

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 166: Paraffine I.

Von

E. Herz, L. Kahovec und J. Wagner.

275. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Dez. 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dez. 1944.)

Seit der ersten umfassenden Grazer Studie¹ über die Ramanspektren unverzweigter Paraffine, die sich auf Ketten mit 3 bis 12 C-Atomen erstreckte, ist eine Anzahl von Beobachtungen mit verbesserten Mitteln über das gleiche Thema erschienen, alle mit dem Zweck, die experimentellen Grundlagen für die spektrale Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen zu schaffen. Für Ketten mit 5 und mehr C-Atomen liegen, soweit uns bekannt, folgende Arbeiten vor: *Bonino-Manzoni*² (C₆, C₇, C₈), *Rosenbaum-Grosse-Jakobson*³ (C₆, C₇), *Goubeau-Schneider*⁴ (C₁₂), *Rosenbaum*⁵ (C₈, C₁₀, C₁₆, C₂₀), *Bashulin*⁶ und Mitarbeiter (C₅, C₆, C₇, C₈).

Da aber für das Erreichen des angestrebten Zweckes die Kenntnis der Frequenz- und Intensitätsverteilung zwar notwendig, aber doch insofern nicht ganz hinreichend ist, als das Wissen um den Sinn und die Bedeutung der bei der Analyse verwendeten „letzten Linien“ kaum entbehrlich erscheint, wollten wir für *diesen* Zweck die bisher ausständigen

¹ K. W. F. Kohlrusch und F. Köppl, Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 209 (1934).

² G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 405 (1938).

³ E. J. Rosenbaum, A. V. Grosse und H. F. Jakobson, J. Amer. chem. Soc. **61**, 689 (1939).

⁴ J. Goubeau und V. v. Schneider, Z. angew. Chem. **33**, 531 (1940).

⁵ E. J. Rosenbaum, J. chem. Physics **9**, 295 (1941).

⁶ P. A. Bashulin, A. F. Plate, O. P. Ssolowowa und B. A. Kasanski, Bull. Acad. Sci. USSR **1941**, 13.

Tabelle I. n-Butan.

	Coblentz ⁷ Ur (g)	Bhagavantam ⁸	Murray- Andrews ⁹	Kobrowsch- Köppel ¹	Ananthakrishnan ¹⁰ e	Mizushima-Morino- Nakamura ¹¹ (flüssig)	(fest)	H. K. W.	e
1	0	—	—	222 (0?)	—	—	—	—	—
2	0	320 (0)	338 (0)	319 (1/2)	319 (1/2)	325 (2)	—	e	p?
3	0	430 (6)	428 (3)	426 (5)	430 (5)	432 (7)	425 (4)	k, f, ± e	0,55
4	689 (3)	—	—	—	—	—	—	—	—
5	750 (2)	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	793 (4)	787 (2)	785 (2)	786 (3)	789 (4)	—	k, f, e	0,41
7	833 (4)	834 (10)	832 (6)	833 (8)	828 (8)	835 (10)	837 (6)	k, e	0,22
8	—	—	—	—	837 (8)	—	—	k, e	—
9	892 (1)	—	—	—	—	—	—	e?	—
10	951 (4)	960 (3)	951 (1)	952 (1)	953 (2b)	956 (3b)	—	k, e	—
11	1004 (3)	983 (3)	980 (2)	978 (1)	979 (2s)	981 (3)	—	k, e	0,49
12	—	1060 (6)	1058 (3)	1057 (4b)	1056 (4s)	1058 (6)	1059 (5)	k, i, e	0,42
13	1042 (1)	1067 (0)	1070 (0)	1071 (1/2)	1070 (2b)	1077 (2)	—	k, e	—
14	1132 (4)	1146 (4)	1149 (8)	1145 (2)	1144 (3s)	1148 (3)	1151 (4)	k, e	—
15	—	—	—	—	—	1167 (0)	—	—	—
16	1205 (4)	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1281 (2)	1303 (3b)	1293 (1b)	1302 (2b)	1302 (2b)	1304 (3)	1300 (4)	e	0,31
19	—	—	—	—	—	—	1442 (3)	—	—
20	1432 (8)	1453 (4)	1450 (3b)	1450 (7sb)	1445 (10sb)	1455 (7sb)	1460 (2)	k, e	0,67
21	—	2665 (1)	2670 (0)	2663 (1/2)	2663 (1/2)	2667 (2)	—	k	—
22	—	2706 (1)	2702 (0)	2705 (2)	2701 (1)	2703 (3)	2703 (1)	k	—
23	—	2736 (2)	2739 (1)	2733 (5b)	2730 (4)	2733 (4)	2725 (1)	g, p, k	p
24	—	2864 (4)	2864 (5)	2857 (10)	2858 (10)	2860 (10)	2853 (8)	k, i, e	—
25	—	2879 (8)	2879 (10)	2875 (15)	2879 (15)	2880 (10)	—	k, i, e	0,39
26	—	—	—	—	—	—	2896 (10)	g, k	—
27	—	2910 (3)	2912 (3)	2908 (8)	2910 (6b)	2909 (9b)	2912 (4)	g, o, k, i, e	—
28	—	—	—	—	—	—	2931 (1)	g, o, k, i, e	0,31
29	2922 (8)	2938 (6)	2941 (8)	2936 (15)	2940 (12)	2937 (10)	2950 (4)	g, p, o, k	—
30	2964	2964 (3)	2963 (3)	2966 (9)	2967 (10)	2964 (9b)	2965 (9)	g, p, k, i	dp?

Tabelle 2. CH-Valenzfrequenzen.

C ₄	2733 (4)	—	—	2878 (12)	2898 (7)	2913 (6)	2933 (6)	2946 (6)	2964 (8)
C ₅	2731 (1)	2852 (5)	2863 (5)	2876 (8)	2899 (4)	2912 (5)	2935 (7)	2941 (6)	2964 (7)
C ₆	2732 (4)	2852 (4)	2863 (9)	2876 (11)	2900 (7)	2916 (7b)	2938 (1)	—	2963 (10)
C ₇	2732 (3b)	2851 (9)	2861 (9)	2874 (10)	2904 (4)	2918 (4)	2937 (9)	—	2962 (8)
C ₈	2732 (2b)	2852 (6)	2861 (7)	2876 (10)	2901 (2)	2917 (2)	2938 (10)	—	2963 (10)
C ₉	2732 (1)	2850 (10)	2860 (7)	2876 (9)	2900 (8)	—	2938 (8)	—	2962 (7)

Polarisationsmessungen nachholen. Zwar waren wir uns im Hinblick auf die Liniendichte und das schlechte Streuvermögen der Paraffine der zu gewärtigenden und kaum vermeidbaren Unzulänglichkeit der Ergebnisse bewußt, doch sind auch unvollständige Aussagen besser als gar keine. Wir verwendeten fast durchwegs die seinerzeit¹ synthetisch hergestellten Stoffe und benutzten die neuerlich zur Spektroskopierung vorbereiteten

Anhang.

1. *n*-Butan. Herstellung durch Zersetzen der aus gereinigtem *n*-Butylchlorid hergestellten Grignard-Verbindung mit H₂O. Das Butan wurde durch konz. H₂SO₄ geleitet und in einer gekühlten Vorlage kondensiert. Zweimalige Destillation. Kp.₇₆₀ 0 bis 3° (Lit. Kp. —2 bis +10°; +0,5°). Zuletzt in das nachher abgeschmolzene Ramanrohr destilliert. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 298, m. F., t = 106; A 299, o. F., t = 68; Ugd. s. bis m., Sp. m.; n = 58. — Ergebnis vgl. Text, Tab. 1; ρ-Bestimmung in Tab. 3.

Tabelle 3. *n*-Butan (ρ-Messung).

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	Δν	i _τ	i _σ	ρ	J	Pl. 785	t = 79	Pl. 786	t = 85
						ρ	J	ρ	J
2	321 (1½/2)	0	0	—	—	—	—	—	—
3	429 (5)	7	1	0,55	19	0,55	18	(0,72)	19
6	790 (4)	4	0	0,41	10	0,44	10	0,38	10
7	830 (6)	10	4	0,22	35	0,26	36	0,18	33
8	838 (6)								
9	885 (0)	0?	0?	—	—	—	—	—	—
11	981 (1)	4	2	0,49	13	0,49	13	0,49	12
12	1056 (5)	7	4½/2	0,42	21	0,40	20	0,43	22
18	1304 (1)	5	3	0,31	17	0,30	13	0,31	20
19, 20	1450 (6b)	10	8½/2	0,68	32	0,68	32	(0,52)	32
24	2862 (10)	7	1	P	—	—	—	—	—
25	2878 (12)								
27	2914 (8)	4	½/2	P	—	—	—	—	—
28	2936 (11)								
29	2942 (8)								

2. *n*-Pentan. Köppls¹ Präparat, frisch destilliert. Aufnahme: A 327, m. F., t = 98; A 328, o. F., t = 72. Ugd. s., Sp. m., n = 51. Ergebnisse in Tabelle 4, verglichen mit jenen von Kohlrausch-Köppl¹ (mit Normaldispersion) und Bashulin;⁶ ρ-Bestimmung in Tab. 5.

Proben zugleich zu Aufnahmen mit großer Dispersion (*Zeiß*, Dreiprismenspektrograph, längstbrennweitige Kamera, Länge des Spektrums von *Hgk* bis *Hgd* 9,9 cm). Es schien uns dies angebracht, da über die Verlässlichkeit einiger der ausländischen Beobachter keinerlei sonstige Anhaltspunkte vorliegen. Gemessen wurde an den normalen Ketten mit 4 bis 9 C-Atomen. Weitere Beobachtungen, insbesondere an verzweigten Ketten, sollen folgen.

Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt und dort auch, abgesehen von dem im Text behandelten einfachsten Fall des Butans, mit jenen der anderen Autoren verglichen; die erzielte, mehr oder weniger gute Übereinstimmung gibt einen Begriff von der derzeit erreichten Genauigkeit und Vollständigkeit der Spektren dieser organischen Grundstoffe.

Tabelle 4. n-Pentan.

Nr.	K. K. ¹	B. P. S. K. ²	H. K. W.
1	334 (2 b)	328 (2, dp)	334 (1 $\frac{1}{2}$) e
2	—	364 (0)	—
3	—	377 (0)	—
4	399 (6)	401 (8)	398 (4) k, e
5	—	469 (2)	464 (1 $\frac{1}{2}$) e
6	—	739 (0)	—
7	762 (3)	766 (4)	764 (2) k, e
8	795 (0?)	—	710 (0?) e
9	837 (5)	840 (7)	840 (4) k, e
10	862 (4)	867 (6)	866 (3) k, e
11	900 (2)	910 (1)	902 (1 $\frac{1}{2}$) e
12	—	993 (0 b)	988 (0) e
13	1033 (4 b)	1024 (5)	1024 (2) k, e
14		1036 (5)	1036 (2) k, e
15		1073 (5)	1071 (2) k, e
16	1138 (3)	1144 (4)	1142 (2) k, e
17	—	1170 (0?)	1170 (0?) e
18	—	1269 (0 b)	1262 (0?) k
19	1299 (5)	1303 (6)	1299 (2) k, e
20	1438 (6 b)	1442 (10)	1438 (4) k, e
21	1463 (6 b)	1462 (10)	1455 (4) k, e
22	—	2668 (0 b)	—
23	2722 (2)	2716 (0 b)	2713 (0?) k
24		2734 (1)	2728 (1) k
25	2851 (3)	2853 (13)	2851 (5) q, k
26	2873 (12)	2864 (18)	2862 (5) q, k
27		2879 (31)	2874 (8) k
28	2904 (8)	2900 (19)	2898 (4) q, k
29		2915 (19)	2910 (5) q, k
30	2935 (10 b)	2938 (20)	2935 (7) q, p, o, k, e
31			2941 (6) q, k, i
32			2962 (7) q, p, k, i

Diskussion der Ergebnisse.

1. *n-Butan*. In Tabelle 1 sind die bisher vorliegenden brauchbaren Messungen des Schwingungsspektrums vereinigt. Von *Coblentz*⁷ wurde die ultrarote Absorption der gasförmigen, von *Bhagavantam*,⁸ *Murray-Andrews*,⁹ *Kohlrausch-Köppl*,¹ *Ananthakrishnan*,¹⁰ *Mizushima-Morino-Nakamura*¹¹ das Ramanspektrum der verflüssigten, von den letztgenannten auch jenes der festen Substanzen bestimmt. Von *Ananthakrishnan* wurden Schätzungen der Polarisationsverhältnisse mitgeteilt. Die eigenen Beobachtungen mit großer Dispersion sowie die ρ -Messungen (vgl. auch Tabelle 3 des Anhanges) sind in der letzten Spalte angegeben.

*Kohlrausch*¹² hat schon vor 12 Jahren darauf verwiesen, daß man zur Erklärung der großen Linienzahl im Bereich unter 1100 cm^{-1} mit den

Tabelle 5. *n*-Pentan (ρ -Messung).

	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	Mittelwerte		Einzelmessungen			
						Pl. 798, t = 88		Pl. 801, t = 93	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	334 ($1/2$)	1	0	p	—	p	—	p	—
4	398 (4)	4	1	0,47	24	0,41	24	0,53	24
5	468 ($1/2$)	1	00	0,96	14	0,93	13	0,99	15
7	764 (2)	4	$1/2$	0,30	10	p	—	0,30	10
9	840 (4)	5	0	0,44	21	0,52	22	0,38	19
10	866 (3)	4	$1 1/2$	0,47	18	0,47	18	p	—
11	902 ($1/2$)	2	$1 1/2$	p	—	p	—	p	—
13, 14	1028 (2, $d\rho$)	6	$1/2$	0,62	15	0,62	15	p	—
15	1071 (2)	5	4	0,98	19	1,10	19	0,86	19
16	1142 (2)	6	1	0,56	13	0,55	13	0,58	14
19	1299 (2)	7	6	0,85	19	0,93	20	0,76	18
20	1438 (4)	10	9	0,86	43	0,88	45	0,84	42
21	1455 (4)								
26, 27	2874 (8)	7	$1/2$	p	—	—	—	—	—
30, 31	2935 (7)	4	$1/2$	p	—	—	—	—	—

3. *n-Hexan*. *Köppl*'s¹ Präparat. Aufnahme: A 305, m. F., t = 111; A 307, m. F., t = 122; A 306, o. F., t = 70; Ugd. ms., Sp. m., n = 62. Ergebnisse in Tabelle 6, verglichen mit jenen von *Kohlrausch-Köppl*,¹ *Bonino-Manzoni*,² *Rosenbaum-Grosse-Jakobson*,³ *Bashulin*,⁵ ρ -Bestimmung in Tab. 7.

⁷ W. W. Coblentz, Carnegie Inst. Washington 1905.

⁸ S. Bhagavantam, Indian J. Physics 6, 595 (1932).

⁹ J. W. Murray und D. H. Andrews, J. chem. Physics 1, 406 (1933).

¹⁰ R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. 5, 285 (1937).

¹¹ S. Mizushima, I. Morino und S. Nakamura, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 37, 205 (1940).

¹² K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 61 (1932); 29, 24 (1935); vgl. Lit. 1.

6 Kettenschwingungen, die eine einzige bestimmte Molekülstruktur des Butans zur Verfügung stellt, nicht auskomme und daß mindestens zwei rotationsisomere Molekülformen angenommen werden müßten. Eine eindrucksvolle Bestätigung dieses Schlusses erbrachten die Beobachtungen der japanischen Autoren, die zeigten, daß beim Übergang zum festen Zustand eine beträchtliche Verringerung der Linienzahl eintritt. Da dabei im tiefen Frequenzgebiet nur polarisierte und optisch-inaktive Linien in geringer Zahl überbleiben, folgt, daß es sich um ein Ausfrieren der offenbar stabileren *trans*-Form (C_{2N}) handelt. Neben ihr existiert im flüssigen Zustand eine zweite Struktur, die entweder mit ebener (*cis*-Form, C_{2o}) oder nicht-ebener Kette (C_2) gebaut ist. Auswahlregeln und

Tabelle 6. n-Hexan.

Nr.	K. K. ¹	B. M. ²	R. G. J. ³	B. P. S. K. ⁶	H. K. W.
1	305 ($1/2$)	—	—	305 (1)	—
2	} 318 (2b)	320 (1) {	313 (1)	317 (1)	313 (1) e
3			332 (1)	334 (1)	332 (1) e
4	365 (3)	366 (4)	371 (4)	371 (1)	368 (4) \pm e
5	398 (1)	402 (1)	401 (3)	403 (2)	400 (3) k, e
6	465 (0)	469 (1)	455 (0?)	457 (1)	449 ($1/2$) e
7	728 (0)	730 (0)	—	—	742 (0?) e
8	—	—	809 (0?)	812 (1)	811 (1) e
9	820 (5b)	830 (2)	824 (3)	826 (4)	824 (4) k, e
10	865 (3)	867 (2)	870 (3)	871 (5)	868 (5) k, e
11	} 894 (6)	895 (2) {	892 (4)	893 (7)	890 (5) k, e
12			899 (4)	901 (7)	898 (5) k, e
13	} 966 (0)	— {	953 (0)	956 (0)	949 (00?) e
14			974 (0)	978 (0)	965 (00?) e
15	1006 (1)	1011 (2)	1005 (0)	1007 (1)	1008 (1) k, e
16	1034 (3)	1040 (2)	1040 (3)	1040 (4)	1037 (5) k, e
17	1062 (0?)	1063 (2)	—	1065 (2)	1063 (1) k, e
18	1075 (3b)	1076 (2)	1080 (3)	1082 (4)	1080 (5) k, e
19	1134 (1)	1135 (2)	1139 (1?)	1140 (4)	1140 (5) k, e
20	—	—	—	1168 (1b)	1166 (0) e
21	—	—	—	1222 (0)	—
22	—	—	—	1283 (0)	—
23	1301 (5b)	1299 (4)	1305 (4)	1305 (7)	1300 (5) k, f, e
24	1441 (4)	} 1446 (6)	1438 (6)	1440 (9)	1436 (6) k, e
25	1453 (6b)		1460 (6)	1460 (9)	1454 (7) k, e
26	—	—	—	2669 (0)	—
27	2724 (3b)	—	2733 (1)	2731 (1)	2732 (4) k
28	2851 (10)	2855 (3)	2853 (7)	2852 (19)	2848 (4) k
29	2874 (12)	2873 (10) {	2865 (7)	2863 (19)	2862 (9) q, k, i, e
30			2877 (10)	2877 (24)	2875 (11) q, k, i, e
31	2908 (10)	2910 (8) {	2902 (3)	2901 (18)	2897 (7) q, k, e
32			2921 (3)	2916 (18)	2910 (7b) q, o, k, i, e
33	2935 (11)	2936 (10)	2940 (10)	2940 (17)	2938 (11) q, p, k, i, e
34	2962 (8)	2963 (6)	2964 (8)	2966 (12)	2962 (10) q, p, k, i, e

Frequenzverteilung ergeben sich für diese drei Möglichkeiten aus der folgenden Zusammenstellung:

Kette			CH ₂	CH ₃	C _{2h}	C _{3v}	C ₂
ω ₁	ω ₂	ω ₃	γ ₁ δ ₁ ν ₁	$\left. \begin{matrix} Kn_1 \\ Kn_2 \end{matrix} \right\} \delta_1 \delta_2$	$\left. \begin{matrix} \nu_1 \nu_2 \\ \nu_3 \end{matrix} \right\} p, ia$	$\left. \begin{matrix} p, a \\ dp, ia \end{matrix} \right\}$	p, a
	ω ₆		γ ₂ δ ₂ ν ₂	$\left. \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \right\} \delta_3$	$\left. \begin{matrix} v, a \\ v, a \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} dp, ia \\ dp, ia \end{matrix} \right\}$	
ω ₄	ω ₅		γ ₁ * δ ₁ * ν ₁ *	$\left. \begin{matrix} Kn_1^* \\ Kn_2^* \end{matrix} \right\} \delta_1^* \delta_2^*$	$\left. \begin{matrix} \nu_1^* \nu_2^* \\ \nu_3^* \end{matrix} \right\} v, a$	$\left. \begin{matrix} dp, a \\ dp, a \end{matrix} \right\}$	dp, a
—			γ ₂ * δ ₂ * ν ₂ *	$\left. \begin{matrix} R^* \\ R^* \end{matrix} \right\} \delta_3^*$	$\left. \begin{matrix} dp, ia \\ dp, ia \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} dp, a \\ dp, a \end{matrix} \right\}$	

Kn sind Knick-, R sind Rotationsbewegungen der CH₃-Gruppe; durch geschlungene Klammern sind jene verbunden, die miteinander entarten, sofern diese Gruppe die Eigensymmetrie C_{3v} beibehält. Die gesterntten Formen unterscheiden sich von den nicht-gesterntten nur durch die Phase der beiden schwingenden CH₂- bzw. CH₃-Gruppen. Als Erwartung für die Deformationsfrequenzen kann man, fußend auf Erfahrungen an ähnlichen Verhältnissen, aussprechen:

Tabelle 7. n-Hexan (ρ-Messungen).

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen				
	Δν	i _π	i _σ	e	J	Pl. 783, t = 93		Pl. 784, t = 96		
						e	J	e	J	
2	313 (1)	}	1 ^{1/2}	1/2	p?	4	p?	4	p?	4
3	332 (1)									
4	368 (4)	}	1 ^{1/2}	1/2	p?	10	p?	9	p?	12
5	400 (3)									
8	811 (2)	}	6	1/2	p	9	p	9	p	9
9	824 (4)									
10	868 (5)	}	6	0	p	14	0,68	13	p	16
11	890 (5)									
12	898 (5)	}	7	2	0,49	12	0,47	15	0,50	9
15	1008 (1)									
16	1037 (5)	}	3	0	p	6	p	—	p	6
18	1080 (5)									
19	1140 (5)	}	4 ^{1/2}	0	0,58	10	0,58	12	p	9
23	1300 (5)									
24	1436 (6)	}	5	4	0,86	17	0,87	17	0,85	18
25	1454 (7)									
29	2862 (9)	}	5	2	0,57	13	0,52	13	0,61	14
30	2875 (11)									
32	2897 (7)	}	7	6	0,80	14	0,83	23	0,77	21
33	2910 (7b)									
34	2938 (11)	}	15 b	14 b	0,86	49	0,88	50	0,84	48
29	2862 (9)									
30	2875 (11)	}	10 b	0	p	—	—	—	—	—
32	2897 (7)									
33	2910 (7b)	}	6 d	0	p	—	—	—	—	—
34	2938 (11)									

4. n-Heptan. Köppels Präparat. Aufnahmen: A 296, m. F., t = 94; A 297, o. F., t = 60; Ugd. ms., Sp. m.; n = 52. Ergebnisse in Tabelle 8, verglichen mit jenen von K. K.,¹ B. M.,² R. G. J.,³ B. P. S. K.,⁶ ρ-Bestimmung in Tabelle 9.

für CH₂: δ_1 u. $\delta_1^* \sim 1450$; δ_2 u. $\delta_2^* \sim 800 \rightarrow 1000$; γ_1 u. $\gamma_1^* \sim 1300 \rightarrow 1450$;
 γ_2 u. $\gamma_2^* \sim 1100 \rightarrow 1300$;

für CH₃: $Kn_{1,2}$ u. $Kn_{1,2}^* \sim 1000 \rightarrow 1100$; δ_1 u. $\delta_1^* \sim 1300 \rightarrow 1400$;
 $\delta_{2,3}$ u. $\delta_{2,3}^* \sim 1450$.

Die Kettenfrequenzen der trans-Form durch ω_i' von jenen der cis- oder nicht-ebenen Form ω_i unterscheidend, wird folgende Zuordnung vorgeschlagen:

Tabelle 8. n-Heptan.

Nr.	K. K. ¹	B. M. ²	R. G. J. ³	B. P. S. K. ⁶	H. K. W.
1	—	—	286 (0)	284 (0)	—
2	309 (5)	310 (4)	310 (4)	310 (7)	307 (5) e
3	—	—	355 (1)	358 (1)	355 (0) e
4	394 (2b)	397 (2)	394 (1)	395 (2b)	395 (2) e
5	—	—	454 (0)	449 (0)	—
6	490 (0)	487 (1)	496 (0)	498 (0b)	501 (0) e
7	—	—	—	546 (1)	—
8	—	—	728 (0)	—	—
9	736 (0)	—	741 (0)	746 (0)	736 (0) e
10	774 (1b)	—	781 (1)	780 (2)	773 (1b) e
11	831 (3)	831 (1)	836 (1)	836 (4b)	834 (3) k, e
12	842 (3)		854 (1)	852 (2b)	853 (2) k, e
13	900 (4)	898 (2)	887 (3)	888 (1)	901 (5) k, e
14	938 (0)		904 (5b)	905 (6)	907 (5) k, e
15	—	—	936 (1)	935 (1)	940 (0) e
16	—	—	951 (0)	948 (1)	962 (0) e
17	—	—		961 (1)	
18	—	—	—	999 (0)	—
19	1013 (1)	—	1025 (1)	1023 (1)	1021 (1) e
20	1046 (2)	1040 (2)	1045 (3)	1047 (2)	1045 (1) e
21	1073 (3b)	—	1083 (1)	1080 (5b)	1080 (4) k, e
22	1134 (2b)	1136 (1)	1139 (0)	1138 (4)	1138 (4) k, e
23	1160 (0)	—	1160 (0)	1163 (1b)	1160 (0) e
24	—	—	1204 (1)	1205 (0)?	—
25	—	—	1201 (1)	—	1242 (0)? e
26	1301 (6b)	1298 (4)	1303 (6)	1304 (4)	1299 (6) k, e
27	1359 (0)	—	1346 (1)	1344 (0)	—
28			1364 (1)	1361 (0)	—
29	1439 (5)	1446 (6)	1438 (8)	1438 (10b)	1435 (6) k, e
30	1459 (6)		1457 (8)	1458 (10b)	1454 (6) k, e
31	2720 (3b)	—	2732 (1)	2733 (2)	2731 (3b) k
32	2853 (12)	2859 (6)	2851 (4)	2854 (23b)	2851 (9) q, k, e
33	—	—	2861 (2)	—	—
34	2874 (12)	2877 (2)	2876 (4)	2868 (29)	2873 (10) k, e
35	—	2911 (4)	2903 (3)	2912(24b)	2906 (4) q, k
36	—		2916 (1)		2920 (4) k, e
37	2932 (12)	2942 (8)	2937 (10)	2937 (18)	2938 (9) q, p, o, k, e
38	2962 (9)	2965 (6)	2962 (8)	2963 (12)	2960 (8) q, k, i, e
39	—	—	—	—	2994 (3) q, k

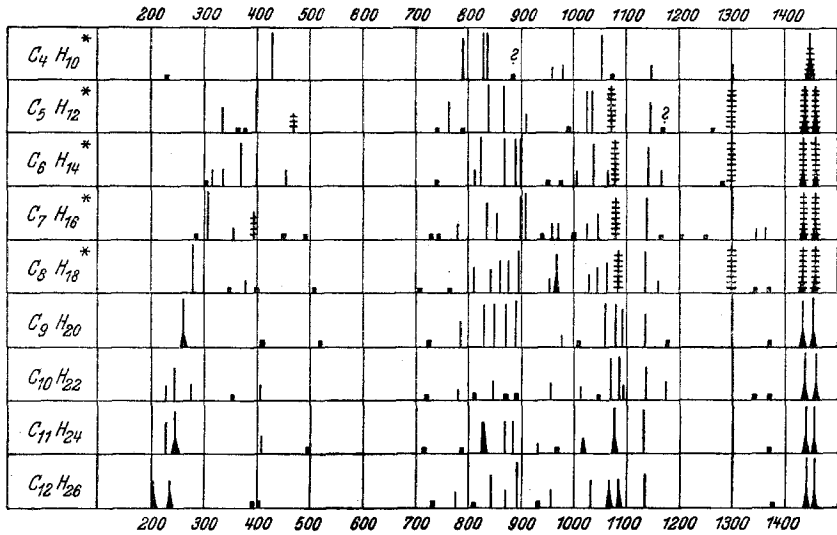


Abb. 1. Die Ramanspektren der Paraffine.

Tabelle 9. n-Heptan.

Nr.						Einzelwerte			
						Mittelwerte		Pl. 779, t = 100	
	$\Delta\nu$	i_τ	i_σ	e	J	e	J	e	J
2	307 (5)	5	$1/2$	p	28	p	36	p	19
3	355 (0)	1	$1/2$	—	—	—	—	—	—
4	395 (2)	2	1	dp	28	dp	28	—	—
11	834 (3)	6 b	$1 1/2$	0,59	18	0,59	21	p	14
12	853 (2)								
13	905 (5)	6 b	$1 1/2$	pp	14	pp	14	pp	15
14	907 (6)								
19	1021 (1)	5 b	2	—	—	—	—	—	—
20	1045 (1)								
21	1080 (4)	7	6	0,85	21	0,85	22	0,85	21
22	1138 (4)	6	1	0,56	16	0,44	14	0,69	19
26	1299 (6)	8 b	$6 1/2 b$	0,89	22	0,87	21	0,92	25
29	1435 (6)	15 b	14 b	0,86	48	0,83	46	0,89	50
30	1454 (6)								
32	2851 (9)	14 b	0	p	—	—	—	—	—
33	2861 (8)								
34	2873 (10)								
36	2920 (4)								
37	2938 (9)	8	0	p	—	—	—	—	—

5. n-Octan. Köppl's Präparat. Aufnahmen: A 300, m. F., t = 104; A 301, o. F., t = 61; Ugd. s., Sp. m.; n = 60. Ergebnisse in Tabelle 10, verglichen mit jenen von K. K.,¹ B. M.,² R.,⁵ B. P. S. K.,⁶ ρ -Bestimmung in Tabelle 11.

$$\begin{aligned}
 \omega_3 &= 321 (0) & \omega_3' &= 429 (5) & \delta_2 &= \delta_2^* (\text{CH}_2) &= 790 (4) \\
 \omega_5 &= ? & \omega_5' &= 689 (\text{ur}) & K\nu_{1,2} &= K\nu_{1,2}^* (\text{CH}_2) &= 981 (1) \\
 \omega_6 &= ? & \omega_6' &= ? & \gamma_2 &= \gamma_2^* (\text{CH}_2) &= 1148 (1) \\
 \omega_2 &= 830 (6) & \omega_2' &= 838 (6) & \gamma_1' &= \gamma_1^* (\text{CH}_2) &= \delta_1 = \delta_1^* (\text{CH}_3) = \\
 & & & & & &= 1304 (1) \\
 \omega_4 &= 958 (1/2) & \omega_4' &= 892 (\text{ur}) & \delta_1 &= \delta_1^* (\text{CH}_2) &= \delta_{2,3} = \delta_{2,3}^* (\text{CH}_3) = \\
 & & & & & &= 1450 (6sb).
 \end{aligned}$$

2. Die höheren Homologen. In Abb. I wird ein zeichnerischer Überblick über die Ramanspektren der Paraffine im Intervall von 200 bis

Tabelle 10. n-Octan.

Nr.	K. K. ¹	B. M. ²	R. ⁵	B. P. S. K. ⁶	H. K. W.
1	281 (5b)	283 (2)	280 (5b)	282 (6)	282 (7) f, ± e
2	—	—	297 (1d)	300 (1b)	—
3	346 (00)	—	354 (1d)	352 (0)	368 (00) e
4	—	—	378 (1)	377 (0)	—
5	—	—	398 (0)	400 (0)	3 96 (00) e
6	420 (0)	—	426 (0)	427 (0)	425 (0) e
7	502 (00)	—	—	507 (0)	—
8	725 (0)	—	—	707 (0)	—
9	764 (1/2b)	764 (1/2)	766 (0)	766 (1)	762 (0) e
10	810 (2b)	812 (2)	817 (1b)	813 (2b)	814 (1) k, e
11	—	—	842 (1)	842 (2)	843 (1) k, e
12	861 (3)	852 (1)	862 (2)	860 (0)	860 (3) k, e
13	—	—	878 (3)	877 (3)	878 (3) k, e
14	889 (4sb)	898 (3)	895 (4)	895 (4)	895 (5) k, e
15	—	—	956 (0)	954 (1b)	—
16	966 (3b)	—	968 (1)	969 (2)	965 (4b) k, e
17	—	—	1027 (1)	1028 (1)	1027 (2) e
18	1040 (3b)	—	1046 (1)	1044 (1)	1045 (2) e
19	—	1053	1062 (2)	1062 (3)	1062 (3) k, e
20	1074 (5sb)	1076 (3)	1085 (3)	1085 (4)	1083 (4b) k, e
21	1135 (3)	1136 (2)	1136 (2)	1137 (4)	1134 (4) k, e
22	1163 (0?)	1159 (1/2)	1163 (1)	1165 (1)	1160 (0) e
23	1300 (6b)	1301 (6)	1301 (5b)	1304 (7)	1298 (8) k, e
24	—	—	1345 (0)	—	—
25	1372 (00)	—	1368 (0)	—	—
26	—	—	1438 (7b)	1440 (9)	1436 (7) k, e
27	1446 (9sb)	1446 (6)	1459 (7b)	1459 (9)	1457 (7) k, e
28	—	—	—	2637 (0)	—
29	—	—	—	2670 (0)	—
30	—	—	2712 (1)	—	—
31	2730 (2b)	2731 (1)	2732 (2)	2732 (1)	2732 (2b) q, k
32	2852 (15b)	2854 (10)	2851 (10)	2853 (22)	2852 (6) q, p, k, i, e
33	—	—	2862 (2)	—	2861 (7) k
34	2876 (15b)	2877 (10)	2875 (3)	2875 (25)	2875 (10) q, k, e
35	—	—	2901 (2)	—	—
36	2900 (12)	2905 (8)	2917 (2)	2904 (23b)	2901 (5b) q, k, e
37	2933 (12)	2942 (10)	2939 (10)	2939 (16)	2938 (10) q, p, o, k, i, e
38	2961 (10)	2967 (10)	2963 (10)	2964 (10)	2960 (10) q, p, k, i, e

1500 nach den derzeit vorliegenden verlässlichsten Messungen gegeben. Das Spektrum des Decans wurde außer von *Kohlrausch-Köppl*¹ neuerlich von *Rosenbaum*,⁵ jenes von Dodecan außer von *Kohlrausch-Köppl*¹ neuerlich von *Goubeau-Schneider*¹³ bearbeitet. Die Unterschiede gegenüber den

Tabelle 11. n-Octan.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	Pl. 781, t = 99		Pl. 782, t = 118	
						e	J	e	J
1	282 (7)	5	0	p	12	p	12	—	—
9	762 (0)	1 $\frac{1}{2}$	1	dp?	—	—	—	—	—
10	814 (1)	2	1	—	—	—	—	—	—
12	860 (3)	6	1 $\frac{1}{2}$	p	9	p	9	p	8
13	878 (3)								
14	895 (5)	7 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	0,48	20	p	14	0,48	23
16	965 (4b)	5	2	0,63	18	—	—	0,63	18
17	1027 (2)	5	2	p	—	—	—	—	—
18	1045 (3)								
19	1062 (3)	8	6	0,86	30	1,07	29	0,65	30
20	1083 (4b)								
21	1134 (4)	7	3	0,54	22	—	—	0,54	22
23	1298 (8)	10	8	0,80	33	0,88	30	0,73	35
26	1436 (7)	16 sb	16 sb	0,87	61	0,95	54	0,80	68
27	1457 (7)								
32	2852 (6)	14 sb	0	p	—	—	—	—	—
33	2861 (7)								
34	2875 (10)	8	0	p	—	—	—	—	—
35, 36	2901 (5b)	8	0	p	—	—	—	—	—
37	2935 (10)	8	0	p	—	—	—	—	—

6. n-Nonan. Köppl's¹ Präparat. Aufnahmen: A 318, m. F., t = 111; A 319, o. F., t = 79. Ugd. s., Sp. ms.; n = 43. Die unter I angeführten Ergebnisse sind den von *K. K.*¹ mitgeteilten unter II gegenübergestellt.

I: $\Delta\nu = 266 (1) e$; 409 (0) \dot{e} ; — ; — ; 786 (2) e ; 831 (2) e ; 846 (2) e ;
 II: $\Delta\nu = 261 (5b)$; 410 (0); 520 (00); 726 (0); 783 (1); 835 (4 dopp) ;

I: 871 (3) e ; 890 (2) k, e ; 965 (0?) e ; — ; 1061 (2) k, e ; 1078 (3) k, e ;
 II: 869 (4) ; 891 (5) ; 977 (1 $\frac{1}{2}$) ; 1012 (0); 1068 (4 dopp.) ;

I: 1089 (3) e ; 1133 (3) k, e ; — ; 1300 (6) k, e ; — ; 1436 (7) k, e ;
 II: — ; 1132 (2) ; 1177 (00); 1300 (5b) ; 1370 (0); 1440 (8b) ;

I: 1447 (4?) e ; 1453 (6) k, e ; 2732 (1) k ; 2850 (10) q, k, \dot{i} ; 2860 (7) k, \dot{i} ; 2876 (9) p, k ;
 II: — ; 1457 (7b) ; 2727 (4) ; 2855 (15); 2873 (12) :

I: 2900 (8) q, o, k ; 2938 (8) q, p, o, k, \dot{i} ; 2962 (7) q, p, k, \dot{i} .
 II: 2900 (12) ; 2931 (10) ; 2961 (9).

¹³ *J. Goubeau und V. v. Schneider, Z. angew. Chem. 53, 531 (1940).*

ersten¹ Messungen sind nicht wesentlich. Es hat beinahe den Anschein, als ob auf den bisher beschrittenen üblichen Wegen keine weitere Vertiefung der experimentellen Kenntnisse zu gewinnen wäre.

Bezüglich der Versuche zur theoretischen Verwertung der Spektren sei außer auf *Kohlrausch-Köppl*¹ noch auf *Mecke*¹⁴ sowie auf neuere Arbeiten russischer Autoren^{15,16} verwiesen, welche letztere sich aber bei näherem Studium als wenig originell und praktisch von nur geringem Wert herausstellten. Das gleiche gilt für die Rechnungen von *Parodi*.¹⁷

Bemerkt sei schließlich nur noch, daß sich jetzt, wie Tabelle 2 dartut, dank der vergrößerten Meßgenauigkeit eine bemerkenswerte Konstanz in der Frequenzverteilung des CH-Valenzfrequenzspektrums einstellt.

¹⁴ *R. Mecke*, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 347 (1937); Z. Physik **104**, 291 (1937).

¹⁵ *B. I. Stepanoff*, J. physic. Chem. (russ.) **14**, 474 (1940); **15**, 78 (1941).

¹⁶ *M. A. Eljaschewitsch*, J. physic. Chem. (russ.) **14**, 488 (1940).

¹⁷ *M. Parodi*, C. R. Acad. Sci. Paris **211**, 541 (1940); **212**, 532 (1940); **213**, 1005 (1941); **215**, 13 (1942); **214** (1942).