

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 123: Benzolderivate XV (Monosubstituierte Benzole, Polarisations-Verhältnisse)

Von

H. WITTEK

217. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz
(Eingegangen am 10. 10. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1940)

Die bisher an den Ramanspektren der Benzol-Monoderivate mit „einfachen“ Substituenten ausgeführten Polarisationsmessungen sind spärlich und wenig systematisch. Da für die Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungsformen die möglichst vollständige Kenntnis der Polarisations-Verhältnisse Voraussetzung ist, so wurden die Messungen an den Derivaten $C_6H_5 \cdot X$ mit $X = NH_2, OH, F, CH_3, SH, Cl, Br, J$ teils wiederholt, teils neu durchgeführt. Zusammen mit den Ultrarot-Beobachtungen von LECOMTE¹ im Gebiet 500 bis 1300 cm^{-1} und denen von BARCHEWITZ-PARODI² im Gebiet von 150 bis 550 cm^{-1} sowie mit Neubestimmungen der Raman-Spektren, die derzeit mit großer Dispersion durchgeführt und in der nächsten Mitteilung besprochen werden, sollen sie die Grundlage für eine ausführliche Diskussion der Schwingungs-Spektren der Benzol-Monoderivate bilden.

Bisher liegen m. W. nur die folgenden Polarisationsmessungen vor: Quantitative Beobachtungen von SIMONS³ für $X = Cl$ und CH_3 , sowie von CABANNES-ROUSSET⁴ für $X = CH_3$ und NH_2 (unvollständig), von PAULSEN⁵ für $X = OCH_3$; halbquantitative Beobachtungen von VENKATESWARAN⁶ für $X = Cl$; qualitative von MURRAY-ANDREWS⁷ für $X = F$. Die Monoderivate mit $X = NH_2, OH, F, SH, Br, J$ wurden also überhaupt nicht, oder nur unzulänglich ($X = F, NH_2$) bearbeitet.

¹ J. LECOMTE, *J. Physique Radium* **8** (1937) 489.

² P. BARCHEWITZ und M. PARODI, *J. Physique Radium* **10** (1938) 143.

³ L. SIMONS, *Soc. Sci. Fennica, Com. Phys. Math.* 1932, Nr. 13.

⁴ J. CABANNES und A. ROUSSET, *Ann. de physique* **19** (1933) 229.

⁵ O. PAULSEN, *S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb)* **147** (1939) 320, *Mh. Chem.* **72** (1939) 244.

⁶ S. VENKATESWARAN, *Philos. Mag.* **15** (1933) 263.

⁷ J. W. MURRAY und D. H. ANDREWS, *J. chem. Physics* **2** (1934) 890.

Die Beobachtungsgenauigkeit.

Über die verwendete Apparatur und Methodik vergleiche man die ausführlichen Beschreibungen bei REITZ⁸ und PAULSEN (l. c.). So wie REITZ durch Wiederholungsmessungen — insgesamt 17 — an CCl_4 Anhaltspunkte für die Meßgenauigkeit gewinnen konnte, so können hier Angaben über die Verlässlichkeit der Einzelmessung aus 11 an Benzol selbst durchgeführten Beobachtungen abgeleitet werden. Diese wiederholten Messungen wurden zu eben diesem Zweck, aber auch deshalb vorgenommen, um für den Stammkörper der aromatischen Reihe möglichst gesicherte Mittelwerte angeben zu können.

Tabelle 1.

Polarisations-Messungen

Platte Nr.	Zeit	$\epsilon-606$			$\epsilon-849$			$\epsilon-992$		
		ρ	J	J^*	ρ	J	J^*	ρ	J	J^*
419	37 $\frac{1}{2}$	0'871	30'3	52	0'892	8'7	15	0'043	273'1	468
420	50 $\frac{1}{2}$	0'850	32'0	51	1'000	0	0	0'043	263'9	425
454	50	0'892	56'0	45	0'788	17'7	14	(0'075)	(293'4)	237
455	50	0'772	54'4	45	0'823	20'6	17	(0'079)	(296'3)	248
468	60	0'791	39'4	52	1'020	12'9	17	0'057	287'6	381
490	61 $\frac{1}{2}$	0'810	45'8	46	0'761	15'5	16	pp	0	0
505	61	0'761	34'0	43	0'930	13'7	17	0'043	384'5	480
508	55 $\frac{1}{2}$	0'926	28'9	51	0'924	10'5	19	0'075	264'0	467
509	60	0'856	29'9	45	0'963	10'4	16	0'044	328'3	495
538	36	0'906	22'5	51	0'710	6'5	15	pp	0	0
540	49	0'797	36'5	52	0'818	12'0	17	0'054	272'8	387

Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Platten-Nummer, die zweite die Expositions-Zeit; die restlichen 6 Spalten enthalten die für die Raman-aktiven Benzol-Linien 606 (m), 849 (s), 992 (s. st.), 1178 (m), 1585 + 1606 (m), 3062 (st.) — die mit einer Hg-Linie zusammenfallende Linie $\epsilon-3047$ wurde nicht in die Tabelle aufgenommen — gewonnenen Meßwerte, und zwar

$$\rho = i(\pi)/i(\sigma), J = i(\pi) + i(\sigma)$$

und die „reduzierte“ Intensität J^* . Um die J -Werte der verschieden exponierten Platten mit einander vergleichen zu können, wurde die Intensität der Linie 1178 auf 50 abgeglichen und dementsprechend die Reduktion für die Intensitäten der anderen Linien durchgeführt.

⁸ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 368; 38 (1937) 275.

In Tabelle 2 sind die aus Tabelle 1 ableitbaren Genauigkeitsangaben eingetragen. Für jede der 6 Benzolfrequenzen ist angegeben: Zahl der verwerteten Aufnahmen, die Mittelwerte \bar{p} und J mit ihren mittleren Fehlern, dann die mittleren Fehler der Einzelmessung sowohl absolut (f) als in Prozenten. — Die Meßgenauigkeit ist also beim Beispiel des Benzols im Wesentlichen dieselbe, wie sie von REITZ für das Beispiel Kohlenstoff-tetrachlorid gefunden wurde. In Bezug auf den wichtigsten Fall, das ist der der depolarisierten Linien, wurde für den mittleren Fehler der Einzelmessung für CCl_4 ($\Delta\nu = 217, 313, 760, 790$) im Durchschnitt $f = \pm 0.07$, für C_6H_6 ($\Delta\nu = 606, 849, 1178, 1585 + 1606$) an Benzol C_6H_6 .

$\epsilon-1178$			$\epsilon-(1585+1606)$			$\epsilon-3062$			Platte Nr.	Zeit
q	J	J^*	q	J	J^*	q	J^*	J^*		
0'861	29'2	50	0'783	24'6	42	0'371	103'5	177	419	37 $\frac{1}{2}$
0'830	31'1	50	0'843	24'7	40	0'384	106'6	172	420	50 $\frac{1}{2}$
0'691	61'9	50	0'797	48'5	39	0'263	266'1	184	454	50
0'722	60'1	50	0'796	43'1	36	0'287	208'4	174	455	50
0'880	37'6	50	0'976	32'0	42	0'322	133'4	177	468	60
0'708	49'5	50	0'805	42'8	43	0'284	180'5	181	490	61 $\frac{1}{2}$
0'757	39'9	50	0'889	27'0	34	0	0	0	505	61
0'822	28'2	50	0'886	26'2	46	0'320	77'0	136	508	55 $\frac{1}{2}$
0'988	33'2	50	0'800	27'9	42	0'284	98'2	148	509	60
0'833	22'0	50	0'787	20'2	46	0'354	78'5	178	538	36
0'857	35'3	50	0'915	28'9	41	0'337	121'0	172	540	49

im Durchschnitt $f = \pm 0.08$ erhalten. Dies ist ein recht unbefriedigendes Ergebnis; dabei ist noch zu bedenken, daß beide behandelten Beispiele günstige Verhältnisse insofern darstellen, als es sich um Spektren mit geringem Untergrund und geringer Liniendichte handelt. Bei Untergrund, Störung durch benachbarte oder überdeckende (durch Hgf oder Hgg erregte) Linien wird das Messungsergebnis noch unverlässlicher. — Der hohe prozentische Fehler bei $\Delta\nu = 992$ in Tab. 2 ist viel weniger störend, da es nicht darauf ankommt, einen hohen Polarisationszustand prozentuell genau zu kennen; er rührt daher, daß bei intensiven Linien für $i(\pi)$ bereits der sich abflachende Teil der Gradationskurve verwendet werden muß. Herabsetzung der Expositionsdauer nützt hier nicht viel, da dann $i(\sigma)$ zu klein und zu ungenau (Schwellenwert) meßbar wird.

Jedenfalls ergibt sich aus Tabelle 2, daß es nicht zugänglich

ist, aus vereinzelt ρ -Werten, die aus nur einer Messung oder als Mittel über nur wenige Beobachtungen gewonnen wurden und die um wenige Prozente tiefer liegen als der Grenzwert $\rho = 6,7 = 0,857$, Schlüsse auf Symmetriestörung zu ziehen, wie dies von einigen Autoren getan wird.

Tab. 2. Benzol: Streuung der Werte für ρ und J .

$\Delta\nu$	Zahl der Aufnahmen	Depolarisationsfaktoren			Zahl der Aufnahmen	Relative Intensitäten		
		Mittelwert	f	in Prozent		Mittelwert	f	in Prozent
606	11	$0,84 \pm 0,02$	$+ 0,06$	$+ 6,6$	11	48 ± 1	± 4	$\pm 8,4$
849	11	$0,88 \pm 0,03$	$\pm 0,10$	$\pm 11,6$	10	14 ± 1	± 3	$\pm 6,4$
992	9	$0,06 \pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 28,1$	9	399 ± 32	± 97	$\pm 24,3$
1178	11	$0,81 \pm 0,03$	$\pm 0,09$	$\pm 10,8$	11	50*	—	—
1585	11	$0,84 \pm 0,02$	$\pm 0,06$	$\pm 7,6$	11	41 ± 1	± 4	$\pm 9,0$
1606								
3062	10	$0,32 \pm 0,01$	$\pm 0,04$	$\pm 12,4$	10	171 ± 5	± 15	$\pm 8,7$

Im Folgenden werden noch zu Vergleichszwecken die von SIMONS (I), CABANNES-ROUSSET (II) und in Tabelle 7 (III) gefundenen ρ -Werte für Toluol zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist nicht schlechter als man sie nach den obigen Ausführungen erwarten kann:

	217(5b)	342(1)	522(5)	623(4)	784(8)	842(1)	1004(10)	1029(6)
I	0,91	—	0,34	0,85	0,10	—	0,07	0,27
II	$\sim 6,7$	dp	p	dp	0,07	dp	0,05	p
III	(0,68)	(1,22)	0,60	1,08	0,12	0,89	0,08	p
	1154(2)	1182(1)	1210(5)	1379(3)	1605(5)	2919(8b)	3056(10b)	
I	0,88		0,25	0,42	0,92	0,29	0,34	
II	p	dp	p	$\sim 0,60$	6/7	p	p	
III	(0,64)		p	0,55	0,81	p	(0,38)	

Experimenteller Teil.

Für die Hauptlinien in den Raman-Spektren der Benzol-Monoderivate ist — vergleiche z. B. S. R. E. Erg. Bd. S. 163 und Abb. 25 — die Zuordnung zu den Schwingungsformen des 12-atomigen Moleküles mehr oder weniger bekannt, mindestens aber ist die Zusammengehörigkeit der Linien in den einzelnen Spektren hinreichend sicher festgelegt. Hievon wurde bei der Anlage der Vergleichstabelle 3 Gebrauch gemacht, die einen Überblick über die Ergebnisse der im Anhang im Einzelnen mit-

geteilten Messungen gestattet. In dieser Tabelle hat jede zusammengehörige Gruppe von Frequenzen ein eigenes Kästchen, das die Frequenzwerte, die Intensität J und den Depolarisationsgrad ρ enthält; die Intensitäten sind auf gleiche Expositionsverhältnisse dadurch reduziert, daß die Intensitäten der Linie um 1600 für alle Aufnahmen gleich 50 gesetzt und dementsprechend die J -Werte der andern Linien umgerechnet wurden.

Tab. 3. Vergleichstabelle für die J - und ρ -Werte in den Benzol-Monoderivaten.

X	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ
NH ₂	232	(16)	(0'83)	387	15	0'78	529	14	0'75	618	13	0'76
OH	242	(54)	(0'79)	—	—	—	532	38	0'72	617	34	0'84
F	241	(154)	(0'83)	—	—	—	518	61	0'60	612	46	0'92
CH ₃	217	(94)	(0'68)	342	(18)	(1'22)	522	58	0'60	623	46	1'08
SH	188	(49)	(0'73)	278	(14)	(0'80)	411	22	0'34	615	14	0'69
Cl	192	(150)	(0'66)	297	23	0'72	417	77	0'28	615	31	0'74
Br	181	(201)	(0'71)	255	[29]	[0'65]	315	(177)	(0'24)	611	[30]	[0'68]
J	166	(149)	(0'76)	223	[24]	[0'53]	266	(282)	(0'26)	613	22	0'78
	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ
NH ₂	757	[11]	[0'65]	818	68	0'11	993	103	0'08	1152	15	0'82
OH	751	[22]	[0'60]	812	102	0'13	1000	164	0'07	1154	31	0'64
F	756	[24]	[0'54]	806	135	0'12	1009	244	0'07	1157	65	0'65
CH ₃	730	0	0	784	121	0'12	1004	197	0'08	1154	[29]	[0'64]
SH	734	0	0	697	(20)	(0'22)	1000	136	0'07	1159	14	0'78
Cl	740	0	0	701	60	0'12	1002	225	0'05	1157	9	0'50
Br	734	(8)	(1'15)	673	(50)	(0'12)	1001	266	0'05	1159	26	0'59
J	733	0	0	654	52	0'11	998	216	0'08	1158	22	0'63
	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	J	ρ	$\Delta\nu$	ρ	
NH ₂	1279	21	0'16	1500	(6)	(0'62)	1601	50	0'61	³⁰⁴⁵⁺ ₃₀₇₃	[0'49]	
OH	1253	0	p	1498	9	0'94	1599*	50	0'74	³⁰⁵¹⁺ ₃₀₆₂	0'40	
F	1220	59	0'15	1497	0	0	1599	50	0'77	3076	0'40	
CH ₃	1210	0	p	1500	0	0	1605	50	0'81	³⁰⁵⁶⁺ ₃₀₇₀	0'38	
SH	1092	35	0'20	1482	0	0	1581	50	0'68	3058	0'37	
Cl	1083	71	0'10	1475	0	0	1583	50	0'74	3068	0'31	
Br	1072	45	0'15	1477	[5]	[0'50]	1580	50	0'82	3063	0'38	
J	1061	16	0'35	1470	0	0	1572	50	0'80	3058	0'40	

* 1599 ist Doppellinie: $\Delta\nu=1602, 1595$.

So wie in den Tabellen des Anhanges bedeutet runde Klammerung geringere Verlässlichkeit wegen ungünstiger Messungsverhältnisse, eckige Klammerung Störung durch Linien-Überdeckung. So sind die Linien $\Delta\nu \sim 755$ für $X = \text{NH}_3$, OH, F durch die Überdeckung mit der polarisierten Linie f-812 gestört; ihr ρ -Wert ist deswegen sicher zu nieder. Ähnlich ist es bei den Linien $\Delta\nu = 255$ und 223 für $X = \text{Br}$ und $X = \text{J}$.

Zu bemerken ist ferner: Der ρ -Wert für Kästchen $\Delta\nu \sim 1000$ gilt für das Doublett 990 und 1015, das meist nicht getrennt werden konnte; beide Linien sind (vergl. Nr. 7 u. 8 in Tab. 4) hoch polarisiert. Gleicherweise gilt der ρ -Wert im Kästchen $\Delta\nu \sim 1158$ für ein meist nicht getrenntes Doublett 1152 und 1170, bei dem aber nicht sicher feststeht, ob beide Linien gleich polarisiert sind. CABANNES-ROUSSET finden bei Toluol (vgl. w. o.) für 1154(p), 1182(dp); dagegen erscheint in Thiophenol (vgl. Tab. 8) 1181 weit höher polarisiert als 1159.

Die Erwartung, daß zusammengehörige Linien, also solche in ein- und demselben Kästchen, im allgemeinen ähnlichen Polarisationszustand aufweisen, wird, wenn man von den gestörten Messungen absieht, meist recht gut erfüllt. Nur im dritten Kästchen ($\Delta\nu = 529$ bis 266), in dem auch die Intensitäten einen ziemlich deutlichen Gang zeigen, nehmen die ρ -Werte von oben nach unten ab. Weniger befriedigend sind die Absolutwerte von ρ ; selbst wenn man in jenen Kästchen, deren Linien depolarisiert zu erwarten sind, die Mittelwerte über alle nicht eckig geklammerten, also nicht systematisch gestörten ρ -Werte bildet, ist das Ergebnis nicht zufriedenstellend:

$\Delta\nu = 232$ bis 166	$\bar{\rho} = 0.75 = 0.86 - 0.11$
$\Delta\nu = 387$ bis 297	$\bar{\rho} = 0.88 = 0.86 + 0.02$
$\Delta\nu = \sim 816$	$\bar{\rho} = 0.83 = 0.86 - 0.03$
$\Delta\nu = \sim 1600$	$\bar{\rho} = 0.75 = 0.86 - 0.11$

Es sind also die Abweichungen erstens größer, als nach dem allerdings günstigeren Beispiel der Tabelle 2 zu erwarten ist, zweitens aber scheinen sie systematisch zu kleine Werte zu bevorzugen. Auf diese Eigentümlichkeit bei Vorhandensein von kontinuierlichem Untergrund hat bereits PAULSEN aufmerksam gemacht. So wie dort wird es daher nötig sein, eine gröbere Unterteilung einzuführen indem

Linien mit $\rho < 0.71$ als sicher polarisiert (p),
 „ „ $0.71 < \rho < 0.82$ als möglicherweise depolarisiert (dp?),
 „ „ $0.82 < \rho$ als sicher depolarisiert (dp) gelten.

Ich habe der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für ein Forschungs-Stipendium zu danken.

Anhang.

Außer den in den Tabellen 4—11 angegebenen Linien wurden häufig noch eine Anzahl meist sehr schwacher und manchmal unsicherer Linien beobachtet, deren Intensitätsverhältnis subjektiv geschätzt wurde. Diese Frequenzen sind im folgenden zusammengestellt; die in Klammer gesetzten Intensitäten beziehen sich der Reihe nach auf das π - und σ -Spektrum:

- X=NH₃ : 3364 (2sb,0).
 X=OH : 424 (1/2 b, 1/2); 1068 (1/2, -); 1297 (1/2?, -); 1373 (1/2, -).
 X=F : 654 (0, 00); 1061 (0, 0); 1108 (0, 00).
 X=CH₃ : 1077 (0, -); 1287 (g?) (0, -); 1450 (0, 00).
 X=SH : 344 (0, -); 460 (1/2, -); 531 (0, -); 738 (0, -); 803 (0?, -); 840 (0, -);
 1329 (0, -); 1386 (0, -); 1445 (0, -); 1489 (g?) (1/2, -); 2569 (5, 0).
 X=Cl : 743 (0, 0); 829 (0, 0); 1056 (0, 00); 1214 (0?, 00); 1305 (0-1/2, 00);
 1379 (0?, -).
 X=Br : 356 (0-1/2, 0); 1371 (0-1/2, 0); 1442 (0, 0).
 X=J : 559 (f?) (1/2, -); 736 (00, 00); 835 (0, 0); 1284 (1/2 b, 00); 1370 (1/2, 0);
 1436 (0, -); 1475 (g?) (1-2, 00).

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten J_s und i_s die im π - und σ -Spektrum subjektiv geschätzten Linien-Intensitäten. Die gemessenen Gesamt-Intensitäten $J = i(\pi) + i(\sigma)$ sind jeweils an der mit Stern bezeichneten Frequenzstelle aufeinander abgeglichen.

Tab. 4. Anilin.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 510		Pl. 511	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	232	3	2 ^{1/2}	(0'83)	(35)	(0'81)	(35)	(0'85)	(34)
2	387	2 ^{1/2}	2	0'78	29	0'78	31	0'77	26
3	529	3	2 ^{1/2}	0'75	32	0'72	31	0'77	32
4	618	3 ^{1/2}	2 ^{1/2}	0'76	28	0'72	28	0'79	28
5	757	3 sb	2 sb	[0'65] f-815	[25]	[0'66]	[21]	[0'63]	[29]
6	818	10 b	3	0'11	152	0'09	156	0'12	148
7	993	12 ^{1/2}	3	0'08	228	0'07	238	0'08	217
8	1027	9	1/2	0'08	88	0'08	88	0'08	88
9	1163	3 ^{1/2}	3 ^{1/2}	0'82	34	0'83	35	0'81	33
10	1279*	7 sb	1 v	0'16	47	0'16	47*(40)	0'16	47
11	1465	1/2	0	(0'74)	(12)	(0'78)	(12)	(0'69)	(12)
12	1500	1/2	00	(0'66)	(13)	o	o	(0'66)	(13)
13	1606	8 ^{1/2}	7	0'61	111	0'65	106	0'56	115
14	3055	4	3/4	[0'49] Hg	[97]	[0'54]	(100)	[0'43]	[93]

Nr. 9, 12 und 14 sind Doppellinien:
 $\Delta\nu = 1152(4), 1170(3); 1601(12), 1618(2?)$;
 3045(5), 3073(5).

Tab. 5.

Phenol.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 532		Pl. 533	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	242	3 $\frac{1}{2}$	3	(0·79)	(37)	(0·69)	(37)	(0·88)	(36)
2	532	3	2	0·72	26	0·69	26	0·74	26
3	617	3	2	0·84	23	0·83	22	0·85	23
4	751	3	1 $\frac{1}{2}$	[0·60] f-814	[15]	[0·62]	[15]	[0·57]	[14]
5	812*	8	2	0·13	69	0·12	69*(51)	0·13	69
6	1000	10	1 $\frac{1}{2}$	0·07	112	0·07	103	0·07	121
7	1025		00						
8	1166	4 sb	3 $\frac{1}{2}$ sb	0·64	21	0·60	20	0·68	22
9	1253	5 sb	$\frac{1}{2}$	p	—	p	—	p	—
10	1498	$\frac{1}{2}$	00	0·94	6	o	o	0·94	6
11	1605	5	4 $\frac{1}{2}$	0·74	34	0·72	34	0·75	33
12	3062	5	1 $\frac{1}{2}$	0·40	69	p	—	0·40	69

Nr. 5 und 8 sind Doppellinien: $\Delta\nu = 812(8b), 826(3); 1154(5b), 1170(4)$.

Tab. 6.

Fluorbenzol.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte					
						Pl. 501		Pl. 502		Pl. 503	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	241	4	3 $\frac{1}{2}$	(0·83)	(71)	(0·73)	(70)	(0·88)	(69)	(0·87)	(75)
2	518	3 $\frac{1}{2}$	2	0·60	28	0·73	29	0·57	27	0·51	27
3	612	3	2	0·92	21	0·81	20	0·84	20	1·12	23
4	756	$\frac{1}{2}$	0	[0·54] f-806	[11]	p	—	[0·47]	[10]	[0·60]	[11]
5	806	5	1	0·12	62	0·11	63	0·12	57	0·13	66
6	1009	8	1	0·07	112	0·07	104	0·07	105	0·06	127
7	1022										
8	1157*	4b	3	0·65	30	0·58	30*(22)	0·67	30*(26)	0·71	30
9	1220	4 $\frac{1}{2}$ b	$\frac{1}{2}$ sv	0·15	27	p	—	p	—	0·15	27
10	1292	$\frac{1}{2}$ sv	0 sv	0·70	10	o	o	0·60	13	0·79	7
11	1513	0?	00	0·73	8	o	o	o	o	0·73	8
12	1599	3b	2 $\frac{1}{2}$ b	0·77	23	0·79	25	0·71	21	0·80	23
13	3076	4	1	0·40	75	0·52	87	0·38	67	0·31	71

Tab. 7.

Toluol.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 475		Pl. 531	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	217	$3\frac{1}{2}$	3	(0'68)	(62)	(0'68)	(70)	(0'67)	(53)
2	342	$\frac{1}{2}$ sv	0	(1'22)	(12)	(1'22)	(12)	o	o
3	522	4	2	0'60	38	0'51	37	0'69	39
4	623*	3	2	1'08	30	0'96	30	1'20	30*(13)
5	784	6	$\frac{1}{2}$	0'12	80	0'09	83	0'15	76
6	842	$\frac{1}{3}$	0	0'89	9	0'89	9	o	o
7	1004	$8\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$						
8	1029	$4\frac{1}{2}$	0	0'08	130	0'07	151	0'08	108
9	1154	$1\frac{1}{2}$ sv	0sv	[0'64]f-1214	[19]	[0'60]	[19]	[0'68]	[18]
10	1210	5	0	p	—	p	—	p	—
11	1379	4	1	0'55	16	0'47	16	0'62	16
12	1452	0	00	0'84	9	0'84	9	o	o
13	1605	$4\frac{1}{2}$	4	0'81	33	0'82	33	0'79	32
14	2869	0	—	p	—	p	—	p	—
15	2919	$2\frac{1}{2}$	—	p	—	p	—	p	—
16	3063	4	1	0'38	90	0'40	96	0'36	83

Nr. 9 und 16 sind Doppellinien: $\Delta\nu=1154(2), 1182(1); 3056(10b), 3070(6b)$;

Nr. 14 ist von Hg überdeckt.

Tab. 8.

Thiophenol.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 528		Pl. 529	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	188	5	$3\frac{1}{2}$	(0'73)	(80)	(0'75)	(80)	(0'71)	(80)
2	278	2	2	(0'80)	(22)	(0'78)	(21)	(0'82)	(22)
3	411	4	1	0'34	35	0'32	35	0'36	35
4	615	3	2	0'69	22	0'75	21	0'63	23
5	697*	4	$\frac{1}{2}$	0'22	32	0'19	32	0'25	32*(25)
6	919	3sv	1sv	0'38	30	0'38	33	0'37	27
7	1000	10	2						
8	1025	6	$\frac{1}{2}$	0'07	220	0'07	232	0'07	208
9	1092	6	1						
10	1119	5	$\frac{1}{2}$	0'20	56	0'21	58	0'19	53
11	1159	3sv	3						
12	1181	3	0	0'78	22	0'82	22	0'74	22
13	1272	$\frac{1}{2}$ b	00	0'47	7	0'47	7	p	—
14	1581	7	6	0'68	81	0'66	83	0'69	78
15	3058	$4\frac{1}{2}$	1	0'37	76	p	—	0'37	76

Tab. 9. Monochlorbenzol.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 458		Pl. 459	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	192	4	$3\frac{1}{2}$	(0'66)	(207)	(0'63)	(210)	(0'68)	(203)
2	297	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0'72	32	0'69	31	0'74	32
3	417	4	1	0'28	106	0'26	115	0'29	97
4	615*	2	2	0'74	43	0'70	42	0'78	43*(32)
5	701	4	0	0'12	83	0'10	87	0'13	78
6	1002	8	1						
7	1023	4	00	0'05	311	0'05	324	0'05	298
8	1083	4	1	0'10	98	0'09	100	0'11	96
9	1122	$\frac{1}{2}$	00	0'76	36	0'77	36	0'74	35
10	1165	$1\frac{1}{2}$ b	1 b	0'50	12	0'49	12	0'50	11
11	1583	3	3	0'74	69	0'73	74	0'75	63
12	3068	$3\frac{1}{3}$	$\frac{3}{4}$	0'31	159	0'30	157	0'31	161

Nr. 10 ist eine Doppellinie: $\Delta\nu=1157(3), 1176(1)$.

Tab. 10. Monobrombenzol.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 463		Pl. 462	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	181	$5\frac{1}{2}$ b	5	(0'71)	(173)	(0'78)	(154)	(0'64)	(211)
2	255	3	$2\frac{1}{2}$	(0'65)	(25)	(0'69)	(25)	(0'59)	(25)
3	315	8	4	(0'24)	(152)	(0'29)	(144)	(0'18)	(171)
4	611	4	3	[0'68]f-675	[26]	[0'64]	[27]	[0'72]	[27]
5	673	6	$\frac{1}{2}$	(0'12)	(43)	(0'13)	(45)	(0'08)	(45)
6	734	0	0	(1'15)	(7)	o	o	(1'04)	(7)
7	827	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0'60	5	p	—	0'50	5
8	1001	10	$2\frac{1}{2}$						
9	1020	$5\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0'05	229	0'06	200	0'05	254
10	1072	6	2	0'15	39	0'15	38	0'14	41
11	1165*	4sb	$3\frac{1}{2}$ sb	0'59	22	0'61	22*(19)	0'58	22*(33)
12	1301	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	0'41	7	o	o	0'41	7
13	1477	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	[0'50]	[4]	o	o	[0'50]	[4]
14	1580	$5\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	0'82	43	0'81	43	0'80	47
15	3004	$\frac{1}{2}$?	$\frac{1}{4}$	0'86	13	o	o	0'86	13
16	3063	$5\frac{1}{2}$	3	0'38	98	0'37	104	p	—
17	3152	2	1	[0'65] Hg	[33]	[1'06]	[28]	o	o

Nr. 11 ist eine Doppellinie: $\Delta\nu=1159(7), 1176(3)$.

Beide Platten wurden, da Verdacht gegen die Konstanz der Photometerlampe bestand, zweimal photometriert; die in obiger Tabelle nicht enthaltenen und nur wenig verschiedenen Ergebnisse der 2. Photometrierung wurden jedoch zur Mittelbildung herangezogen.

Tab. 11.

Jodbenzol.

	$\Delta\nu$	J_s	i_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 507		Pl. 541	
				ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	166	5	$4\frac{1}{2}$	(0'76)	(110)	(0'79)	(110)	(0'72)	(110)
2	223	2	2	(0'53)	(23)	o	o	(0'53)	(23)
3	266	10	5	(0'26)	(208)	(0'26)	(196)	(0'26)	(221)
4	613*	3	$2\frac{1}{2}$	0'78	16	0'75	16	0'81	16*(15)
5	654	$5\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0'11	38	0'11	40	0'11	35
6	903	2	1	(0'48)	(7)	(0'54)	(8)	(0'42)	(6)
7	998	12	$2\frac{1}{2}$	0'08	160	0'07	167	0'08	152
8	1016								
9	1061	$3\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0'35	12	0'34	12	0'35	12
10	1170	4sb	4	0'63	16	0'61	15	0'65	16
11	1572	6	6	0'80	37	0'79	37	0'81	36
12	3058	5	2	0'40	67	0'46	65	0'34	69

Nr. 10 ist eine Doppellinie: $\Delta\nu = 1158(2), 1184(2)$.

Auf Pl. 507 wurde der Wert für ρ und J der Linie Nr. 1 von einer kurz belichteten Aufnahme genommen, um den durch die Hg-e-Verbreiterung entstehenden Fehler herabzusetzen.