

Das sich ausscheidende Öl wurde in viel Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers verblieben 4 g eines gelben Öls zurück. Nach längerem Stehen kristallisierte 1 g (21% d. Th.) 5-Äthoxypropyl-5-äthylbarbitursäure (VII) aus. Die aus Benzol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 116,5—118°.

4,604 mg Subst. gaben 9,16 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O

4,660 mg Subst. gaben 0,480 cm³ N₂ (22°, 742 mm)

C₁₁H₁₈O₄N₂ Ber. C 54,53 H 7,49 N 11,56%

(242,27) Gef. „ 54,29 „ 7,58 „ 11,63%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Chemischen Anstalt der Universität Basel (E. Thommen, V. Grieder).

Wir möchten auch an dieser Stelle dem *Kuratorium* der *CIBA*- und *J.-Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* für die Unterstützung dieser Untersuchungen unseren verbindlichsten Dank sagen.

Zusammenfassung.

Es wird die Synthese des 5-Äthyl-1,3-diaza-2,4,9-trioxo-bicyclo-[3,3,1]-nonans beschrieben, einer bicyclischen Verbindung, die zugleich ein geminal substituiertes Barbitursäurederivat darstellt. Bei der biologischen Prüfung der Substanz konnte keine sedativ-hypnotische Wirkung ermittelt werden.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

55. Der Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes im nahen Ultraviolett.

Extinktionsmessungen zwischen 55 und 507°C

von F. Almasy und H. Laemmle.

(21. XII. 50.)

Benzol weist im Ultraviolett drei Elektronenübergänge auf, von denen der erste bei 1835 Å, der zweite bei 1950 Å und der dritte, in vorliegender Arbeit behandelte zwischen 2200 und 2800 Å liegt. Letzterer ist von verschiedenen Forschern in Absorption, Fluoreszenz und Lumineszenz untersucht worden. *Henri*¹⁾ lieferte die erste Ausmessung des mit guter Auflösung aufgenommenen Absorptionsspektrums. Die Aufnahme und Ausmessung des um 2—3 Grössenordnungen schwächeren Auslängers des Bandensystems gegen Rot wurde von *Almasy & Shapiro*²⁾ vorgenommen, welche die weitgehende Übereinstimmung dieses Absorptionsgebietes mit dem Fluoreszenzspektrum ($p_{C_6H_6} > 2$ mm Hg) und dem *Tesla*-Lumineszenzspektrum feststellten. Die neuste Aufnahme und Ausmessung nahezu des gesamten Bandensystems in Absorption stammt von *Radle & Beck*³⁾.

Anschliessend an Untersuchungen über die Prädissoziation gewisser mehratomiger Moleküle haben *Henri* und Mitarbeiter den Temperatureinfluss auf die Absorptionsbandensysteme dieser Moleküle geprüft, darunter auch dasjenige des Benzoldampfes im nahen Ultraviolett^{3a)}. Sie stellten fest, dass die Spektren bei konstanter Dampfconzentration mit steigender Temperatur mehr und mehr diffus werden, und bei 300—500° ein Kontinuum resultiert. Nach Rückkehr zu gewöhnlicher Temperatur wurden wieder die ursprünglichen Bandenspektren erhalten. Intensive Lichteinstrahlung

im Frequenzbereich der auf diese Art zustande gekommenen Absorptionskontinuen ergab bei Benzol einen nicht näher geprüften Wandbeschlag, bei Acetaldehyd Dissoziation zu Kohlenoxyd und Methan⁴⁾, bei Benzaldehyd Dissoziation zu Benzol und Kohlenoxyd⁵⁾⁶⁾ und bei Phosgen Dissoziation zu Kohlenoxyd und Chlor, die jedoch das Ausmass der bei Bandenabsorption (Zimmertemperatur) beobachteten nicht überstieg⁷⁾.

Die quantenmechanische Behandlung der Benzolmolekel durch *Hückel*⁸⁾, *Pauling & Sherman*⁹⁾, *Mulliken*¹⁰⁾ und *Sklar & Goepert-Mayer*¹¹⁾, die Aufstellung der *Herzberg-Teller*-schen Auswahlregeln für Elektronenbandensysteme mehratomiger Moleküle¹²⁾ sowie frühere Ansätze, namentlich von *Kistiakowsky & Solomon*¹³⁾, ermöglichen *Sponer, Nordheim, Sklar & Teller*¹⁴⁾ eine Einordnung des Absorptionsspektrums des Benzoldampfes im nahen Ultravioletten, die dessen Struktur weitgehend zu deuten vermag. *Ingold* und Mitarbeiter¹⁵⁾ haben diese Einordnung wesentlich erweitert und gestützt.

Der Elektronenübergang $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$, welcher dem Spektrum zugrunde liegt, ist verboten, da das Übergangsmoment unter der Symmetrie der Vibrationsgleichgewichtslage verschwindet¹¹⁾. Erlaubt, wenn auch nur mit mässiger Intensität, wird der Übergang durch die Anregung im unteren oder oberen Elektronenzustand einer Normalschwingung des Symmetrietypus E_g^+ bzw. einer Kombinationsschwingung der Symmetrie B_{1g} , welche die Molekelsymmetrie in geeigneter Art reduzieren¹¹⁾. Von den vier E_g^+ -Normalschwingungen der Benzolmolekel beteiligten sich an der Störungswirkung hauptsächlich die zwei ---C---C--- -Vibrationen, an erster Stelle und weit überwiegend die Schwingung $\omega'' = 608 \text{ cm}^{-1}$ (Elektronengrundzustand) bzw. $\omega' = 521 \text{ cm}^{-1}$ (oberer Elektronenzustand)¹⁴⁾. Die zweite $E_g^+ \text{---C---C---}$ -Schwingung, $\omega'' = 1596$, $\omega' = 1470 \text{ cm}^{-1}$, und die $E_g^+ \text{---C---H---}$ -Schwingung $\omega' = 3080 \text{ cm}^{-1}$ kommen in geringerem Masse zur Geltung¹⁴⁾¹⁵⁾. Ein Einfluss der zweiten $E_g^+ \text{---C---H---}$ -Vibration sowie von Kombinationsschwingungen der Symmetrie B_{1g} konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden. Erlaubt sind ferner 1,1-, 2,2-, ... Übergänge einer jeden degenerierten Normalschwingung, da sie die Symmetrie E_g^+ ergeben¹⁵⁾.

Übereinstimmend mit den erwähnten Voraussetzungen fehlt im Spektrum die 0,0-Bande; ihre Lage ergibt sich aus der Einordnung zu 38090 cm^{-1} ¹⁴⁾¹⁵⁾. Das Bandensystem erscheint weiterhin charakterisiert durch längere v' -Serien der Normalschwingung A_{1g} , $\omega' = 923 \text{ cm}^{-1}$, die von $38090 + 521$ (A-Serie), $38090 - 608$ (B-Serie), $38090 + 2 \times 521 - 608$ (C-Serie), $38090 + 521 - 2 \times 608$ (D-Serie) und $38090 + 1470 \text{ cm}^{-1}$ (E-Serie) ausgehen, sowie durch Sequenzen: $v'' - v' = 0$ der Normalschwingung E_u^+ , $\omega'' = 404$, $\omega' = 243 \text{ cm}^{-1}$, die von den Banden dieser Serien gegen Rot abzweigen¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾. Als weitere strukturelle Merkmale erwähnen wir noch die von $38090 + 521 + 2 \times 243 \text{ cm}^{-1}$ ausgehende G-Serie der Vibration $\omega' = 923 \text{ cm}^{-1}$ sowie die vom (fehlenden) Ursprung abzweigende Sequenz H: $38090 - k (404 - 243) \text{ cm}^{-1}$, $k = 1, 2, \dots$ ¹⁴⁾¹⁵⁾.

Die verhältnismässig eingehende Kenntnis dieses Bandensystems veranlasste uns, die Änderungen, welche bei Temperaturerhöhungen bis 500° in ihm auftreten, spektrophotometrisch zu untersuchen. Die Untersuchung versprach Aufschlüsse über die Verwandlung des Bandensystems bei hoher Temperatur in ein Kontinuum, über den Temperatureinfluss auf die Oscillatorstärke dieses verbotenen Überganges (vgl.¹⁷⁾) und schliesslich — in Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Bandenintensität — über die Einordnung (vgl. ³⁾ ¹³)). Die Abhängigkeit der Bandenintensität von der Temperatur wird normalerweise durch den *Boltzmann*-Faktor des Ausgangsniveaus wiedergegeben. In Anbetracht der grossen Zahl der Normalschwingungen der Benzolmolekel muss indessen folgende Komplikation berücksichtigt werden.

Mit zunehmender Temperatur bevölkern sich immer höhere Gruppen von Vibrationsniveaus auf Kosten der niedrigeren, die sich entvölkern. Da die Zahl der Kombinationstöne der 20 Normalschwingungen der Benzolmolekel mit zunehmendem Abstand vom Grundniveau stark zunimmt und die Ober- und Kombinationsstöne der 10 doppelt degenerierten Normalschwingungen in mehrere Komponenten aufspalten (vgl. z. B. ²²), bilden die hohen Vibrationsniveaus eine viel dichtere Termfolge als die niedrigeren. Eine gegebene Anzahl von Benzolmolekülen verteilt sich bei hoher Temperatur demnach auf viel mehr Vibrationsniveaus als bei niedriger, was zur Folge hat, dass die Besetzung des einzelnen hohen Niveaus stets eine sehr schwache ist. Im Spektrum ist auf Grund des zahlenmässigen Ausdrucks dieser Überlegung (vgl. die Boltzmann-Faktoren-Tabelle 1) bei hoher Temperatur eine Vielzahl dicht benachbarter Banden zu erwarten, die, bei relativ kleiner Übergangswahrscheinlichkeit, von sehr schwach besetzten Vibrationsniveaus ausgehend, einzeln unter der Sichtbarkeitsgrenze liegen mögen, durch gegenseitige Überlagerung jedoch genügende Absorptionsintensität hervorbringen können, um diffus sichtbar zu werden.

Versuchstechnik.

Es wurde die gleiche Versuchsanordnung wie bei der Untersuchung des Dampfspektrums von Diphenyl¹⁷) benutzt. Das verwendete Benzol für Kryoskopie, *Kahlbaum*, ist aus Ganzglasapparaten einmalig ausgefroren und fraktioniert destilliert worden. Zur Bemessung der Benzoldosen von 0,2—1,2 mg wurden 3,5—5 cm lange Kapillarrohre von 0,2—0,3 mm Lumen, die einen 0,5—3 cm langen Benzolfaden enthielten, in eine dünnwandige Quarzphiole eingeführt, diese mit flüssiger Luft gekühlt, worauf im oberen Teil der Phiole eine kapillare Verdickung angebracht und die Phiole nach kurzem Evakuieren auf 10⁻² mm Hg abgeschmolzen wurde. Kontrollwägungen ergaben einen Gewichtsverlust von Phiole + Inhalt, der 2—3% des Gewichtes der Benzolfüllung erreicht. Der Verlust dürfte zur Hauptsache durch das Verdampfen von Quarz bedingt sein, da er in ähnlicher Grösse auch beim Abschmelzen leerer Quarzphiolen auftritt.

Die Benzolspektren wurden mit einem *Hilger*-Quarzspektrographen, Modell E2, mit 0,05 mm Spaltbreite aufgenommen. Betreffs Einzelheiten der aus zentrischem Sektor²⁸ und Punktwasserstoffflamme³⁰) bestehenden spektrophotometrischen Anordnung verweisen wir auf¹⁷). Das relativ geringe Auflösungsvermögen reichte nicht aus, um z. B. die aus 2, 3, ... Banden bestehenden Glieder der E_u^+ -Sequenzen $k(405-243)$ in Komponenten (Einzelbanden) aufzulösen.

Die Ultraviolettbestrahlung von Benzoldampf ruft bei höheren Temperaturen, wie erwähnt, einen absorbierenden Wandbeschlag hervor. Die Fenster der Absorptionsrohre bedecken sich oberhalb etwa 250° mit einem gleichmässig absorbierenden Beschlag, der als Fehlerquelle grösste Beachtung verdient. Sofern wir die totale Belichtungsdauer oberhalb 200° nicht über 30 Minuten ausdehnten, liess sich der Beschlag meistens, wenn auch nicht immer, vermeiden, was anhand häufig wiederholter Kontrollen festgestellt wurde. Zu diesem Zweck wurde nach Abschluss der Aufnahmen bei höheren Temperaturen das Spektrum bei 55° nochmals aufgenommen und spektrophotometrisch ausgewertet.

Der Wandbeschlag ist schwer zu entfernen. Durch längeres Einwirkenlassen von rauchender Salpetersäure gelangt man kaum zum Ziel. Ausglühen des Quarzgefäßes in der Leuchtgas-Luft-Gebläseflamme führt auf alle Fälle die Verbrennung des Beschlagtes herbei. Glassplitter bringen beim Ausglühen leicht undichte Stellen durch Silikatbildung hervor. Die Phiole und das Stäbchen sind deshalb aus Quarz verfertigt.

Ergebnisse.

1. Wir haben die Extinktionskurve des Benzoldampfes im Frequenzbereich von $31\,000$ — $43\,000\text{ cm}^{-1}$ bei den Temperaturen 55° , 170° , 227° , 282° , 342° , 400° , 445° und 507° C aufgenommen. Tabelle 2 (siehe S. 471) enthält eine Zusammenstellung der bei 55° , 170° , 227° , 282° , 400° und 507° beobachteten molekularen Extinktionskoeffizienten

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log_{10} \frac{I_0}{I} [\text{cm}^{-1} (\text{Mol/l})^{-1}]$$

der Maxima der wichtigsten Banden des Spektrums. Eine vollständige Darstellung der Messergebnisse mit Angabe der Extinktionskoeffizienten, auch der Minima, kann hier nicht gebracht werden; sie findet sich in der Dissertation *H. Laemmeli*²⁸). Auf Grund der vollständigen Daten wurden die Extinktionskurven gezeichnet, von denen Figur 1 eine Auswahl darstellt.

Die Daten der Tabelle 2 und Figur 1 entstammen einer (mit derselben Benzolfüllung der Absorptionsrohre angestellten) Messreihe. Unter Einbezug der Ergebnisse zweier weiterer Messreihen wurde die mittlere Streuung der Einzelmessung $\sqrt{\sum s^2/(3-1)}$ im Durchschnitt zu $\sim \pm 12\%$ ermittelt. Die ε_{55° -Werte der Tabelle 2 sind durch Angabe dieser Streuung ergänzt. Bei 507° nahmen wir die Extinktionskurve in Anbetracht der Neigung zu Wandbeschlagbildung 6mal auf, zum Teil unter Vermeidung von Aufnahmen zwischen 55° und 507° . Die ε_{507° betreffenden Angaben der Tabelle 2 sind Mittelwerte aus den 6 Messreihen. Ihre mittlere Streuung $\sqrt{\sum s^2/(6-1)}$ beträgt im Durchschnitt $\pm 10\%$.

Die Gültigkeit des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes wurde in orientierenden Versuchen geprüft. Eine Erhöhung der Benzoldampfkonzentration im Verhältnis 1:5 ergab keine wesentlichen Abweichungen von der durchschnittlichen Streuung ($\pm 12\%$) der Extinktionskoeffizienten.

Zum Vergleich ist in das 55° -Diagramm der Figur 1 die Extinktionskurve von Benzol in Hexan eingetragen worden (gepunktete Kurve = Lösungsspektrum¹⁶).

Figur 1 gibt anschaulich zu erkennen, in welcher Art die Intensitätsverteilung im Benzolspektrum von der Temperatur abhängt. Wie die Figur zeigt, treten bei Erhöhung der Temperatur von 55° auf 227° bedeutende Intensitätsänderungen auf. Der Extinktionskoeffizient der intensivsten Banden A_0° , A_1° , A_2° , ... (Bezeichnung nach¹⁴) nimmt beispielsweise auf weniger als die Hälfte ab. Andere Banden dagegen zeigen beträchtliche Intensitätszunahmen. Wir kommen auf diese Fragen, über die *Kistiakowsky & Solomon's*¹³) sowie *Radle & Beck's*³) spektrophotometrischen Ergebnisse bereits wichtige Aufschlüsse erbracht haben, im folgenden zurück. Bei 227°

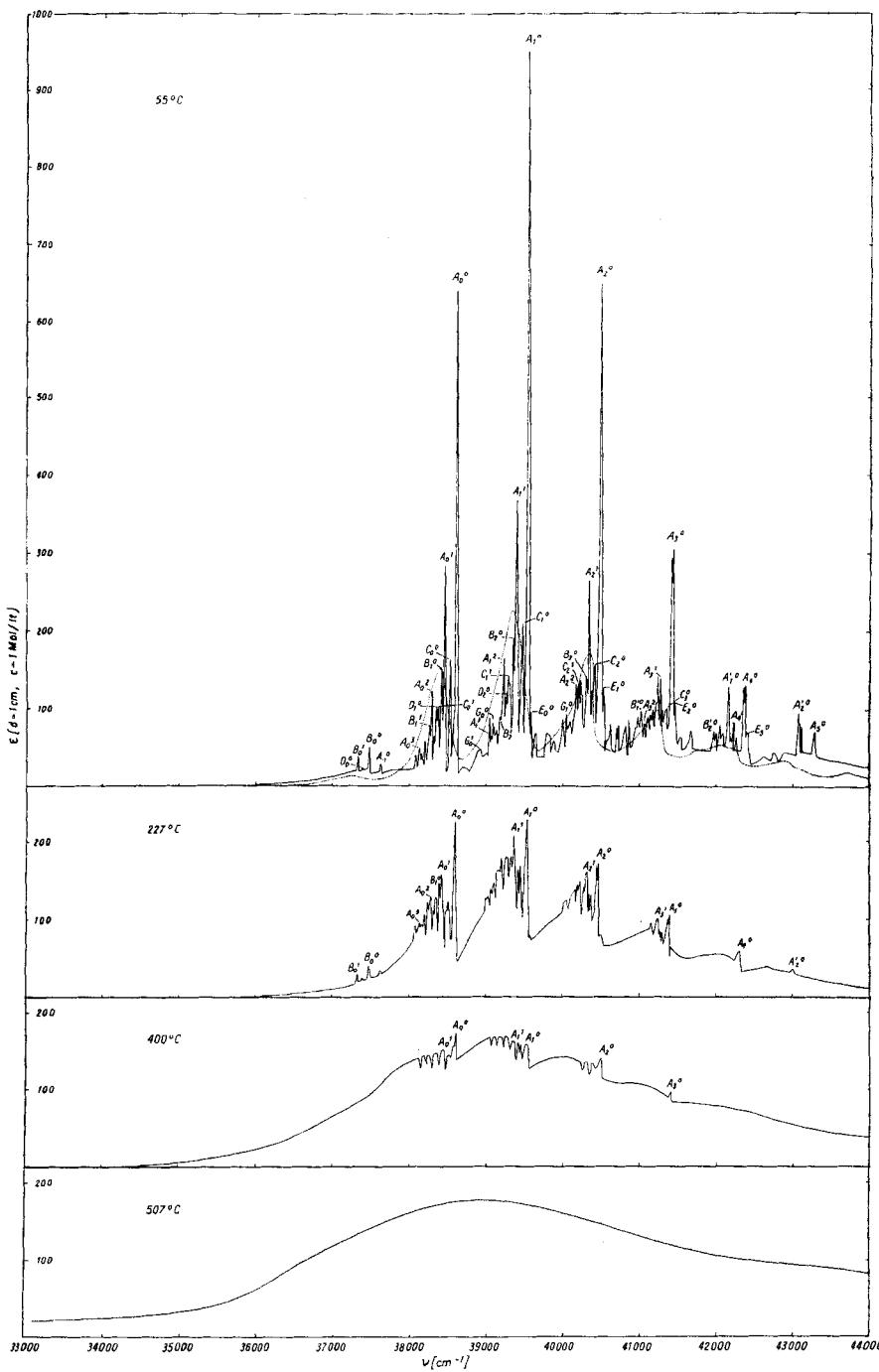


Fig. 1.

ist deutlich eine Ausebnung der tiefen Minima zwischen den Banden A_0^0 , A_1^0 , A_2^0 , ... zu erkennen. Weitere Temperaturerhöhung verstärkt diese Erscheinung. Bei 400° ist die Ausebnung so weit fortgeschritten, dass die Bandenstruktur nur noch wenig hervortritt, bei 507° ist jede Struktur verschwunden, das Bandensystem hat sich in ein Kontinuum verwandelt.

Durch sorgfältiges Ausschneiden der in grossem Maßstab auf Millimeterpapier gezeichneten Extinktionskurven und Bestimmung (durch Wägen) des Flächeninhaltes zwischen Kurve und Abszissenachse erhielten wir folgende Werte der absoluten Absorptionsintensität $\int \epsilon d\nu$ und der Oscillatorträrke $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\nu$ des Benzolspektrums im Frequenzbereich $33\,000$ – $43\,100 \text{ cm}^{-1}$:

$t^\circ\text{C}$:	55	170	227	282	342	400	445	507	Lösung in Hexan
$10^{-5} \int \epsilon d\nu$:	4,45	4,50	4,85	4,47	4,94	7,53	8,76	10,6	3,71
f :	0,0019	0,0019	0,0021	0,0019	0,0021	0,0033	0,0038	0,0046	0,0016

Der Vergleich dieser f -Werte mit der Oscillatorträrke anderer verbotener bzw. erlaubter Übergänge (vgl. ²⁰⁾ ¹⁷⁾) kennzeichnet das vorliegende Spektrum als verbotenen Übergang von geringer Intensität. Zwischen 55° und 342° beträgt die Oscillatorträrke $0,0020 \pm 0,00005$. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt sie bis 400° auf das 1,62fache, bis 445° auf das 1,89fache und bis 507° auf das 2,28fache dieses Wertes zu.

Ähnlich dem erlaubten Übergang des Diphenyls im gleichen Spektralgebiet¹⁷⁾ zeigt das Benzolspektrum zwischen 55° und 342° somit eine bedeutende Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverteilung bei praktischer Konstanz der Oscillatorträrke. In diesem Temperaturbereich bestätigt sich demnach die bei erlaubten Elektronenübergängen allgemein zu erwartende Unabhängigkeit der Oscillatorträrke von der Temperatur¹⁰⁾ auch für den Fall des verbotenen Überganges $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ des Benzols. Da allgemeine theoretische Voraussagen über das Verhalten der Oscillatorträrke verbotener Übergänge nicht möglich sind¹⁰⁾, muss die Zunahme der Oscillatorträrke des Benzolspektrums oberhalb 342° vorderhand als experimentelle Feststellung notiert werden. Wie Sänger¹⁸⁾ gezeigt hat, nimmt die elektrische Suszeptibilität des Benzols mit steigender Temperatur schwach zu, statt gemäss der Debye'schen Formel $\chi = (\epsilon - 1)/\epsilon + 2) = N(\alpha + \mu^2/3 kT)$ abzunehmen. Sklar¹¹⁾ schliesst daraus, dass die molekulare Polarisierbarkeit $\alpha = 2/3 \sum_{n=1}^{\infty} (|W_{0,n}|^2/h\nu_{0,n})$ des Benzols nicht konstant ist, sondern mit der Temperatur zunimmt, was er als die Folge einer bei höherer Temperatur erhöhten Übergangswahrscheinlichkeit der Eigenschwingungen niedriger Frequenz deutet. Die Parallelität mit dem Verhalten der Oscillatorträrke ist offensichtlich.

Um den Beitrag einzelner Gebiete des Spektrums zur Zunahme der Oscillatorstärke über 342° zu ermitteln, unterteilten wir es in 200 cm^{-1} breite Abschnitte, bestimmten den Wert von $\int \varepsilon d\nu$ abschnittsweise, trugen $\int \varepsilon d\nu$ in einem Koordinatennetz gegen ν ein und bestimmten die Differenz der erhaltenen Kurven. Neben wenig eindeutigen Resultaten bei tieferen Temperaturen ergab die Temperaturerhöhung von 400 auf 507° einen Kurvenzug, welcher zeigte, dass der Zuwachs der Oscillatorstärke zu einem grossen Teil auf das Auftreten einer kontinuierlichen Bande zwischen 35000 und 38000 cm^{-1} zurückzuführen ist. Der Abstand des Bandenmaximums 36800 cm^{-1} vom Ursprung 38090 cm^{-1} und den (diesem) benachbarten Banden liegt in der Nähe der zweiten E_g^+ —C—C— Frequenz 1596 cm^{-1} , was uns vermuten liess, dass die Zunahme der Oscillatorstärke mit der thermischen Anregung dieser Normalschwingung zusammenhängt¹⁹⁾. Die Ermittlung des *Boltzmann*-Faktors des Vibrationsniveaus 1596 cm^{-1} , auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird, ergab 214° als die Temperatur, bei welcher dieses Niveau maximal besetzt ist; bei 507° hat die Besetzung auf $27,6\%$ des Maximalwertes abgenommen. Die vorstehende Vermutung musste danach aufgegeben werden.

Die Oscillatorstärke des Lösungsspektrums ist etwas kleiner als diejenige des Dampfspektrums. Die experimentelle *Lorentz-Lorenz*-Korrektur beträgt $0,0016/0,0020 = 0,80$ (vgl. ²⁰⁾ ¹⁷⁾). *Chako*'s klassische Theorie²¹⁾ liefert den viel zu hohen Wert $(n_0^2 + 2)^2/9 n_0 = 1,27$, mit $n_0 = 1,428$ (Brechungsindex von n-Hexan bei 39500 cm^{-1} ³¹⁾).

2. In der Folge untersuchten wir die Übereinstimmung der temperaturbedingten Änderung der Bandenintensität mit dem *Boltzmann*-Faktor des Ausgangsniveaus. Als Grundlage diente die Einordnung von *Sponer*, *Nordheim*, *Sklar* & *Teller*¹⁴⁾. Der *Boltzmann*-Faktor

$$\frac{e^{-\sum v_i'' \omega_i'' hc/kT}}{Q_v}$$

eines beliebigen Schwingungsniveaus $\sum v_i'' \omega_i''$ des Elektronengrundzustandes kann einfach berechnet werden, falls die Vibrationszustandssumme

$$Q_v = \prod_j (1 - e^{-\omega_j'' hc/kT})^{-g_j} \quad j = 1, 2, \dots, 20$$

bekannt ist (vgl. z. B. ²²⁾). In Q_v gehen alle Normalschwingungen des Elektronengrundzustandes der Benzolmolekel ein, d. h. 10 nicht degenerierte ($g_j = 1$) und 10 zweifach degenerierte ($g_j = 2$) Vibrationen. Unter Benützung der von *Herzfeld*, *Ingold* & *Poole*²³⁾ durchgeföhrten Zuordnung der Normalschwingungen ermittelten wir folgenden Verlauf von $Q_v(t)$:

$t^\circ\text{C}:$	55	170	227	282	342	400	445	507
$Q_v:$	2,234	5,345	9,089	15,73	28,95	54,78	89,54	166,2

Die mit Hilfe dieser Q_v -Werte berechneten *Boltzmann*-Faktoren der interessierenden Schwingungsniveaus des Elektronengrundzustandes sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Vibrationszustand	ν cm ⁻¹	Boltzmann-Faktor = $e^{-\sum \nu_i \omega_i \hbar c / kT} / Q_v$						
		55°	170°	227°	282°	342°	400°	445°
Grundzustand	0	0,449	0,187	0,110	0,1636	0,1346	0,1183	0,1112
$\omega_1'' (A_{1g})$	992	0,2578	0,2749	0,2630	0,2486	0,2339	0,219	0,2153
$\omega_3'' (E_u^+)$	405	0,1755	0,1500	0,1343	0,1220	0,1134	0,1170	0,1196
$2\omega_3'' (A_{1g} E_g^+)$	810	0,1129	0,1135	0,107	0,0780	0,0520	0,0322	0,0221
$3\omega_3'' (A_{1u} A_{2u} E_u^+)$	1215	0,0216	0,02366	0,02334	0,02273	0,02200	0,02136	0,02133
$4\omega_3'' (A_{1g} 2E_g^+)$	1620	0,0368	0,03942	0,02104	0,03953	0,03780	0,03568	0,03433
$\omega_4'' (E_g^+)$	606	0,1314	0,1261	0,1191	0,1132	0,0835	0,0500	0,0330
$2\omega_4'' (A_{1g} E_g^+)$	1212	0,0217	0,02363	0,02336	0,02275	0,02202	0,02137	0,02194
$\omega_3'' + \omega_4'' (A_{1u} A_{2u} E_u^+)$	1011	0,02530	0,02705	0,02600	0,02462	0,02322	0,02211	0,02147
$2\omega_3'' + \omega_4'' (A_{1g} A_{2g} 2E_g^+)$	1416	0,03898	0,02189	0,02186	0,0163	0,0125	0,01810	0,01650
$3\omega_3'' + \omega_4'' (A_{1u} A_{2u} 3E_u^+)$	1821	0,03151	0,03503	0,03583	0,03568	0,03487	0,03422	0,03290
$\omega_3'' + 2\omega_4'' (A_{1u} A_{2u} 2E_u^+)$	1616	0,0375	0,03975	0,02105	0,03960	0,03788	0,03573	0,0438
$\omega_5'' (E_g^+)$	1596	0,0409	0,02104	0,02112	0,02101	0,02830	0,02605	0,02455

Die Boltzmann-Faktoren und die Vibrationszustandssumme sind unter Zugrundelegung der Zuordnung²³⁾ der Normalschwingungen berechnet. Das Spektrum im nahen Ultravioletten lieferte etwas abweichende Frequenzwerte^{14), 15)}, vgl. Seite 470), was im vorliegenden Zusammenhang vernachlässigt werden kann.

In der Tabelle ist der Symmetrietypus der Vibrationswellen mit angegeben (Bezeichnung nach¹⁵⁾). Die Ober- und Kombinationstöne der degenerierten Normalschwingungen spalten infolge der Anharmonizität in zwei oder mehr Komponenten auf (vgl. ²²⁾ ¹⁵⁾). Der Kombinationsterm $\omega_3'' + 2\omega_4'' = 1616$ cm⁻¹ spaltet beispielsweise in zwei nicht degenerierte Komponenten A_{1u} und A_{2u} sowie in zwei zweifach degenerierte Komponenten $2E_u^+$ auf; das gesamte statistische Gewicht des Terms beträgt danach $1 + 1 + 2 \times 2 = 6$.

Die tabellierten Boltzmann-Faktoren zeigen, dass die Besetzungshäufigkeit des Grundzustandes sowie der Niveaus 405 und 606 cm⁻¹ von 55°–507° abnimmt. Das Besetzungsmaximum dieser Niveaus wird also unterhalb 55° erreicht. Ferner geht aus der Tabelle hervor, dass die Niveaus 2×405 , 3×405 , 4×405 ($405 + 606$) ($2 \times 405 + 606$), ($3 \times 405 + 606$), 2×606 und ($405 + 2 \times 606$) cm⁻¹ das Besetzungsmaximum bei den Temperaturen 122°, 170°, 217°, 146°, 193°, 240°, 169° und 216° erreichen. Bei 300°, 400° und 500° erreichen Niveaus der ungefähren Höhe 2500, 4000 und 5300 cm⁻¹ ihr Besetzungsmaximum.

*) Die hochgestellte Zahl nach der Null gibt die Anzahl der Nullen nach dem Komma an; 0²⁶⁰¹ bedeutet beispielsweise 0,00601.

Die Intensität einer Absorptionsbande bei der Temperatur t_1 verhält sich normalerweise zur Intensität bei der Temperatur t_2 wie der t_1 entsprechende zum t_2 entsprechenden Boltzmann-Faktor des Ausgangsniveaus der Bande. Als Intensitätsmass dient die über die Bande sich erstreckende absolute Absorptionsintensität $\int \epsilon d\nu$. Infolge von Überlagerungen kann diese im Benzolspektrum nur bei 2—3 Banden mit genügender Sicherheit ermittelt werden (vgl. ³)). Wir versuchten deshalb, den Extinktionskoeffizienten des mikrophotometrisch registrierten Bandenmaximums (ϵ_{\max}) als Mass der Bandenintensität zu verwenden. Die Ergebnisse sprechen für die Brauchbarkeit dieses die Temperaturabhängigkeit der Bandenform (-Breite) vernachlässigenden Vorgehens. Mangels eines von der Bandenform streng unabhängigen Zusammenhangs der Oscillatorstärke des Bandensystems mit ϵ_{\max} muss die Benützung des letztern an Stelle der absoluten Bandenintensität jedoch von Fall zu Fall geprüft werden.

Sofern die Verwendung von ϵ_{\max} an Stelle der absoluten Bandenintensität zu korrekten Resultaten führt, sollte bei normaler Abhängigkeit der Bandenintensität von der Temperatur das Produkt des bei 55° beobachteten ϵ_{\max} -Wertes einer Bande (ϵ_{55°) mit dem Quotienten (Boltzmann-Faktor)_{170°}/(Boltzmann-Faktor)_{55°} den Wert von ϵ_{170° angeben. Die Übereinstimmung mit dem Messergebnis geht aus Tabelle 2 hervor, in welcher unterhalb der bei 170°, 227°, 282°, 400° und 507° gemessenen ϵ_{\max} -Werte die auf diese Art berechneten (der Übersicht halber in halbfetten Ziffern) eingetragen sind. Der Buchstabe k hinter ϵ_{\max} bedeutet, dass die Absorption bei der betreffenden Temperatur kontinuierlich ist.

Die 1. Tabellenkolonne gibt die Bandenfrequenz an; da spektrographisch unaufgelöste Bandenmultipletts auf den Mikrophotogrammen als ein Maximum registriert werden, bringen wir die Lage des optischen Schwerpunktes unter Bezug auf die gegenwärtig genaueste Ausmessung des Spektrums (Radle & Beck³)). Die 2. Tabellenkolonne enthält die Bandenbezeichnung nach der Einordnung von Sponer, Nordheim, Sklar & Teller¹⁴) und die von Garforth & Ingold¹⁵) begründeten Änderungen. Die erforderlichen Einordnungsdaten werden durch folgende Gleichungen zusammengefasst:

Banden A ₁ ^k	$\nu = 38090 + 521 + i \cdot 923 - k$ (404—243)
Banden A ₋₁ ⁰	$\nu = 38090 + 521 - 1 \cdot 992$
Banden Q ₁ ⁰	$\nu = 38090 + 3080 + i \cdot 923$
Banden B ₁ ^k	$\nu = 38090 - 608 + i \cdot 923 - k$ (404—243)
Banden U ₁ ^k	$\nu = 38090 + 2 \cdot 521 + i \cdot 923 - k$ (404—243)
Banden C ₁ ^k	$\nu = 38090 - 608 + 2 \cdot 521 + i \cdot 923 - k$ (404—243)
Banden D ₁ ^k	$\nu = 38090 - 2 \cdot 608 + 521 + i \cdot 923 - k$ (404—243)
Banden E ₁ ^k	$\nu = 38090 + 1470 + i \cdot 923 - k$ (404—243)
Banden G ₁ ^k	$\nu = 38090 + 521 + 2 \cdot 243 + i \cdot 923 - k$ (404—243)

Tabelle 2.

ν cm $^{-1}$	Ban- de	550 1700	3 ε [cm $^{-1}$ (Mol/l) $^{-1}$] 2270 2820 4000 5070	4 ε - ε (Background 550 1700)		2 Ban- de	550 1700	3 ε [cm $^{-1}$ (Mol/l) $^{-1}$] 1700 2270 2820 4000 5070		4 ε - ε (Background 550 1700)
				4	1			2	3	
38 612	A ₀ ⁰	650 ± 30	277 203 152 174 175k	624 230	42 298	A ₄ ⁰	131 ± 7	86 59	37 72k 101k	93 38
38 450	A ₀ ¹	284 ± 12	270 159 92 37 9	260 234	122 138	A ₄ ¹	84 ± 3	63 51	19 5	2 39
38 288	A ₀ ²	122 ± 6	188 126 82 28 11	159 144	129 169k	43 216	70 ± 10	34 24k	39k 74k 103k	26 7
38 130	A ₀ ³	47 ± 10	128 101 75 30 12	130k 165k	19 18	41 174	101 ± 7	104 101	17 91k	29 1
39 534	A ₁ ⁰	940 ± 58	380 228 200 158 170k	888 297	42 088	Q ₁ ⁰	131 ± 6	89 53	40k 77k 104k	77 28
39 373	A ₁ ¹	369 ± 30	390 230 133 38 13	370 43 009	370 43 009	Q ₂ ⁰	94 ± 4	53 36	30 53k 93k	32 11
39 209	A ₁ ²	164 ± 9	240 164 106 37 14	173 143	37 617	A ₋₁ ⁰	28 ± 9	36 34	40 106k 147k	11 22
39 056	A ₁ ³	64 ± 8	192 178 157 165 174k	78 57	37 482	B ₀ ⁰	50 ± 18	58 40	32 92k 140k	39 33
40 456	A ₂ ⁰	680 ± 35	280 173 133 140 146k	617 200	37 321	B ₀ ¹	38 ± 18	46 31	21 83k 133k	19 32
40 295	A ₂ ¹	267 ± 14	282 167 97 38 9	257 38 407	38 407	B ₁ ⁰	151 ± 6	151 145	121 151 172k	86 53
40 132	A ₂ ²	132 ± 2	151 138 125 139k 156k	50 55	38 245	B ₁ ¹	78 ± 11	117 122	117 144 168k	30 32
41 378	A ₃ ⁰	307 ± 24	150 106 71 97 119k	243 81	39 332	B ₂ ⁰	190 ± 4	191 181	153 162 173k	78 52
41 218	A ₃ ¹	138 ± 5	118 101 76 96k 123k	57 24	39 170	B ₂ ¹	90 ± 8	149 164	155 168 174k	21 24
41 054	A ₃ ²	82 ± 9	103 87 73k 105k 129k	17 13	39 010	B ₂ ²	52 ± 12	96 109	130k 165k 176k	4 5
			86 68 50 21 8	18			110 108	95 47	25 8	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1 ν cm ⁻¹	2 Ban- de	3 ϵ [cm ⁻¹ (Mol/l) ⁻¹] 55° 170° 227° 282° 400° 507°	4 ϵ [cm ⁻¹ (Mol/l) ⁻¹] 55° 170°	1		2		3		4	
				ν cm ⁻¹	Ban- de	ν cm ⁻¹	Ban- de	ν cm ⁻¹	Ban- de	ν cm ⁻¹	Ban- de
40 250	B ₃ ⁰	142 ± 5 152 141 108k 130k 151k	46 31	41 286	C ₃ ⁰	99 ± 10	104	83	70	92	121k
39 134	U ₀ ⁰	73 ± 10 122 132 133k 158k 175k	9 38	37 339	D ₀ ⁰	23 ± 15	30	25	25k	86k 137k	3 6
40 050	U ₁ ⁰	83 ± 8 126 125 119 141k 158k	13 1	38 317	D ₁ ⁰	64 ± 9	96	111	105k 127k 169k	20	22
40 969	U ₂ ⁰	96 ± 8 104 82 72k 107k 132k	27 16	38 154	D ₁ ¹	40 ± 10	80	93	84k 132k 165k	11	13
40 812	U ₂ ¹	79 ± 4 79 74 71k 108k 136k	38 5	39 236	D ₂ ⁰	119 ± 9	158	154k 140k 158k 174k	22	21	
41 885	U ₃ ⁰	71 ± 20 63 55 42k 80k 107k	19 5	39 569	E ₀ ⁰	94 ± 6	90	79	83k 127k 169k	41	19
42 801	U ₄ ⁰	43 ± 20 54 34 32k 58k 95k	7 11	39 409	E ₀ ¹	131 ± 10	165	163	132 160 172k	34	42
38 523	C ₀ ⁰	163 ± 13 149 124 108 145 175k	135 96	40 485	E ₁ ⁰	127 ± 10	93	79	67k 114k 145k	57	15
38 360	C ₀ ¹	135 99 69 26 10 130 147 171k	37 29	40 333	E ₁ ¹	130 ± 8	139	133	110 129k 149k	22	24
38 204	C ₀ ²	58 ± 12 97 106 103 143 167k	29 31	41 404	E ₂ ⁰	107 ± 4	81	64	50 83k 118k	35	19
39 445	C ₁ ⁰	210 ± 6 196 168 149 159 171k	114 33	42 318	E ₃ ⁰	69 ± 7	60	33k 37k 72k 100k	23	14	
39 281	C ₁ ¹	142 ± 6 183 180 156 169 173k	48 54	39 085	G ₀ ⁰	81 ± 9	132	147	149 168 175k	18	15
40 372	C ₂ ⁰	157 ± 8 154 133 117 135 148k	54 43	38 928	G ₀ ¹	47 ± 12	87	101k 114k 160k 176k	7	7	
40 203	C ₂ ¹	137 ± 5 154 152 128 138k 153k	46 13	40 008	G ₁ ⁰	92 ± 8	122	119 142k 168k	30	12	
			61	119	54	24	119	5	13	5	13

In der Tabelle sind zur Erleichterung der Übersicht die Banden zu Sequenzen $k(404-243)$ geordnet und diese im Sinne von Serien $i \cdot 923$ gruppiert.

Die Abweichung der berechneten von den gemessenen ε_{170° -Werten beträgt bei den 38 Banden $A_0^0, A_1^0, \dots, A_5^0; A_0^1, A_1^1, \dots, A_4^1; A_0^2, A_1^2, \dots, A_3^2; A_0^3, A_1^3; B_0^0, B_1^0, \dots, B_3^0; B_0^1, B_1^1, B_2^1; B_1^2, B_2^2; C_0^0, C_1^0, \dots, C_3^0; C_0^1, C_1^1, C_2^1; D_0^0, D_1^0, D_2^0; D_1^1, A_{-1}^0$ durchschnittlich 14 %. Bei den intensivsten dieser Banden ist die Übereinstimmung, wie Tabelle 2 zeigt, wesentlich besser.

Von den 18 Banden der Serien Q, U, E und G zeigen 3 eine wenig befriedigende und 14 eine völlig unbrauchbare Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte von ε_{170° . Während bei der Mehrzahl der Banden der Übereinstimmungsgrad des gemessenen und berechneten ε_{170° als Bestätigung der Einordnung bewertet werden kann, ist man geneigt, die in den Q-, U-, E- und G-Serien zutage tretenden Diskrepanzen als Zeichen einer unzulänglichen Einordnung dieser Serien aufzufassen. Was die E-Serien anbetrifft, wird die erwähnte Ansicht durch den Umstand gestützt, dass *Sponer*²⁷⁾ die Einordnung von E_0^0 (und damit aller E-Serien) auf Grund eines Vergleichs mit der analogen Bande des C_6D_6 -Spektrums als revisionsbedürftig befunden hat. Diese Stellungnahme wurde indessen von *Garforth & Ingold*¹⁵⁾ nicht übernommen, welche die ursprüngliche Einordnung bestätigten durch Deutung der verhältnismässig grossen Intensität der E-Banden sowie der eigenartigen Abhängigkeit der Lage dieser Banden von der Deuterierung als eine Folge von Resonanz zwischen dem stark aktiven Kombinationston $E_g^+(521) + A_{1g}(923)$ und der schwach aktiven Fundamentalfrequenz $E_g^+(1470)$ des angeregten Elektronenzustandes (zufällige Entartung, *Fermi*-Effekt). Die anomale Temperaturabhängigkeit von ε_{\max} zwischen 55° und 170° findet hierdurch zumindest in der E-Serie eine Erklärung.

Bei verschiedenen Banden des Benzolspektrums lässt eine Prüfung des 55° -Diagrammes der Figur 1 keine normale Temperaturabhängigkeit von ε_{\max} erwarten. Die Mehrzahl der schwächeren Banden ragt nämlich aus dem Untergrund des Spektrums wenig hervor, u. U. nur um einen Bruchteil der Höhe des Untergrundes. Man kann sich sogar fragen, ob die normale Temperaturabhängigkeit des ε_{\max} -Wertes auch mancher A-, B-, C- und D-Bande nicht zufälliger Art sei. Bei ähnlichem Ausgangsniveau einander überlagerter Banden würden ungefähr normal mit der Temperatur veränderliche, jedoch zu hohe ε_{\max} -Werte resultieren. Dasselbe gilt für die Überlagerung von Banden und Untergrund. Derartige Überlagerungen dürften im Benzolspektrum vorkommen und erfordern eine Untersuchung.

Wir haben die Temperaturabhängigkeit der durch Abzug von $\varepsilon_{\text{Untergrund}}$ korrigierten ε_{\max} -Werte geprüft und bringen in Kolonne 4 der Tabelle 2 die Ergebnisse. Um konsequent zu korrigieren, wurde von ε_{\max} stets das Mittel des links und rechts benachbarten Extinktionsminimums (Daten siehe ²⁸⁾) abgezogen. Der mittels des *Boltzmann*-Faktors berechnete Wert von ε_{170° ist auch hier in halbfetten Ziffern

unter dem beobachteten eingetragen. Ihre Übereinstimmung ist im allgemeinen weniger gut als ohne Korrektur. Immerhin scheint bei manchen schwächeren Banden eine Verbesserung zu resultieren. Wie zu erwarten war, ist der Korrekturabzug von ϵ_{170° eher zu gross, was zur Folge hat, dass in Kolonne 4 der berechnete Wert von ϵ_{170° in der Regel erheblich grösser als der beobachtete ist, während in Kolonne 3 der berechnete Wert meistens der kleinere ist. Die korrigierten Zahlenwerte von ϵ_{55° der Serien A, B, C und D werden im Abschnitt 3 benötigt.

Abgesehen von den mit dem Frequenzabstand 923 cm^{-1} wiederkehrenden starken Ausbuchtungen, die durch die Anhäufung von Banden in der Nachbarschaft gegen Rot von A_0^0 , A_1^0 , ... bedingt sind (vgl. Figur 1), zeigt der spektrale Untergrund bei 55° einen gleichmässigen Verlauf mit Maximum ($\epsilon \sim 50$) bei etwa 40000 cm^{-1} . Bei 170° hat sich die Höhe des Maximums ungefähr verdoppelt. Gemäss den Ausführungen auf S. 464 und den Zahlenangaben auf S. 469 wird dieser Intensitätsanstieg des diffusen Untergrundes durch Übergänge verursacht, die von mindestens 700 cm^{-1} hohen Niveaus ausgehen.

Die Intensitätsänderungen, welche im Spektrum oberhalb 170° auftreten (vgl. Tabelle 2), lassen sich gemäss der auf S. 464 gebrachten Überlegung deuten. Der mittels *Boltzmann*-Faktor und ϵ_{55° berechnete ϵ_{\max} -Wert der diskreten Banden nimmt (mit Ausnahme von D_1^1) von 170° bis 507° ab, entsprechend der abnehmenden Besetzung der relativ niedrigen Ausgangsniveaus der Banden. Die oberhalb 300° durch die Differenz der beobachteten und berechneten Werte von ϵ_{\max} approximativ erfasste Intensität des diffusen Untergrundes nimmt dagegen bis 507° zu, was in Anbetracht der Beteiligung immer höherer Ausgangsniveaus der diffusen Absorption erklärlich ist. Quantitativ betrachtet, muss diese Zunahme auch mit dem Anstieg der Oscillatorstärke (s. S. 467) zusammenhängen. Bei 507° beträgt die mit Hilfe des *Boltzmann*-Faktors berechnete Bandenintensität nur noch einige Prozent des beobachteten Extinktionskoeffizienten, diskrete Banden sind neben der diffusen Absorption nicht mehr sichtbar, das Spektrum hat das Aussehen eines Absorptionskontinuums angenommen.

Bei einem Kontinuum der dargelegten Art hat man im Gegensatz zu echten Absorptionskontinuen sowie zu Absorptionsgebieten, die infolge Prädissoziation einen mehr oder minder diffusen Charakter zeigen, im allgemeinen keine Dissoziation der absorbierenden Moleküle vorauszusetzen. Das auf S. 463 erwähnte photochemische Verhalten des Phosgendifampfes⁷⁾ bestätigt diese Vorstellung. Davon abweichend erweist sich die photochemische Wandbeschlagbildung des Benzoldampfes bzw. die Dissoziation des Acetaldehyd- und Benzaldehyddampfes bei Temperaturen, bei denen das Bandenspektrum dieser Stoffe sich in ein Kontinuum verwandelt hat, stark erhöht⁴⁾⁵⁾⁶⁾, was an eine Mitbeteiligung von Prädissoziationsprozessen denken lässt. *Henri*²⁴⁾ hat bereits die Ansicht ausgesprochen, dass die Lebens-

dauer des oberen Zustandes von Übergängen, die von hinreichend hohen Grundschniungsniveaus der Benzolmolekel ausgehen, durch Prädissoziation verkürzt wird. Diese Möglichkeit möchten auch wir nicht ausschliessen, halten es jedoch für angebracht, sie auf Grund der gegenwärtigen experimentellen, namentlich photochemischen Erfahrung nicht in den Vordergrund zu rücken.

Betreffend die obere Grenze der Grundschniungsterme, von denen diskrete Absorptionsbanden ausgehen, ergibt sich folgendes. Auf unseren Aufnahmen und Mikrophotogrammen sind keine diskreten Banden mit Ausgangsniveau oberhalb 1700 cm^{-1} festzustellen. Radle & Beck³⁾ haben mit einem 5-m-Gitter zwischen -35° und 250° keine Benzolbande mit identifiziertem Ausgangsniveau von grösserer Höhe als 2206 cm^{-1} erhalten. Die von ihnen eingeordneten Banden mit Ausgangsniveau oberhalb 1700 cm^{-1} , nämlich B_0^4 , F_0^1 , B_{-1}^1 , A_{-2}^0 und B_0^3 , zeigen in der von diesen Autoren benützten relativen Intensitätsskala eine 940—3250mal geringere Intensität als die Bande A_0^0 , woraus hervorgeht, weshalb wir die extrem schwachen Banden nicht beobachteten konnten*).

Betreffend die Ausgangsniveaus der Übergänge, welche zwischen 400 und 507° die letzte Spur der Extinktionsminima zwischen den Hauptbanden A_0^0 , A_1^0 , ... verwischen, folgt aus den Angaben auf S. 469 (unter der Voraussetzung normaler Temperaturabhängigkeit der Intensität), dass ein Extinktionsanstieg mit steigender Temperatur bei 400 bzw. 500° von Vibrationsübergängen herrühren muss, die Ausgangsniveaus oberhalb 4000 bzw. 5300 cm^{-1} haben. Es dürfte damit zusammenhängen, dass der Abstand der (unscharfen) Grenze des Spektrums gegen Rot von der Bande A_0^0 bei 227° 2600 cm^{-1} , bei 400° 4600 cm^{-1} und bei 507° mehr als 5600 cm^{-1} beträgt.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: a) Übergänge von Niveaus, die oberhalb 1700 cm^{-1} liegen, sind in der Regel zu wenig intensiv und zu dicht gelagert, um als diskrete Banden in Erscheinung zu treten; b) der diffusen Absorption liegt eine Überlagerung zahlreicher Übergänge dieser Art zugrunde; c) Grundschniungsterme unterhalb 1700 cm^{-1} sind Ausgangsniveaus der diskreten Banden und z. T. auch des diffusen Untergrundes.

3. Die vorstehenden Ergebnisse gestatten eine, wenn auch nicht exakte, so doch orientierende Prüfung der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in den Serien A, B, C und D. Aus leicht verständlichem Grund benützen wir hierzu die in Kolonne 4 der Tabelle 2 angegebenen (durch Abzug des Untergrundes) korrigierten Extinktionskoeffizienten. Bei Division des korrigierten ε_{55° -Wertes ($\varepsilon_{55^\circ}^{\text{kor}}$) der Banden A_0^0 , A_1^0 , ... [$0 \rightarrow 521(E_g^+) + v_1' \times 923(A_{1g})$] durch das Produkt des

*) Radle & Beck³⁾ schätzen die Bandenintensitäten auf Grund der niedrigsten Dampfkonzentration, bei der eine Bande noch sichtbar ist. Ihre Intensitätsangaben weichen von unseren Ergebnissen z. T. stark ab.

Boltzmann-Faktors 0,449 des unteren Niveaus mit den statistischen Gewichten $g'' = 1$, $g' = 2$ des unteren und oberen Niveaus (siehe Tabelle 1) erhält man einen auf die Besetzung 1 des unteren und das statistische Gewicht 1 des oberen Zustandes reduzierten Extinktionskoeffizienten, den wir mit ϵ^* bezeichnen. Die Verwendbarkeit von ϵ_{\max} als Mass der Bandenintensität beim Studium von deren Temperaturabhängigkeit spricht für die Brauchbarkeit von ϵ^* als Relativmass der Übergangswahrscheinlichkeit, doch müssen die im Abschnitt 2 erwähnten Umstände im Auge behalten werden.

Der Berechnung von ϵ^* in den v' -Serien B_0^0 , B_1^0 , ... [608(E_g^+) $\rightarrow v_1' \times 923(A_{1g})$]; C_0^0 , C_1^0 , ... [608(E_g^+) $\rightarrow 2 \times 521(A_{1g} E_g^+) + v_1' \times 923(A_{1g})$]; D_0^0 , D_1^0 , ... [$2 \times 608(A_{1g} E_g^+) \rightarrow 521(E_g^+) + v_1' \times 923(A_{1g})$] legt man auf die gleiche Art $\epsilon_{555}^{\text{korr}}$ sowie die *Boltzmann*-Faktoren 0,0314; 0,0314; 0,00217 und die statistischen Gewichte $g'' = 2$; 2; 1 (bzw. 3), $g' = 1$; 1 (bzw. 3); 2 zugrunde (siehe Tabelle 1). Betreffs der statistischen Gewichte hat man in den letztern zwei Serien die Aufspaltung der Ober- und Kombinationstöne der degenerierten Normalschwingungen zu berücksichtigen (vgl. S. 469). Nach Tabelle 1 spalten der erste Oberton 2×521 der Vibration E_g^+ und seine Kombinationen mit $v_1' \times 923(A_{1g})$ in zwei Komponenten des Symmetrietypus A_{1g} und E_g^+ auf. Die Banden C_0^0 , C_1^0 , ... bestehen danach aus zwei, den Übergängen $E_g^+(608) \rightarrow A_{1g} [\sim (2 \times 521 + v_1' \times 923)]$ und $E_g^+(608) \rightarrow E_g^+ [\sim (2 \times 521 + v_1' \times 923)]$ entsprechenden Komponentenbanden. Beide Übergänge haben E_g^+ -Symmetrie und sind daher erlaubt (siehe S. 463), doch sollte dem ($E_g^+ \rightarrow A_{1g}$)-Übergang grössere Intensität zukommen. Auf unseren Aufnahmen und Mikrophotogrammen sind diese Banden nicht aufgelöst. Die mit 0,05 mm Spaltbreite erhaltenen ϵ_{\max} -Werte dürften den Beitrag beider Komponenten angenähert ausdrücken, sofern deren Separierung 10 cm^{-1} nicht überschreitet. *Radle & Beck*³⁾ klammern in ihrer Tabelle 1 jeweils 3 Banden als C-Komponenten ein, *Garforth & Ingold*¹⁵⁾ übernehmen davon eine (bei C_2^0 zwei). Um ϵ^* approximativ zu ermitteln, wählen wir, wie angeführt, g' gleich 1 bzw. 3, entsprechend der Vernachlässigung der Intensität von $E_g^+ \rightarrow E_g^+$ gegenüber derjenigen von $E_g^+ \rightarrow A_{1g}$ bzw. entsprechend dem zweiten Grenzfall praktischer Gleichsetzung der Intensität der beiden. In der v' -Serie D_0^0 , D_1^0 , ... liegen ganz analoge Verhältnisse in bezug auf das statistische Gewicht g'' des unteren Zustandes vor.

Wesentlich unsicherer ist die Zuordnung der statistischen Gewichte im Fall der Banden, welche die Sequenzen $k(404-243)$ bilden, da die unteren und oberen Niveaus in mehrere Komponenten aufspalten. Unter den kombinatorisch möglichen Übergängen zwischen den Termkomponenten des unteren und oberen Zustandes haben wir nach *Ingold* und Mitarbeitern¹⁵⁾²⁶⁾ die erlaubten, d. h. E_g^+ -Symmetrie ergebenden, ermittelt und sie wie vorstehend in stark erlaubte ($A_{1g} \leftrightarrow E_g^+$) und schwächere ($E_g^+ \rightarrow E_g^+$, $E_u^+ \rightarrow E_u^+$,

$A_{1u} \leftrightarrow E_u^+$, $A_{2u} \leftrightarrow E_u^+$) unterteilt. Da ϵ^* sich jetzt durchwegs auf un- aufgelöste Bandenmultipletts bezieht und demnach den Charakter eines Durchschnittswertes aufweist, ergibt die Formel $\epsilon^* = \epsilon_{55^\circ}^{\text{kor}}$ (*Boltzmann-Faktor*)_{55°} $\Sigma g''g'$ beim Einsetzen der Produkte $g''g'$ aller Paare von Termkomponenten, zwischen denen Übergänge erlaubt sind, eine untere Grenze und beim Einsetzen der Produkte $g''g'$ nur jener Paare, zwischen denen $A_{1g} \leftrightarrow E_g^+$ Übergänge erfolgen, eine obere Grenze von ϵ^* . Zur praktischen Erläuterung sei das Beispiel der Bande A_0^0 [$2 \times 404(E_u^+) \rightarrow 521(E_g^+) + 2 \times 243(E_u^+)$] kurz besprochen. Der untere Zustand spaltet entsprechend $(E_u^+)^2 = A_{1g} E_g^+$ in zwei Komponenten auf, der obere gemäss $E_g^+(E_u^+)^2 = A_{1g} A_{2g} 2E_g^+$ in 4 Komponenten. Von den 8 Kombinationsmöglichkeiten zwischen den 2 und 4 Termen sind 2 verboten (Symmetrie A_{1g} und A_{2g}). Die Übergänge $A_{1g} \rightarrow 2E_g^+$ ($g''g' = 1 \times 4$) und $E_g^+ \rightarrow A_{1g}$ ($g''g' = 2 \times 1$) sind stark, die Übergänge $E_g^+ \rightarrow A_{2g}$ ($g''g' = 2 \times 1$) und $E_g^+ \rightarrow 2E_g^+$ ($g''g' = 2 \times 4$) schwach erlaubt. Durch Einsetzen von $\epsilon_{55^\circ}^{\text{kor}} = 74$ (siehe Tabelle 2, Kolonne 4) erhält man als untere Grenze $\epsilon^* = 74/0,0129(4+2+2+8) = 360$ und als obere Grenze $\epsilon^* = 74/0,0129(4+2) = 955$. Die nachstehende Zusammenstellung orientiert über die auf diese Art erhaltenen Werte von ϵ^* . Unter den erlaubten Bandenkomponenten sind die ($A_{1g} \leftrightarrow E_g^+$)-Übergänge durch Unterstreichung hervorgehoben.

Ein Vergleich der meisten Bandenpaare A_i^0 , A_i^1 und B_i^0 , B_i^1 (vgl. auch C_i^0 , C_i^1 und D_i^0 , D_i^1) gibt zu erkennen, dass die durch ϵ^* erfasste relative Übergangswahrscheinlichkeit im Fall von $A_{1g} \leftrightarrow E_g^+$ -Übergängen etwa um einen Faktor 2 grösser ist als im Fall anderer erlaubter Übergänge (auf Grund der unkorrigierten ϵ_{55° der Tabelle 2 ergibt sich der Faktor 1,5). Wir berechneten demgemäß die eingeschweckten ϵ^* -Werte der Banden A_i^2 , B_i^2 , C_i^0 , D_i^0 unter Multiplikation der Produkte $g''g'$ der schwach erlaubten Übergänge mit dem Faktor $\frac{1}{2}$. Für die Bande A_0^0 folgt beispielsweise: $\epsilon^* = 74/0,0129(4+2+\frac{1}{2}2+\frac{1}{2}8) = 520$. In Zusammenhang mit der Aufeinanderfolge von Banden mit und Banden ohne ($A_{1g} \leftrightarrow E_g^+$)-Komponenten scheint in den Sequenzen $k(404-243)$, $k = 0, 1, 2, 3$, ϵ^* zu alternieren; nachstehend wird indessen ein weiterer Grund des Intensitätswechsels kurz erwähnt.

Das Verhältnis der ϵ^* -Werte der Banden B_0^0 und A_0^0 beträgt rund 0,7 (auf Grund der unkorrigierten ϵ_{55° beträgt es etwa 0,9). Ein Vergleich der Banden B_1^0 , A_1^0 ; B_2^0 , A_2^0 ; B_3^0 , A_3^0 zeigt, dass dieses Verhältnis bei Mitanregung der Vibration $A_{1g}(923)$ die Werte 1,4; 1,8; 2,6 annimmt (auf Grund der unkorrigierten ϵ_{55° : 2,3; 4,0; 6,7). Die spektrale Aktivität der Vibration $E_g^+(608$ bzw. 521) erweist sich also bei deren Anregung im unteren Elektronenzustand anscheinend etwas kleiner als bei der Anregung im oberen Elektronenzustand. Die Mitanregung von 1, 2, 3 Quanten der totalsymmetrischen Vibration $A_{1g}(923)$ des oberen Elektronenzustandes beeinflusst die Übergangs-

		i =					Erlaubte Komponenten					
		-1	0	1	2	3	4	5				
$k =$												
A_1^k	0	950	695	990	690	270	105	30	$A_{1g} \rightarrow E_g^+$			
	1	—	390	430	435	95	40	—	$E_u^+ \rightarrow A_{1u}, E_u^+ \rightarrow A_{2u}, E_u^+ \rightarrow E_u^+$			
	2	—	360-955 (520)	380-1010 (545)	200-530 (290)	80-220 (120)	—	—	$A_{1g} \rightarrow 2 E_g^+, E_g^+ \rightarrow A_{1g}$	$E_g^+ \rightarrow A_{2g}, E_g^+ \rightarrow 2 E_g^+$		
	3	—	315	85	—	—	—	—	$A_{1u} \rightarrow 3 E_u^+, A_{2u} \rightarrow A_{1u}, E_u^+ \rightarrow A_{2u}, E_u^+ \rightarrow 3 E_u^+$			
B_1^k	0	—	495	1370	1240	700	—	—	$E_g^+ \rightarrow A_{1g}$			
	1	—	450	710	520	—	—	—	$A_{1u} \rightarrow E_u^+, A_{2u} \rightarrow E_u^+, E_u^+ \rightarrow E_u^+$			
	2	—	—	1460-3900 (2100)	280-745 (405)	—	—	—	$2 E_g^+ \rightarrow A_{1g}, A_{1g} \rightarrow E_g^+, A_{2g} \rightarrow E_g^+, 2 E_g^+ \rightarrow E_g^+$			
C_1^k	0	—	715-2150 (1075)	605-1815 (910)	285-860 (430)	115-350 (175)	—	—	$E_g^+ \rightarrow A_{1g}, E_g^+ \rightarrow E_g^+$			
	1	—	350	470	435	—	—	—	$A_{1u} \rightarrow 2 E_u^+, A_{2u} \rightarrow 2 E_u^+, E_u^+ \rightarrow A_{1u}, E_u^+ \rightarrow A_{2u}, E_u^+ \rightarrow 2 E_u^+$			
D_1^k	0	—	230-690 (345)	1540-4600 (2300)	1690-5100 (2550)	—	—	—	$A_{1g} \rightarrow E_g^+, E_g^+ \rightarrow E_g^+$			
	1	—	—	1465	—	—	—	—	$A_{1u} \rightarrow E_u^+, A_{2u} \rightarrow E_u^+, 2 E_u^+ \rightarrow A_{1u}, 2 E_u^+ \rightarrow A_{2u}, 2 E_u^+ \rightarrow E_u^+$			

wahrscheinlichkeit offenbar in dem Sinne, dass die Aktivität der Grundschwingung $E_g^+(608)$ mehr und mehr überwiegt. Die Banden A_{-1}^0 und A_1^0 zeigen praktisch übereinstimmende Werte von ϵ^* . Danach dürfte die Mitanregung von A_{1g} (992 bzw. 923) im unteren oder oberen Elektronenzustand sich ungefähr gleich auf die Übergangswahrscheinlichkeit auswirken. [Auf Grund des unkorrigierten ϵ_{55° ergibt sich für A_{-1}^0 der zu hohe Wert $\epsilon^* = 2420$ (vgl. den intensiven Untergrund dieser Bande in Figur 1)].

Das Verhältnis der ϵ^* -Werte der Banden C_0^0 und A_0^0 beträgt rund 1,6, dasjenige der Banden D_0^0 und B_0^0 0,7 (auf Grund der unkorrigierten ϵ_{55° : 1,8 und $2650/800 = 3,3$; $\epsilon^* = 2650$ ist sicher zu hoch). Die gemeinsame Anregung der aktiven Vibration $E_g^+(608$ bzw. 521) im unteren (oberen) und ihres ersten Obertons im oberen (unteren) Elektronenzustand scheint danach die Übergangswahrscheinlichkeit zu erhöhen (etwas zu senken). Auch hier tritt, wie der Vergleich der Banden D_1^0 , C_1^0 und D_2^0 , C_2^0 zeigt, bei Mitanregung von 1, 2 Quanten der totalsymmetrischen Vibration A_{1g} (923) des oberen Elektronenzustandes eine Umkehrung ein (die auch aus den unkorrigierten ϵ_{55° hervorgeht).

Auf das Alternieren von ϵ^* in den Sequenzen $k(404-243)$ näher einzugehen, erscheint aus zwei Gründen unangebracht. Erstens besteht die Möglichkeit, dass gewisse (erheblich mehr als 10 cm^{-1} separierte) Komponenten der höheren Multipletts spektrophotometrisch nicht erfasst, bei der Berechnung von ϵ^* jedoch gleich wie die erfassten Komponenten berücksichtigt wurden, was einen zu niedrigen Wert von ϵ^* ergeben muss. Zweitens haben *Garforth & Ingold*¹⁵⁾ gezeigt, dass das 2—2-Glied bzw. das von A- oder B-Banden ausgehende 1—1-Glied dieser Sequenzen mit dem voraussichtlich ziemlich intensiven 1—1-Übergang ($703-362 \text{ cm}^{-1}$) der —C—C-Normalschwingung B_{2g} bzw. mit dem 1—1-Übergang ($671-513 \text{ cm}^{-1}$) der —C—H-Normalschwingung A_{2u} zufällig koinzidiert. In der Zusammenstellung der ϵ^* -Werte auf S. 478 kommt die erstere Überlagerung eventuell zum Ausdruck.

Zusammenfassung.

Das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes im nahen Ultraviolet wurde bei 55° , 170° , 227° , 282° , 342° , 400° , 445° und 507° spektrophotometrisch aufgenommen. Nach den Messergebnissen ändert sich der molekulare Extinktionskoeffizient der Bandenmaxima der A-, B-, C- und D-Serien zwischen 55° und 170° praktisch übereinstimmend mit dem *Boltzmann*-Faktor des Ausgangsniveaus. Von $170-507^\circ$ wächst die Differenz zwischen dem beobachteten und dem mittels *Boltzmann*-Faktor berechneten Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima fortgesetzt an, was auf eine zunehmende Überlagerung diffuser Absorption zurückgeführt wird. Zwischen 445° und 507° erlangt das Spektrum das Aussehen eines Absorptionskontinuums. Die

Ursache dieser Veränderungen wird diskutiert. Die Oscillatorstärke des Spektrums ergibt sich zwischen 55° und 342° zu $0,0020 \pm 0,00005$. Zwischen 342° und 507° wächst sie auf 0,0046 an. Der Vergleich mit dem Lösungsspektrum von Benzol in Hexan ergibt die experimentelle *Lorentz-Lorenz-Korrektur* $0,0016/0,0020 = 0,80$. Der Bezug der bei 55° beobachteten Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima der A-, B-, C- und D-Serien auf die Besetzung 1 des unteren und das statistische Gewicht 1 des oberen Zustandes liefert ein approximatives Relativmass der Übergangswahrscheinlichkeit, die auf diese Weise orientierend geprüft werden konnte.

Dem verstorbenen Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. *H. von Halban*, sowie dem gegenwärtigen Vorstand, Herrn Prof. *K. Clusius*, danken wir bestens für die Gewährung von Institutsmitteln.

Grossen Dank schulden wir für freundlichst erteilten, sehr wertvollen Rat Fr. Prof. *H. Sponer*, Herrn Prof. *G. Herzberg* und ganz besonders Herrn Prof. *C. K. Ingold*.

Literatur.

- 1) *V. Henri*, J. Phys. Rad. **3**, 181 (1922); *Structure des Molécules*, Paris 1925.
- 2) *F. Almasy & C. V. Shapiro*, Z. physikal. Ch., B. **25**, 391 (1934).
- 3) *W. F. Radle & C. A. Beck*, J. Chem. Phys. **8**, 507 (1940).
- 3a) *V. Henri*, Trans. Faraday Soc. **25**, 765 (1929); *Leipziger Vorträge* (1931).
- 4) *V. Henri & H. C. Smith*, cit. nach: *Leipziger Vorträge* (1931).
- 5) *M. De Hemptinne*, J. Phys. Rad. **9**, 357 (1928).
- 6) *F. Almasy*, J. Chim. Phys. **30**, 528 (1933).
- 7) *F. Almasy & Th. Wagner-Jauregg*, Z. physikal. Ch. B. **19**, 405 (1932).
- 8) *E. Hückel*, Z. f. Phys. **70**, 204 (1931); Z. El. Ch. **43**, 752 (1937).
- 9) *L. Pauling & A. Sherman*, J. Chem. Phys. **1**, 606, 679 (1933).
- 10) *R. S. Mulliken*, J. Chem. Phys. **7**, 14, 121, 339, 353 (1939).
- 11) *A. L. Sklar*, J. Chem. Phys. **5**, 669 (1937); *M. Goeppert-Mayer & A. L. Sklar*, J. Chem. Phys. **6**, 645 (1938).
- 12) *G. Herzberg & E. Teller*, Z. physikal. Ch. B. **21**, 410 (1933).
- 13) *G. B. Kistiakowsky & A. K. Solomon*, J. Chem. Phys. **5**, 609 (1937).
- 14) *H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar & E. Teller*, J. Chem. Phys. **7**, 207 (1939).
- 15) *F. M. Garforth, C. K. Ingold & H. G. Poole*, Soc. **1948**, 406; *F. M. Garforth & C. K. Ingold*, Soc. **1948**, 417.
- 16) *H. H. Cary & A. O. Beckman*, J. Opt. Soc. Am. **31**, 682 (1941).
- 17) *F. Almasy & H. Laemmel*, Helv. **33**, 2092 (1950).
- 18) *R. Sänger*, Physik. Z. **27**, 165 (1926).
- 19) *F. Almasy & H. Laemmel*, Chim. **3**, 244 (1949).
- 20) *L. E. Jacobs & J. R. Platt*, J. Chem. Phys. **16**, 1137 (1948).
- 21) *N. Q. Chako*, J. Chem. Phys. **2**, 644 (1934).
- 22) *G. Herzberg*, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II. Bd., New York 1947.
- 23) *K. F. Herzfeld, C. K. Ingold & H. G. Poole*, Soc. **1946**, 316.
- 24) *V. Henri*, C. r. **200**, 1532 (1935).
- 25) *C. R. Bailey, C. K. Ingold, H. G. Poole & C. L. Wilson*, Soc. **1946**, 222.
- 26) *H. Sponer*, J. Chem. Phys. **8**, 705 (1940).
- 27) *H. Laemmel*, Dissertation an der Universität Zürich, 1950.
- 28) *H. von Halban, G. Kortüm & B. Szigetti*, Z. El. Ch. **42**, 628 (1936).
- 29) *F. Almasy*, Helv. phys. acta **10**, 471 (1937).
- 30) *J. L. Lauer*, J. Chem. Phys. **16**, 612 (1948).

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.