. HOWELL, Proc. Roy. Soc. A. 128, 1930, S. 190.

³ N. N. PAL, P. N. SEN GUPTA, Ind. Journ. Phys. 5, 1930, S. 13.

graphen. Geeignete Blenden verhindern den Eintritt von unerwünschtem Nebenlicht in den Spalt.

In dieser Anordnung erhielten wir bei 20° , 0.06 mm Spalt nach 6 Stunden Exposition ein Streuspektrum, in welchem wegen der goldgelben Farbe von flüssigem Cl_2 nur der grüngelbe Teil ausgebildet war und die folgenden drei verschobenen Linien zeigte.

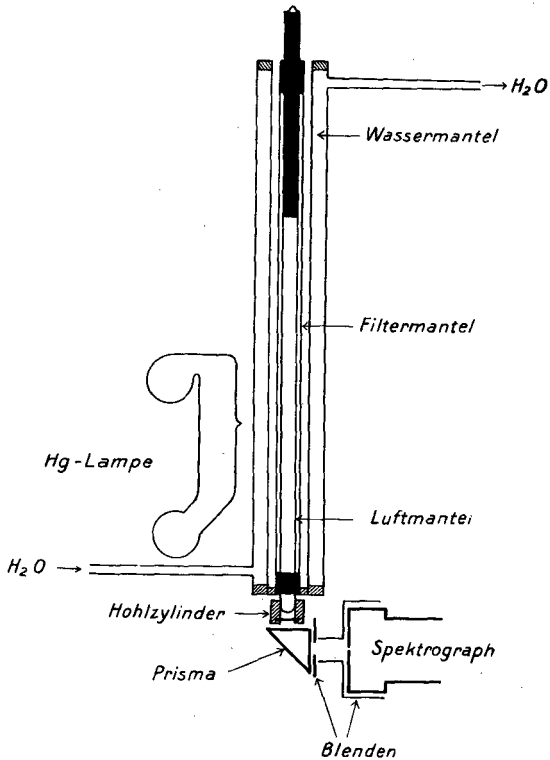


Fig. 1.

1. $\nu_1 = 17758$ (2) 2. $\nu_1 = 17684$ ($1/2$) 3. $\nu_1 = 17018$ ($1/2$).

Die Linien Nr. 2 und 3 sind zwar schwach, aber fraglos vorhanden. Ihr Ursprung ist uns unerklärlich, während Linie Nr. 1 durch $\text{Hg } c-550$ zu erklären ist. BHAGAVANTAM⁴ hat ebenfalls an Chlor gemessen und mit einem lichtstarken HILGERSCHEN

⁴ S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. Phys. 5, 1930, S. 35.

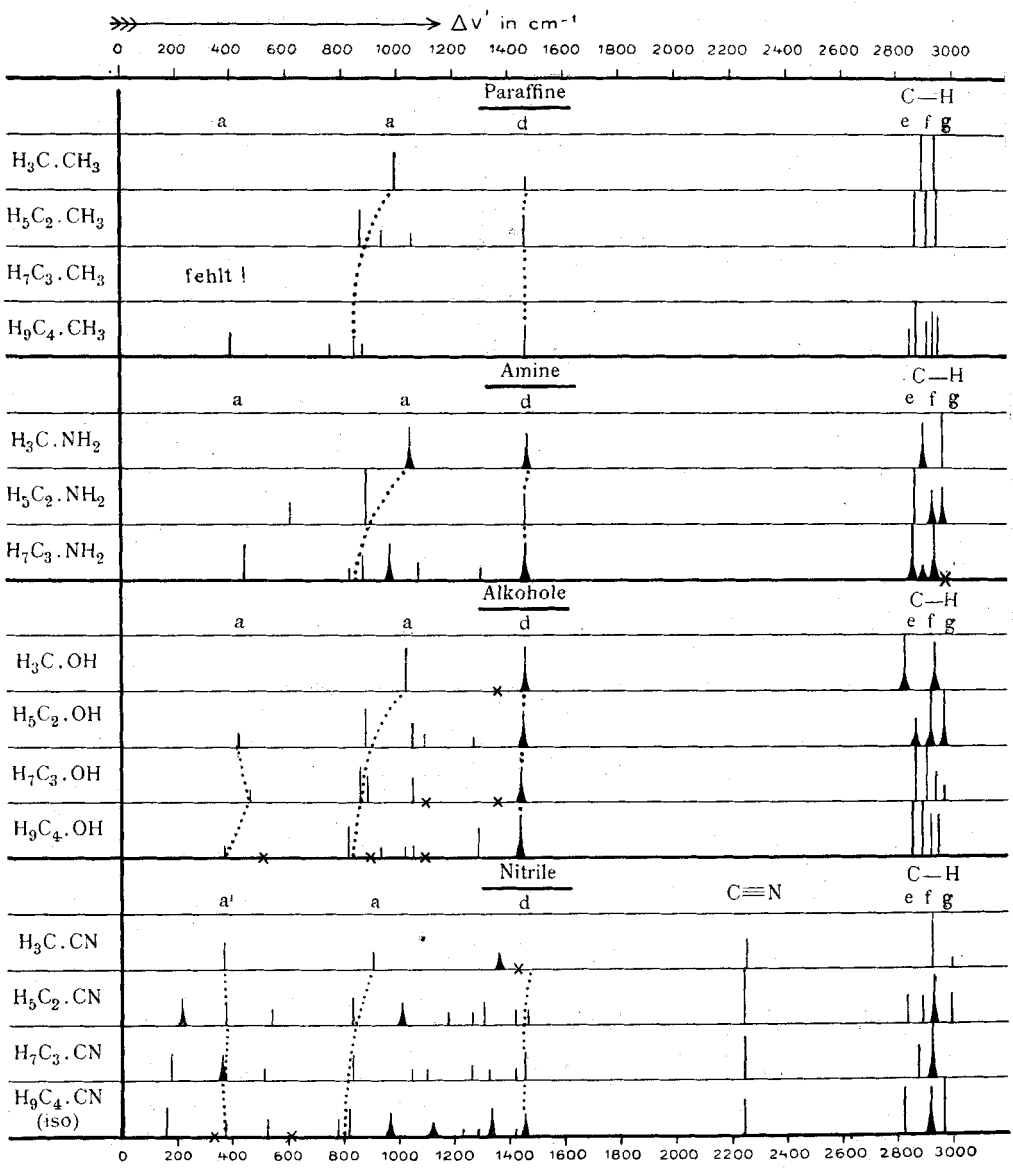


Fig. 2.

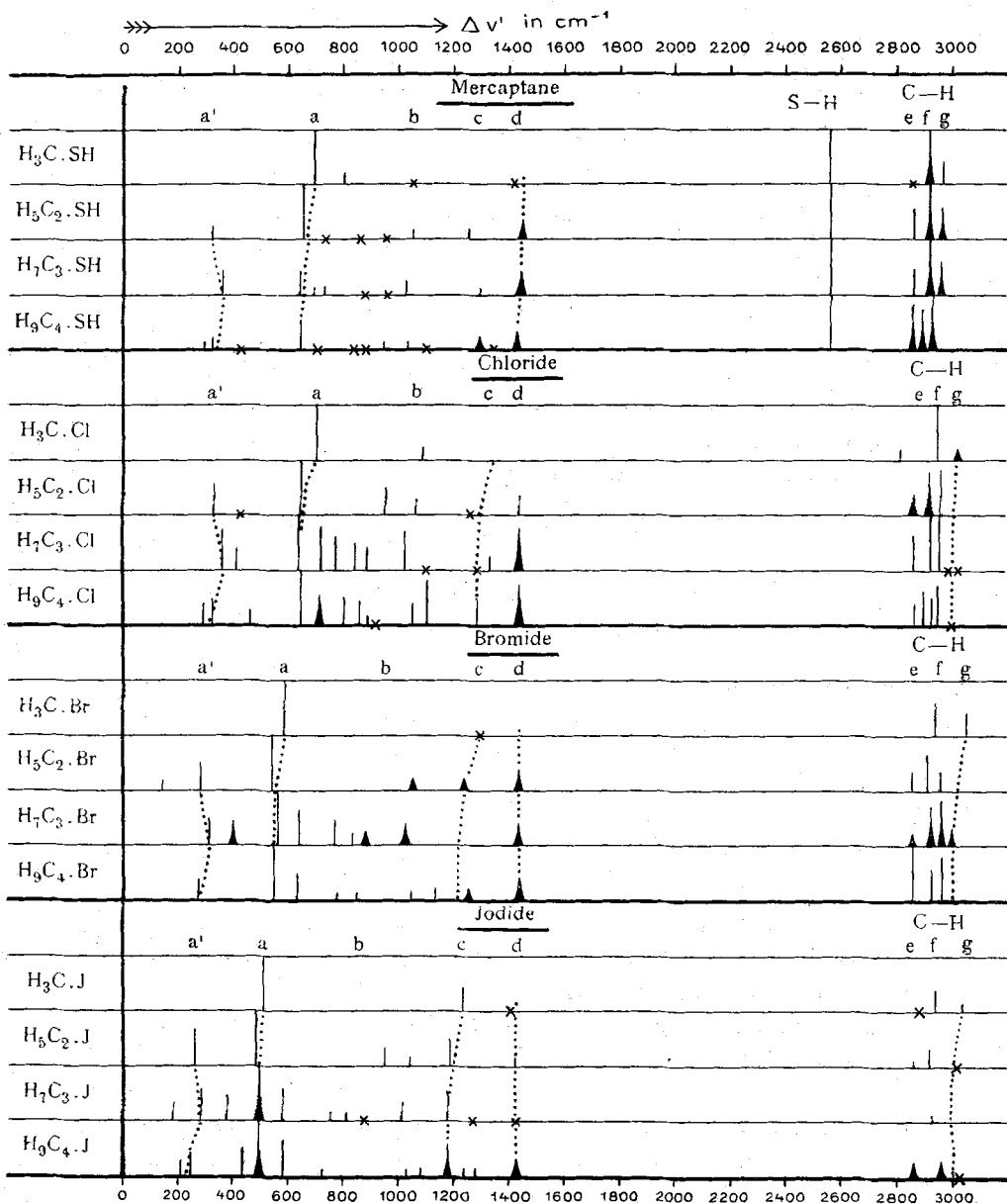


Fig. 3.

Zweiprismenapparat und panchromatischen Platten nach 13 Tagen (!) Exposition drei Streulinien erhalten:

$$47752 = c - 556, \quad 16774 = b - 554, \quad 16707 = a - 558,$$

von denen die erste mit unserer Linie Nr. 1 zusammenfällt; die anderen beiden liegen außerhalb des Empfindlichkeitsbereiches der von uns verwendeten Plattensorte (Perutz, Braunsiegel).

Diskussion.

Durch die Ergebnisse der vorstehend mitgeteilten Beobachtungen sind die Ramanspektren der Alkylhaloide, vom Methylbis einschließlich Butylderivat, soweit gesichert und vervollständig, daß eine vergleichende, vorläufig allerdings nur qualitative Besprechung durchgeführt werden kann. Diese soll im folgenden auf die primären Produkte beschränkt werden (mit einer Ausnahme, bei den Nitrilen).

In den Fig. 2 und 3 sind die Ramanspektren der ersten vier Glieder in den homologen Reihen der Paraffine, Amine, Alkohole, Nitrile, Merkaptane, Chloride, Bromide und Jodide graphisch dargestellt. Die Paraffine und Amine sind erstens unvollständig, weil Butan und Butylamin noch nicht bearbeitet wurden; überdies hat man den Eindruck, als ob die sonst vorhandenen Daten für diese beiden Reihen noch nicht denselben Grad der Vertrauenswürdigkeit und Vollständigkeit hätten, als dies in den übrigen Reihen der Fall sein dürfte. Die Angaben für die Paraffine, Alkohole, Merkaptane sind fremder Literatur entlehnt, die übrigen Angaben stammen fast durchwegs von eigenen Arbeiten oder sie sind mit denen anderer Autoren verglichen und gemittelt.

Bezüglich der relativen Intensitäten, deren Maß die Höhe der Linien sein soll, sei bemerkt: Die Angaben wurden so reduziert, daß die jeweils stärkste Linie des Spektrums die Intensität 5 erhielt, entsprechend 10 mm Höhe in der Figur; Linien mit der relativen Intensität kleiner als $\frac{1}{2}$ (d. i. 1 mm Höhe) wurden nicht eingezeichnet, sondern es wurde nur ihre Lage durch x markiert. Erinnerung sei daran, daß diese relativen Intensitäten nur ganz grobe Schätzungen darstellen, insbesondere wenn es sich um Filterbeobachtungen handelt.

Der durch die graphische Darstellung ermöglichte Überblick zeigt wieder die große Ähnlichkeit der Spektren von Mole-

külen mit ähnlichem Bau; wenn man die Nitrile zunächst ausschließt, haben die Methylderivate untereinander, die Äthylderivate untereinander usf. den gleichen Spektraltypus. Die Nitrile verhalten sich insofern anders, als bei ihnen z. B. dem Methylnitril $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ ein Spektraltypus zukommt, der nicht den übrigen Methyl-, sondern den Äthylderivaten gleichkommt. $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ verhält sich also wie ein aus *drei Gruppen* zusammengesetztes Molekül; $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ wie wenn es aus vier Gruppen bestünde usf.; so wie wenn die $\text{C} \equiv \text{N}$ -Gruppe trotz ihrer starken Bindung nicht als einheitliche Gruppe betrachtet werden dürfte.

Im übrigen ist die Ähnlichkeit oft sehr weitgehend, wie man aus den mit *a'*, *a*, *c* und *d* bezeichneten Linien und ihren Verschiebungen beim Übergang zu höheren Homologen erkennt; zur leichteren Übersicht sind punktierte Verbindungslinien eingezeichnet. Die Merkaptane und Chloride (Cl hat das relative Gewicht 35,5, S + H das relative Gewicht 33) geben überhaupt fast identische Spektren, was besonders deutlich wird, wenn man zusammengehörige Homologe untereinander zeichnet. Daß aber die Gewichtsgleichheit des Substituenten (vgl. auch weiter unten) nicht allein maßgebend ist, ersieht man daraus, daß die Nitrile und Isonitrile (z. B. $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ und $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NC}$ sowie $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CN}$ und $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{NC}$) zwar weitgehend ähnliche, aber durchaus nicht gleiche Ramanspektren liefern (vgl. A. DADIEU, Mitteilung XI).

Einige Einzelheiten sollen im folgenden besprochen werden.

I. Die inneren Schwingungen.

Außer den zur Platzersparnis in die Fig. 2 und 3 nicht eingezeichneten hohen (jenseits von 3200 cm^{-1} gelegenen) inneren Schwingungen der OH- und NH_2 -Gruppe sind in den Abbildungen an ihrer geringen Abhängigkeit vom Molekülrest sofort erkenntlich: Die $\text{C} \equiv \text{N}$ -Frequenz in den Nitrilen bei 2245, die S-H-Frequenz in den Merkaptanen bei 2575, die hohen C-H-Frequenzen *e*, *f*, *g* um 2900 und die mit *d* bezeichnete Frequenz bei 1440, die wir (vgl. Mitteilung I, V und IX) dem Gegeneinanderschwingen zweier am selben C-Atom sitzenden H-Atome zugeschrieben haben.

Die Unabhängigkeit dieser Frequenzen vom restlichen Molekülbau ist aber von verschiedenem Grad; merklich am wenigsten konstant sind die Frequenzen *f* und *g*, wie der Vergleich

der Methylderivate untereinander ergibt. Erst in den Äthyl- oder höheren Derivaten tritt eine gewisse Beruhigung in den offenbar vom Substituenten abhängigen Schwankungen der Frequenzwerte auf. Die Sache verhält sich also so, wie wenn die Methylgruppe empfindlich wäre gegen den Einfluß des anhängenden Substituenten X und wie wenn diese Empfindlichkeit verringert würde durch Einschleiben einer Methylengruppe zwischen Methyl und X ($\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{X}$), ohne daß diese letztere selbst auf X merklich reagiert und ihrerseits zu Exzessen in den C-H-Frequenzen Veranlassung gibt. Die Störungsfähigkeit des Substituenten X scheint dabei verschieden zu sein; sie ist groß für $X = \text{J, Br, Cl}$ und OH und wird für $X = \text{C}$ und N klein, denn hier unterscheiden sich die Methylderivate (bezüglich e, f, g) wesentlich weniger von den höheren Derivaten.

2. Die äußeren Schwingungen.

Von den nach Abzug der deutungsfähigen inneren Schwingungen überbleibenden Frequenzen ist (vgl. Mitteilung V und IX) die mit a bezeichnete starke, in allen Methylderivaten gegenüber dem Methan neu auftretende Linie wohl zweifellos jener Schwingung zuzuschreiben, die näherungsweise als Bewegung des Substituenten X gegen den Methylrest aufgefaßt werden kann.

D. H. ANDREWS⁵ macht zur Beschreibung der Ramanspektren die Annahme, daß die rücktreibenden Kräfte für die einfache Bindung in allen Fällen als in erster Annäherung gleich groß angesehen werden können. Mit dieser Annahme kommt man auch in erster Näherung nicht aus, nicht einmal, wenn nur die

Substanz	$\frac{1}{\mu}$	Berechnet	Beobachtet
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	0·1354	[990]	990
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	0·1302	968	1038
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	0·1265	955	1034
$\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$	} 0·1062	} 874	917
$\text{H}_3\text{C}-\text{NC}$			928
$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	0·0980	852	704
$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	0·0955	829	712
$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	0·0802	760	594
$\text{H}_3\text{C}-\text{J}$	0·0756	738	522

⁵ D. H. ANDREWS, Physical. Rev. 36, 1930, S. 544.

Kräfte zwischen C, N, O, H in Frage kommen, geschweige denn bei den Halogenen. Wäre die Annahme entsprechend, dann würden die Frequenzen α nur von den Wurzeln aus den reduzierten Massen μ abhängen. Man müßte dann, z. B. von der Frequenz $\alpha = 990$ bei Äthan ausgehend, die in der folgenden Tabelle in der Rubrik „Berechnet“ eingetragenen Frequenzwerte für die anderen Fälle erwarten, die sich aber von den beobachteten Werte merklich unterscheiden (vgl. die voranstehende Tabelle).

Die Frequenz α erleidet beim Übergang zu höheren Homologen eine Erniedrigung; wir selbst (Mitteilung III) und später TRUMPY⁶ waren der Meinung, daß sich diese Verschiebung dadurch quantitativ erklären lasse, daß der Substituent X erst gegen CH₃, dann gegen die größeren Massen von C₂H₅, C₃H₇ usw. schwinde. Diese Erklärung reicht wohl für X = CH₃ und OH hin, nicht aber, wie M. PESTEMER (Mitteilung XII) gezeigt hat, für X = Cl oder wie man hier leicht zeigen könnte, für X = Br, J usw. Die Verschiebung erfolgt *immer* zu kleineren Frequenzwerten, so daß die Massenänderung wohl mitspielen mag; sie allein würde aber viel größere Verschiebungen erfordern, als wirklich eintreten. Die Abweichungen vom experimentellen Ergebnis sind desto größer, je geringer die Bindekraft C—X ist, je besser also die für den obigen Erklärungsversuch nötigen Voraussetzungen (relativ starke Bindung innerhalb des Alkylrestes gegenüber der C—X-Bindung) erfüllt sind. Man wird also nach einer anderen Erklärung der Frequenzerniedrigung suchen müssen.

Um zu einer quantitativen Interpretation der Linien mindestens der Methylderivate zu gelangen, hätte man von der Theorie eines Fünfpunktsystems auszugehen, bei welchem vier Massen, davon drei untereinander gleich, an die zentrale fünfte Masse (C) gebunden sind. Die Theorie des allgemeinen Falles existiert nicht und würde auch kaum von Nutzen sein, da sie mehr unbekannt Materialkonstante (Federkräfte und räumliche Winkel) enthielte, als Schwingungsgleichungen bzw. Eigenfrequenzen vorhanden wären. Man wird also versuchen müssen, die Allgemeinheit der Aufgabe durch probeweise Einführung von Symmetrieeigenschaften des schwingenden Modells zu reduzieren. Jedoch müßten auch in diesen Fällen die Theorien erst geschaffen werden, da unseres Wissens von Fünfpunktsystemen nur der

⁶ B. TRUMPY, Ztschr. Physik 62, 1930, S. 806.

Fall höchster Symmetrie, das schwerpunktbesetzte reguläre Tetraeder und die reguläre Pyramide durchgerechnet wurden.

Mit behelfswesen einstweiligen Näherungen kommt man nicht zum Ziel; es ist z. B. sehr naheliegend, etwa bei den Methylhaloiden — der einfachste Fall unter den Methylderivaten — so vorzugehen, daß man (vgl. Mitteilung IX) sie zunächst als ein Zweipunktsystem $X-(CH_3)$ auffaßt mit nur einem Freiheitsgrad und über sein aus nur einer Linie (a) bestehendes Spektrum die zu den inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe gehörigen Frequenzen ungestört superponiert. Damit könnte man rechnen, denn die Theorie der pyramidenförmigen, regelmäßigen CH_3 -Gruppe ist bekannt. Eine solche reguläre CH_3 -Gruppe hätte aber nur vier Frequenzen, zwei hohe und zwei tiefe; mit der Linie a zusammen wären fünf Linien erklärbar. Nach den Aussagen des Ramanspektrums hat CH_3Cl in der Tat nur fünf Linien, im Spektrum aber drei hohe, statt nur zwei; CH_3Br zeigt nur vier Linien, CH_3J jedoch ihrer sechs, worunter wieder drei hohe. Noch schlechter liegt es, wenn die Aussagen der Ultrarotforschung (vgl. weiter unten) mit herangezogen werden, derzufolge noch mehr Frequenzen vorhanden sind.

3. Vergleich mit den Ergebnissen der Ultrarotforschung.

Für die Methylhaloide, auf die sich wegen ihrer Einfachheit zunächst das Interesse konzentriert, wurden (im gasförmigen Zustand) Absorptionsmessungen im Ultrarot neuerdings von BENNETT-MEYER⁷ mitgeteilt. In der folgenden Vergleichstabelle sind die von ihnen gefundenen Absorptionsstellen den Frequenzen des Ramanspektrums gegenübergestellt, wobei der Vollständigkeit halber auch Methylfluorid einbezogen wurde. Beim Vergleich der Zahlen ist zu beachten, daß die Eigenfrequenzen im Gaszustand (Ultrarotmessung) erfahrungsgemäß etwas höher liegen als im kondensierten Zustand (Ramanbefund).

Die ungefähre Lage der von den amerikanischen Autoren mit a bis g bezeichneten Absorptionsstellen wurde auch in den Fig. 2 und 3 durch Anschreiben der Buchstaben eingetragen. Die zu a , c , e , f gehörigen Absorptionsbänder zeigen alle, mehr

⁷ W. H. BENNETT, C. F. MEYER, Physical. Rev. 32, 1928, S. 888.

oder weniger gut ausgeprägt, positiven, negativen und Nullzweig, wie es zu erwarten ist, wenn in einem symmetrischen Kreiseltypus das elektrische Moment parallel zur Hauptträgheitsachse schwingt und als Rotationsfrequenzen sich die Rotationen um die zur Hauptträgheitsachse senkrechten Achsen überlagern. Die zu *b*, *d*, *g* gehörigen Absorptionsstellen haben eine andere Feinstruktur, die man erklären kann, wenn man sie als zu einer zur Hauptachse senkrechten Schwingung gehörig annimmt, die überlagert ist von den dabei möglichen Rotationsfrequenzen. Aus der Feinstruktur läßt sich demnach erkennen, ob es sich um Schwingungen entlang der Symmetrieachse handelt oder um

Ultrarote Absorptionsfrequenzen und Ramanfrequenzen bei Methylhaloiden.

Substanz		<i>a</i>	<i>b</i> ⊥	<i>c</i>	<i>d</i> ⊥	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i> ⊥
H ₃ C.F	Ultrarot	1049	1200	1476	1476	2862	2965	2987
	Raman	—	—	—	—	—	—	—
H ₃ C.Cl	Ultrarot	732	1020	1355	1460	2880	2967	3047
	Raman	712	1098		2815		2955	3024
H ₃ C.Br	Ultrarot	—	957	1306	1451	2862	2973	3062
	Raman	594	—	1296	—	—	2956	3050
H ₃ C.J	Ultrarot	—	885	1252	1446	2861	2971	3074
	Raman	522	—	1239	1416	2889	2947	3046

solche senkrecht zu ihr; in der Vergleichstabelle ist dies durch die Zeichen || und ⊥ angedeutet. Wir vergleichen der Reihe nach:

Linie *a*. Im U. R. nur beim Fluorid und Chlorid beobachtet, da kleinere Frequenzen bereits außerhalb der Beobachtungsmöglichkeiten lagen. Es muß sich um eine sehr unsymmetrische Schwingung handeln, da sie auch im Ramaneffekt kräftig vertreten ist. Dies sowie der Umstand, daß es sich um eine || Schwingung handelt, stützt unsere Deutung: Schwingung von X gegen CH₃.

Linie *b*. Die Intensität nimmt im U. R. von Fluor nach Jod zu; im Ramanspektrum nicht vorhanden. Demnach eine

⊥ Schwingung, bei der die Entfernungen der Atome voneinander nicht stark verändert werden, so daß die für kräftiges Auftreten im Streuspektrum nötige⁸ Asymmetrie gering ist.

Linie *c*. Die Intensität nimmt im U. R. ebenfalls gegen das Jodid hin zu. Das gleiche erkennt man in Fig. 3; *c* fehlt im Chlorid, ist schwach im Bromid, merklich im Jodid.

Linie *d*. Wieder nimmt die Intensität im U. R. gegen das Jodid hin zu, was auch im Ramaneffekt der Fall zu sein scheint, wo die Linie überhaupt erst in CH_3J beobachtet wurde; daß es sich nach dem U.-R.-Befund um eine ⊥ Schwingung handelt, stützt unsere Ansicht über die Zuordnung der Ramanlinien bei 1440 zu einer transversalen H-Schwingung. Das Parallelgehen der Intensitäten im Raman- und Ultrarotspektrum würde heißen, daß die Schwingung zugleich optisch stärker aktiv und asymmetrischer wird.

Linie *e*. Offenbar eine optisch aktive aber symmetrische || Schwingung, denn sie fehlt im Ramanspektrum der Methylhaloide.

Linie *f*. Intensität im U. R. nahe konstant, beim Ramaneffekt anscheinend gegen Jod hin abnehmend (jedoch sind die Intensitätsangaben hier und bei der folgenden Linie nicht sehr verlässlich). Es dürfte sich um die eine der beiden hohen Schwingungen der CH_3 -Gruppe, und zwar um die achsenparallele, handeln.

Linie *g*. Die Intensität nimmt im U. R. gegen das Jodid hin ab; im Ramanspektrum sind die Verhältnisse unklar; es dürfte sich um die zweite hohe Schwingung der CH_3 -Gruppe handeln, deren Moment senkrecht zur Hauptachse schwingt.

Nach dem Befund der Ultrarotmessung sind also sieben verschiedene Eigenfrequenzen da, nur um zwei weniger als nach der Zahl der „inneren Freiheitsgrade“ bei einem Fünfpunktsystem maximal möglich sind. Wenn man also nicht eine oder die andere dieser Frequenzen als Ober- oder Kombinationstöne erklären kann — und es hat nicht den Anschein, als ob dies möglich wäre —, läßt sich das Problem der $\text{X}-\text{CH}_3$ -Eigenschwingungen nicht auf das der CH_3 -Gruppe zurückführen.

⁸ CL. SCHAEFER, Ztschr. Physik 54, 1929, S. 152.

Die vorliegende Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns das Heft vom 27. November der „Zeitschrift für Physik“ 66, 1930, zu Gesicht kam; es enthält auf S. 257 eine Arbeit von G. N. BALL über die Ramanspektren der Methylhaloide. Er findet: in $\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$ $\Delta\nu' = 722, 1357, 2963$; in $\text{CH}_3 \cdot \text{Br}$ $\Delta\nu' = 595, 2956$; in $\text{CH}_3 \cdot \text{J}$ $\Delta\nu' = 509, 1248, 2953$. Nach den von uns gemachten Erfahrungen dürften diese Angaben unvollständig sein.
