

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 131: Benzolderivate XVI (Benzol und monosubstituierte Benzole)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK

w. M. d. Akad. d. Wiss.

226. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 8. 5. 1941)

In Fortsetzung von Mitteilung 123¹, in der die Ergebnisse von Polarisationsmessungen in den Raman-Spektren von Benzol und seinen Monoderivaten $C_6H_5 \cdot X$ mit $X = NH_2, OH, F, CH_3, SH, Cl, Br, J$ zusammengestellt wurden, wird hier über Raman-Aufnahmen mit großer Dispersion an den gleichen Substanzen berichtet und die Analyse des gesamten Beobachtungsmateriales durchgeführt.

Zu den Aufnahmen mit großer Dispersion wurde der ZEISS-Spektrograph „für Physiker“ mit FÖRSTERLINGSEHEN Dreiprismensatz und der längstbrennweitigen Kamera verwendet. Die lineare Dispersion beträgt 33 cm^{-1} bzw. 42 cm^{-1} je mm bei $Hg\lambda 4078$ bzw. $Hg\lambda 4358$. Die beabsichtigten Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Temperatur konnten bis jetzt leider noch nicht angebracht werden. Abgesehen von den lichtempfindlichen Substanzen Anilin und Jodbenzol wurden stets mindestens zwei Aufnahmen, eine mit ungefiltertem (Hgk und Hge -Erregung), eine mit gefiltertem (nur Hge -Erregung) Erregerlicht durchgeführt. Dies war notwendig, da bei den bisher vorliegenden Messungen mit großer Dispersion fast stets nur mit ungefiltertem Erregerlicht gearbeitet wurde. Die erhaltenen Streuspektren wurden mit den besten der von anderen Autoren mitgeteilten Ergebnisse zu gemittelten Streuspektren zusammengezogen und aus diesen die Raman-Spektren neu abgeleitet.

Mit Rücksicht auf die nun vorliegenden gefilterten Aufnahmen mit großer Dispersion ergaben sich dabei gegenüber Mitteilung 61² manche Verbesserungen in der Zuordnung der

¹ H. WITTEK, Mh. Chem. **73** (1941) 231; S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **150** (1941) 1.

² L. KAHOVEC u. A. W. RETZ, Mh. Chem. **69** (1936) 363; S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 1033.

schwachen Linien. Doch sei gleich darauf verwiesen, daß in einigen Fällen die Deutung schwacher Linien auch jetzt noch nicht zweifelsfrei ist, da das Mitwirken von Hgi, Hgg, Hgf als Erreger stärkerer blau oder rot-verschobener Frequenzen manchmal zu Überdeckungen mit von Hgk oder Hge-erregten Linien führt. Zur endgültigen Klärung einiger Einzelheiten wären noch Aufnahmen mit einer homogenen Erreger-Lichtquelle nötig.

Die mit großer Dispersion m. F. erhaltenen Aufnahmen wurden überdies photometriert und die Photometerangaben mit Hilfe von an der gleichen Emulsion ermittelten Schwärzungs-↔ Intensitäts-Kurven zur Bestimmung der relativen Intensität verwendet. Die diesbezüglichen Ergebnisse von Mitteilung 123, die mit wesentlich geringerer Dispersion gewonnen wurden, konnten so in einigen Punkten ergänzt werden.

Experimenteller Teil.

A. Benzol.

Das Benzolspektrum wurde zwar von INGOLD und seinen Mitarbeitern² einer eingehenden Diskussion unterzogen, doch ist mittlerweile von verschiedenen Seiten neues Beobachtungsmaterial herbeigeschafft worden, so daß eine neuerliche Zusammenstellung des Wesentlichsten nicht überflüssig erscheint. Es werden daher in folgenden der Reihe nach kurz besprochen:

- a) die Raman-aktiven (ultrarot-inaktiven) Schwingungen,
- b) die Feinstruktur von $\omega_4 = 992$,
- c) die ultrarot-aktiven (Raman-inaktiven) Schwingungen,
- d) die im Raman-Effekt *und* in ultraroter Absorption inaktiven Schwingungen.

Obwohl die schematisierten Schwingungsformen des Benzols an vielen Stellen der Literatur (vgl. den Bericht von KOHLRAUSCH⁴ oder S. R. E. Erg. Bd. S. 161 oder ANGUS etc.³; bezüglich der Bezeichnungsweise vgl. KOHLRAUSCH-PAULSEN⁵) zu finden sind, sollen sie hier doch nochmals angegeben werden, einerseits um die Lesbarkeit der Darstellung zu erleichtern, andererseits um

² W. R. ANGUS, C. R. BAILEY, J. B. HALE, C. K. INGOLD, A. H. LECKIE, C. G. RAISIN, J. W. THOMPSON u. C. L. WILSON, J. chem. Soc. London 1936, S. 912, 915, 925, 931, 941, 955, 966, 971.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. 37 (1936) 58.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH u. O. PAULSEN, Mh. Chem. 72 (1939) 268; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 147 (1939) 344.

etwaigen, wegen der verschiedenen Bezeichnungsweisen leicht möglichen Mißverständnissen vorzubeugen.

In Fig. 1 sind im oberen Teil die Raman-aktiven, im mittleren umrahmten Feld die unbeobachtbaren, im unteren Teil die in Absorption aktiven Formen zusammengestellt. In der Beschriftung wird angegeben: in der jeweils oberen Zelle einerseits die Bezeichnung der zugehörigen Symmetrieklasse nach PLACZEK, andererseits die Bezeichnung der Schwingung (bzw. Frequenz) nach WILSON⁶. In der jeweiligen unteren Zeile einerseits in Klammern die Bezeichnung jener Klasse, in die die betreffende Schwingungsform bei Monosubstitution übergeht ($D_{6h} \rightarrow C_{2v}$), andererseits die hier gewählte Bezeichnungsweise der Frequenzen :

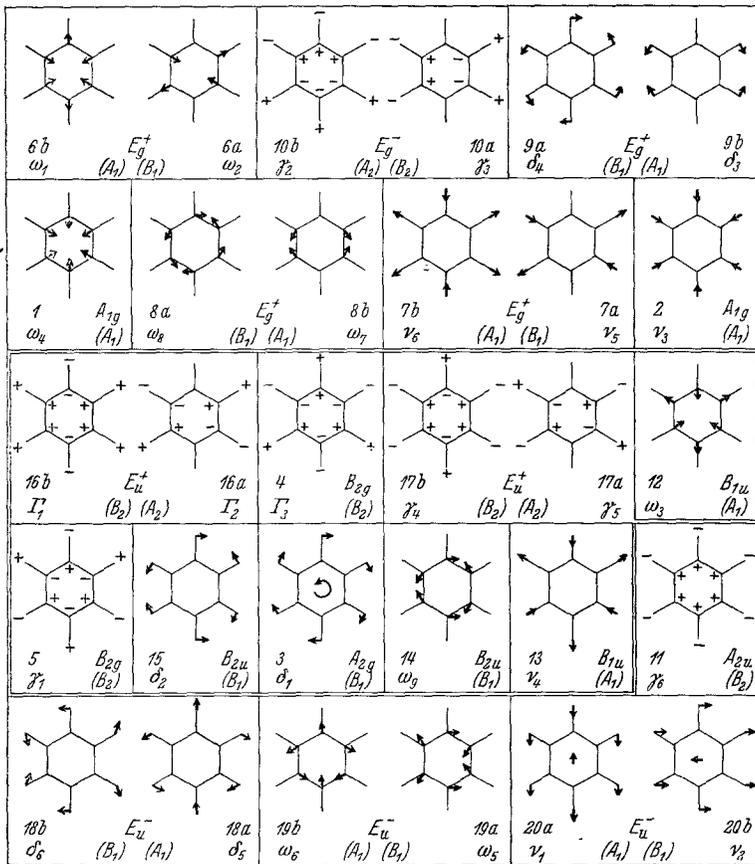


Fig. 1. Die schematisierten Schwingungsformen des Benzol-Modelles. Oben die Raman-aktiven, im doppelt gerahmten Mittelfeld die Raman- und ultrarot-inaktiven, unten die ultrarot-aktiven Schwingungen.

⁶ E. B. WILSON, Physic. Rev. 45 (1934) 706.

Die Γ - und ω -Frequenzen gehören zu Ketten-, die γ -, δ -, ν -Frequenzen zu CH-Schwingungen. Schwingungsformen, die nicht durch einen Vertikalstrich getrennt sind, entarten in D_{6h} und sollten in C_{2v} in zwei verschiedene Frequenzen aufspalten.

a) Die Raman-aktiven (ultrarot-inaktiven) Schwingungsformen.

Bezüglich der Zuordnung der im Ramanspektrum beobachteten Frequenzen zu den betreffenden Schwingungsformen des oberen Teiles von Fig. 1 dürfte keinerlei Zweifel bestehen. Es gilt:

	$\omega_{1,2}$	$\gamma_{2,3}$	ω_4	$\delta_{3,4}$	$\omega_{7,8}$	$\nu_{5,6}$	ν_8
I	605'6	848'9	991'6	1178'0	1584'8+1606'4	3046'8	3061'9
II	606	850	992'2	1176	1584 +1605	3047	3063

Die unter I angegebenen Zahlenwerte wurden von ANGUS etc.³ durch Mittelung über eigene und von SÖDERQVIST⁷, DABADGHAO⁸, NISI⁹, MESNAGE¹⁰, KLIT-LANGSETH¹¹ angegebene Ramanfrequenzen erhalten. Unter II stehen die Zahlen, die im Anhang durch Zusammenziehen von 5 Streuspektren und durch Mittelung über alle Einzelwerte gewonnen wurden; so daß z. B. der Wert 1176 ein gewichtetes Mittel aus 22 Einzelablesungen darstellt. Wir möchten nicht sagen, daß den Zahlen II ein wesentlich größeres Gewicht zukommt; doch halten wir sie mindestens gleichwertig mit den Zahlen I. Dezimalstellen anzugeben erscheint uns jedoch — abgesehen von so scharfen Linien wie etwa ω_4 — als eine Überschätzung der erreichbaren Genauigkeit und nur gerechtfertigt, wenn es sich um Differenzen benachbarter Frequenzen handelt. So schwankt, um ein Beispiel zu sagen, bei den von ANGUS etc.³ zur Mittelbildung herangezogenen „Präzisionsmessungen“ der Frequenzwert $\delta_{3,4}$ zwischen 1175'6 und 1180'2, also um $4'6 \text{ cm}^{-1}$. Der mittlere Fehler des aus 6 Beobachtungen gebildeten Mittels beträgt in diesem Falle $\pm 0'64$, so daß nicht einmal die Einerstelle gesichert und die Angabe der ersten Dezimalstelle somit sinnlos ist.

Die Verdopplung der Frequenz $\omega_{7,8}$ wird nach WILSONS Vorschlag¹² nun allgemein auf FERMI-Resonanz zwischen dem

⁷ A. SÖDERQVIST, Z. Physik 59 (1930) 446.

⁸ B. DABADGHAO, Indian J. Physics 5 (1930) 207.

⁹ C. NISI, Japan J. Physics 6 (1930) 1.

¹⁰ D. MESNAGE, J. Physique Radium 2 (1931) 403.

¹¹ A. KLIT u. A. LANGSETH, Nature 135 (1935) 956.

¹² E. B. WILSON, Physic. Rev. 46 (1934) 146.

Grundton $\omega_{7,8} \sim 1592$ und dem Kombinationston $\omega_{1,2} + \omega_4 = 1598$ zurückgeführt. Die Resonanz bewirkt, daß statt einer starken Grundfrequenz (1592) und einer schwachen Kombinationsfrequenz (1598) zwei nahe gleich starke (Intensitätsverhältnis zirka 1'3:1'1) Linien mit den auseinandergeschobenen Frequenzwerten 1584 und 1605 auftreten. Die Symmetriebedingung ist erfüllt, indem $E_g^+ + A_{1g}(\omega_{1,2} + \omega_4)$ von gleicher Symmetrie ist wie $E_g^+(\omega_{7,8})$. In C_6D_6 , wo mit $\omega_{1,2} + \omega_4 = 1524$ und $\omega_{7,8} = 1553$ die nötige Frequenzgleichheit nicht erfüllt ist, fehlt die Aufspaltung.

Die oben gegebene Zuordnung ist durch Modellrechnungen (KOHLRAUSCH¹³, MANNEBACK¹⁴, LORD-ANDREWS¹⁵), durch die Erfüllung der „Produktregel“ zwischen den Frequenzen von C_6H_6 und C_6D_6 (ANGUS etc.³, KLIT-LANGSETH¹¹, LANGSETH-LORD¹⁶) und durch die Erfüllung der Auswahlregeln für den Gaszustand sowie durch die Polarisationsverhältnisse im Ramanspektrum des flüssigen Zustandes gestützt. Was die letzteren anbelangt, so sind die verlässlichsten der vorliegenden Messungsergebnisse in der oberen Hälfte der Tab. 1 zusammengestellt, deren untere Hälfte Angaben über die gemessenen Relativ-Intensitäten enthält. Die Zahlen stammen von: I. SIMONS¹⁷, II. CABANNES-ROUSSET¹⁸, III. RAO¹⁹, IV a und IV b ANGUS etc.³, Va und Vb WITTEK¹, V c vorliegende Arbeit (große Dispersion), VI CABANNES-DAURE²⁰ (aus Messungen der Zirkularpolarisation), VII MESNAGE¹⁰, VIII CARRELLI-WENT²¹.

An die ρ -Werte der Tab. 1 knüpft sich nun die folgende Fragestellung: Tatsache ist, daß (vgl. w. u.) im *flüssigen* Benzol das für ein Molekül mit Symmetriezentrum gültige „Alternativ-Verbot“ insoferne durchbrochen wird, als nur in Streuung aktive Schwingungen auch in Absorption, nur in Absorption aktive oder überhaupt unbeobachtbare Schwingungen auch im Raman-effekt, wenn auch als im allgemeinen nur sehr schwache Linien beobachtet werden. Es sieht also so aus, als ob durch die zwischenmolekularen Felder die Symmetrie des Systems gestört und

¹³ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. **23** (1935) 624; Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 305.

¹⁴ C. MANNEBACK, Ann. de Bruxelles **55** (1935) 237.

¹⁵ R. C. LORD u. D. H. ANDREWS, J. physic. Chem. **41** (1937) 149.

¹⁶ A. LANGSETH u. R. C. LORD, Medd. Danske Vidensk. Selsk. **16** (1938) Nr. 6.

¹⁷ L. SIMONS, Soc. Fenn. Comm. **6** (1932) Nr. 13.

¹⁸ J. CABANNES u. A. ROUSSET, Ann. de phys. **19** (1933) 229.

¹⁹ A. V. RAO, Z. Physik **97** (1935) 154.

²⁰ J. CABANNES u. P. DAURE, C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1700.

²¹ A. CARRELLI u. J. J. WENT, Z. Physik **76** (1932) 236.

herabgesetzt würde. In diesem Falle müßten auch depolarisiert zu erwartende Linien unter Umständen polarisiert auftreten. In der Tat haben die englischen Autoren³ den Umstand, daß ihre ρ -Werte (Zeile IV a in Tab. 1) für die depolarisiert zu erwartenden Linien 606, 850, 1176, 1592 durchwegs zu klein ausfielen,

Tab. 1. Polarisations- und Intensitätsverhältnisse in Benzol

$$(A_{1g}, E_g^+, E_g^-).$$

	606	850	992	1176	1584	1605	3047	3063	
Depolarisation	I	0'86	—	0'07	0'89	0'89	0'87	—	0'34
	II	dp	dp	0'07	dp	dp	dp	dp	0'40
	III	0'95	—	0'05	0'98	0'85	0'75	0'88	0'30
	IV a	0'81	0'77	0'09	0'70	0'81	0'81	dp	0'4
	V a	0'84 ± 0'02	0'88 ± 0'03	0'06 ± 0'01	0'81 ± 0'03	0'84 ± 0'02	—	—	0'32 ± 0'01
	VI	0'85	0'85	—	0'85	0'80	0'80	(0'7)	—
Intensität	VII	1'5	0'7	10	—	1'0	1'0	3'6	6
	VIII	1'2	0'85	10	2'2	1'6	—	—	6
	IV b	1'8	0'9	10	2'0	1'7	1'4	4'4	7'8
	V b	1'4	0'4	10	1'5	1'2	—	—	4'3
	V c	1'3	0'5	10	1'5	1'2	1'0	—	—

nicht mit einem systematischen Fehler ihrer Anordnung, sondern mit einer Störung der Benzolsymmetrie in Zusammenhang gebracht. Wir jedoch (vgl. KOHLRAUSCH-PAULSEN⁵, WITTEK¹) stehen auf dem Standpunkt, daß die Beobachtungsgenauigkeit (vgl. den in Zeile V a angegebenen durchschnittlichen Fehler der Mittelwerte aus 11 Einzelmessungen) bei den üblichen Polarisationsmethoden mit natürlichem Erregerlicht für eine solche Schlußfolgerung keineswegs hinreicht. Nun haben aber CABANNES-DAURE²⁰ mit zirkular polarisiertem Erregerlicht gearbeitet und aus dem Umkehrfaktor $P = \rho/(1-\rho)$ die ρ -Werte bestimmt. Diese Methode ist für die Messung von depolarisierten ($\rho = 6/7$) Linien wesentlich empfindlicher, weil $dP/d\rho = 1/(1-\rho)^2$ ist und daher eine kleine Änderung von $\rho = 6/7$ eine 49mal größere Änderung von P nach sich zieht. Wie man aus Tab. 1, Zeile VI entnimmt, wurden dabei zwar richtige Werte für 606, 850, 1176, aber zu kleine Werte für 1592 gefunden. Aber auch dies scheint uns solange nicht als ein Beweis für die Auswirkung einer Symmetriestörung zu werten zu sein, als nicht erklärt ist, warum von den

beiden zum Typus E_g^+ gehörigen entarteten Kettenschwingungen $\omega_{1,2}$ und $\omega_{7,8}$ nur die letztere mit einem zu kleinen ρ auf die Symmetriestörung reagiert.

b) Die „Feinstruktur“ der Linie $\omega_4 = 992$.

Zuerst waren es WEILER²² und MESNAGE¹⁰, die mit größerer Dispersion arbeitend einen Trabanten der Linie 992 mit $\Delta\nu = 981$ meldeten. Etwas später gab GERLACH²³ den richtigen Wert (Verschiebung gegen 992 um 6 bis 7 cm^{-1}) an und schlug auch die richtige Deutung als eine zum isotopen Molekül $C_5^{12}C^{13}H_6$ gehörige ω_4 -Schwingung vor. Dann folgten bald die Messungen von HOWLETT²⁴ (6-Prismen-Spektrograph mit einer Lineardispersion von etwa $20 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$), dessen Ergebnisse dann mehrfach be-

Tab. 2. Die „Feinstruktur“ von ω_4 .

Zuordnung	1584—606	$\omega_4 (C^{13})$	ω_4	1605—606	$\omega_3 (C^{13})$
HOWLETT ²⁴	980'3 (5)	983'9 (5)	992'2 (10)	998'5 (5)	1005'3 (0)
BLOCH-BLOCH ²⁵	978'5 (0)	983'8 (2)	992'2 (20)	999'0 (1)	1006'0 (0)
GRASSMANN-WEILER ²⁶	979 (1)	984 (2)	992'5 (15)	999 (1'5)	1005 (0'5)
EPSTEIN-STEINER ²⁷	978'6	983'3	992'2	999'1	1004'8
ANANTHAKRISHNAN ²⁸	979 (0'5)	984 (1)	992'5 (10)	998 (1)	1006 (0'5)
LANGSETH-LORD ²⁹	979'6 (0'5)	983'8 (1)	992'5 (10)	997'9 (1)	1005'5 (0'1)
CABANNES-DAURE ³⁰	979'5	983'9	992'5	997'5	1004'6
Graz	979'7 (1'5)	984'4 (5)	992'2 (15)	998'2 (3'5)	1005'7 (1'?)
Mittel	979'3	983'9	992'3	998'4	1005'4
Erwartung	978 (0'5)	986'0 (0'5)	(992'3) (10)	999 (10)	1003 (0'1)

stätigt wurden. In Tab. 2 sind die wichtigsten Angaben zusammengestellt. Außer den in Tab. 2 genannten Autoren wäre noch auf SPECCHIA-SCANDURRA³⁰ und BHAGAVANTAM³¹ zu verweisen.

Was die Deutung der Linien anbelangt, so wurde sie am eingehendsten von LANGSETH-LORD²⁹ behandelt. Nach ihnen ge-

²² J. WEILER, Z. Physik **69** (1931) 586.

²³ W. GERLACH, Ber. Bayr. Akad. Wiss. 1932, S. 39.

²⁴ L. E. HOWLETT, Nature **128** (1931) 796; Canad. J. Res. **5** (1931) 572.

²⁵ L. BLOCH u. E. BLOCH, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 1787.

²⁶ P. GRASSMANN u. J. WEILER, Z. Physik **86** (1933) 321.

²⁷ H. EPSTEIN u. W. STEINER, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 131.

²⁸ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **3** (1936) 52.

²⁹ A. LANGSETH u. R. C. LORD, J. chem. Physics **6** (1938) 203.

³⁰ O. SPECCHIA u. G. SCANDURRA, Nuovo Cimento **12** (1935) 129.

³¹ S. BHAGAVANTAM, Proc. Indian Acad. Sci. **2** (1935) 86.

hören 979 und 998 zu Kombinationstönen (vgl. die 1. Zeile von Tab. 2); ihr gegenseitiger Abstand von 19.1 cm^{-1} entspricht so ziemlich dem Abstand 21 cm^{-1} der wegen ihrer Breite und Verwaschenheit nur wenig genau zu messenden Linien 1605—1584. Ihre Intensität hängt erstens von der durch den BOLTZMANN-Faktor bestimmten Häufigkeit für die Besetzung der Schwingungsniveaus 606, andererseits vom Intensitätsverhältnis $J(1584)/J(1605)$ ab. Für letzteres ergibt sich nach Tab. 1 im Durchschnitt 1.2. Danach bestimmen sich nach LANGSETH-LORD die Erwartungswerte für die relativen Intensitäten (vgl. die letzte Zeile in Tab. 2). Beide Linien wurden von CABANNES-DAURE²⁰ polarisiert gefunden, wie es einem Übergang $E_g^+ \rightarrow E_g^+$ entspricht.

Die Linien 984 und 1005 werden als zum isotopen Molekül $C_5^{12}C^{13}H_6$ gehörig angesehen, und zwar erstere zur totalsymmetrischen Schwingung ω_4 , letztere zu der im Benzol (D_{6h}) selbst unbeobachtbaren, in dem bei Anwesenheit von C^{13} niedersymmetrischen (C_{2v}) Benzol aber erlaubten und totalsymmetrischen Schwingung ω_3 . Die Verschiebung gegenüber den Stammlinien ω , die in Benzol bei 992.2 und schätzungsweise 1009 bis 1010 liegen, ist im Wesentlichen durch das Massenverhältnis, also durch $78/79$ bestimmt und sollte $\omega(1 - \sqrt{78/79})$ (vgl. dazu CHENG-HSU EH-WU³² und LANGSETH-LORD²⁹) betragen. Daß beide Linien einen gegen die Erwartung zu großen Abstand voneinander haben, führen LANGSETH-LORD auf die Resonanz-Abstoßung der in $C_5^{12}C^{13}H_6$ nun gleichsymmetrisch gewordenen Schwingungen zurück. Für die Summe $J(984) + J(1005)$ der Intensitäten ist das Häufigkeitsverhältnis der Isotopen ($C^{12} : C^{13} = 98.9 : 1.1$) sowie der Umstand maßgebend, daß zur Bildung von $C_5^{12}C^{13}H_6$ sechs Möglichkeiten bestehen. Diese Summe sollte also rund 6% von $J(992)$ betragen. Das Intensitätsverhältnis $J(1005)/J(984)$ wird durch die Resonanz zwischen 984 und 1005 bestimmt, die ihrerseits durch die erwähnte Resonanzabstoßung gemessen wird. So konnten LANGSETH-LORD die in Tab. 2, letzte Zeile, eingetragenen Erwartungswerte für die Intensitäten der betreffenden Frequenzen ableiten. Für die fast die ganze Intensität tragende Hauptlinie 984 wurden von CHENG-HSUEH-WU³² sowie von RAO³³ sorgfältige Relativmessungen vorgenommen, die $J(984)/J(992) = 5/100$ bzw. $6/100$ ergaben. Von CABANNES-DAURE²⁰ wurden die

³² H. C. CHENG, C. F. HSUEH u. T. Y. WU, J. chem. Physics 6 (1938) 8.

³³ B. S. R. RAO, J. chem. Physics 6 (1938) 343.

ρ -Werte gemessen und, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erwartung, zu $\rho(984) \sim 0.1$, $\rho(1005) \sim 0.2$, also ähnlich wie für $\rho(992)$ gefunden.

Somit wäre die „Feinstruktur“, soweit sie in Tab. 2 enthalten ist, im wesentlichen geklärt. Jedoch ergaben sich Komplikationen: Schon EPSTEIN-STEINER²⁷ vermerkten das Vorhandensein eines weiteren Satelliten bei 996.2; CABANNES-DAURE²⁰ geben sogar deren 5 an: 988.4, 990.2, 994.5, 996.2, 999.6. Eine Erklärung hierfür wurde u. W. bisher noch nicht versucht.

c) Die ultrarot-aktiven (Raman-inaktiven) Schwingungen.

Es handelt sich um die zur Klasse A_{2u} gehörige Einfachschwingung γ_6 und drei zur Klasse E_u^- gehörigen Doppelschwingungen $\delta_{5,6}$, $\omega_{5,6}$, $\nu_{1,2}$ (vgl. Fig. 1, unterhalb des Doppelrahmens). Ihnen entsprechen die vier an Benzoldampf beobachteten Hauptabsorptionsstellen 671 (γ_6), 1037 ($\delta_{5,6}$), 1485 ($\omega_{5,6}$), 3080 ($\nu_{1,2}$), die unter Erfüllung der Produktregeln im schweren Benzol verschoben werden nach 503, 813, 1333, 2294. Zwei dieser Linien treten trotz Verbot auch im Ramanspektrum des flüssigen Benzols als schwache Linien auf, nämlich 1033(0), 1480(0).

d) Die im Raman-Effekt und in Absorption unbeobachtbaren Schwingungen.

Es sind dies sieben Einfach- und zwei Doppelschwingungen, deren Formen in Fig. 1 innerhalb des Doppelrahmens eingezeichnet sind. Soweit dieselben nur von solchen Modellkonstanten abhängen, die aus den beobachtbaren Schwingungen ermittelt werden können, kann man ihre ungefähre Lage vorausberechnen. Dies wurde von KOHLRAUSCH¹³ und LORD-ANDREWS¹⁵ mit Hilfe der für ein einfaches Valenzkraftmodell gültigen WILSONschen⁶ Frequenzformeln, von ANGUS etc.³ auf anderem Wege durchgeführt. LANGSETH-LORD¹⁶ dagegen stützen sich vorwiegend auf die an deuterierten Benzolen gewonnenen Ergebnisse, aus denen sie nach getroffener Zuordnung — deren Richtigkeit ist Bedingung für die Richtigkeit des Schlusses — mit Hilfe des Produkt-Theorems auf die Lage von sieben der unbeobachtbaren Benzol-Frequenzen zurückschließen. Die so erhaltenen Erwartungen, die von einander oft beträchtlich abweichen, sind in Tab. 3 eingetragen.

Tab. 3. Erwartungswerte für die unbeobachtbaren Benzolfrequenzen.

Schwingungs-Typus	E_u^+	B_{2g}	E_u^+	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	A_{2g}	B_{2u}	B_{1u}
	$\Gamma_{1,2}$	Γ_3	$\gamma_{4,5}$	ω_3	γ_1	δ_2	δ_1	ω_9	ν_4
KOHLRAUSCH ⁶	—	—	—	1000	—	1094	1258	1852	3056
LORD-ANDREWS ⁸	406	538	1160	1008	1520	1145	1190	1854	3063
ANGUS etc. ³	tief	tief	890	766	1000	1145	1240	1720	3062
LANGSETH-LORD ¹⁰	406	664	845	1010	1048	—	1195	—	3060
Neuer Vorschlag	~406	~500	690	1009	~780	~1320	~1400	?	3060

In der untersten Zeile sind jene Werte angegeben, die wir vorschlagen möchten. Unter ihnen sind zunächst $\omega_3 = 1009$ und $\nu_4 = 3060$, die wir für nahezu sicher halten: Was ν_4 anbelangt, kann die Modellrechnung kaum wesentliche Fehler machen; was ω_3 betrifft, so ist sein Wert durch Auftreten und Lagenkonstanz in den Mono-, meta-di- und symm. tri-substituierten Benzolen, durch die Erklärung dieses Verhaltens (KOHLRAUSCH ^{13, 34}) und die zugehörige Modellrechnung (BURKARD ³⁵) betreffend Frequenz und Schwingungsform, sowie durch die Beobachtungen an D-Derivaten und deren Erklärung (KLIT-LANGSETH ³⁶) gleichfalls aufs beste gestützt.

$\Gamma_{1,2} = 406$ wird als schwache Linie im flüssigen Benzol trotz Verbot beobachtet; im ähnlich gebauten Pyridin, wo wegen der niedrigeren Symmetrie Beobachtbarkeit und Aufspaltung eintreten sollte, werden in der Tat zwei Linien 377 (0) und 402 (1) gefunden; ebenso in den Monobenzolen (vgl. w. u.). Thermische Überlegungen (LORD-ANDREWS ¹⁵) lassen gleichfalls eine Grundschwingung in diesem Frequenzgebiet erwarten. Allerdings wenden CABANNES-DAURE ²⁰ ein, daß zum Unterschied von den ebenfalls im Ramaneffekt nicht erlaubten und doch beobachtbaren Frequenzen 690 und 1037 die Linie 406 depolarisiert erscheine; „jedenfalls ist der Faktor P größer als 1“. Da nun erst ein $P \sim 6$ einem $\rho = 6/7$ entspricht und da man gar nichts darüber weiß, welche Folgen die Symmetriestörung nach sich zieht, erscheint uns der Einwand nicht schwerwiegend.

Nach den bisher in den Abschnitten *a, b, c, d* besprochenen Zuordnungen ist über alle im Benzolspektrum (Anhang) gege-

³⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, *Naturwiss.* **25** (1937) 635.

³⁵ O. BURKARD, *Proc. Indian Acad. Sci.* **8** (1938) 365.

³⁶ A. KLIT u. A. LANGSETH, *J. chem. Physics* **5** (1937) 925.

benen Frequenzen im Intervall Null bis 1800 — Frequenzen größer als 1800 kommen nur für Obertöne und $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen in Frage — verfügt, bis auf:

690(1), 781($1/2$), 825(1), 1320(0), 1403(1), 1444(0), 1697(1).

Von diesen können $1444 \sim 606 + 850 = 1456$, $1697 \sim 2 \cdot 850 = 1700$ als Kombinationstöne angesehen werden. In Bezug auf die Mehrzahl der restlichen Linien, nämlich 690, 781, 1320, 1403 spricht, wie im folgenden gezeigt werden soll, einiges dafür, daß es sich bei ihnen wahrscheinlich um „unbeobachtbare“ Grundtöne (vgl. Tab. 3) handelt.

B. Benzolmonoderivate.

Zählt man die Zahl der Ketten (Γ , ω)- und $\text{CH}(\gamma, \delta, \nu)$ -Schwingungen, die zu den 4 Klassen A_1, A_2, B_1, B_2 der Symmetriegruppe C_{2v} , einerseits in einem „monogestörten“ Benzol C_6H_6 , andererseits im Mono-Derivat $C_6H_5 \cdot X$ und drittens im Radical C_6H_5 gehören, dann ergibt sich:

Klasse	σ_x	σ_y	C_6H_6	$C_6H_5 \cdot X$	C_6H_5
A_1	s	s	$p, a: 5\omega + 2\delta + 4\nu;$	$6\omega + 2\delta + 3\nu;$	$5\omega + 2\delta + 3\nu$
A_2	as	as	$dp, ia: 1\Gamma + 2\gamma$	$; 1\Gamma + 2\gamma$	$; 1\Gamma + 2\gamma$
B_1	as	s	$dp, a: 4\omega + 4\delta + 2\nu;$	$5\omega + 3\delta + 2\nu;$	$4\omega + 3\delta + 2\nu$
B_2	s	as	$dp, a: 2\Gamma + 4\gamma$	$; 3\Gamma + 3\gamma$	$; 2\Gamma + 3\gamma$

Dabei wurde σ_y als Molekülebene, σ_x als zweite, durch H-C-C-X gelegte Symmetrieebene angesetzt. Aus obigem folgt, daß beim Ersatz eines H-Atomes durch X in den Klassen A_1 bzw. B_1 bzw. B_2 jeweils eine ν - in eine ω - bzw. eine δ - in eine ω - bzw. eine γ - in eine Γ -Schwingung übergeht und dafür im Radical jeweils eine ω -, ω -, Γ -Schwingung verschwindet.

Im folgenden wird nun der Versuch erneuert, das nun verbesserte Beobachtungsmaterial über die Spektren der Monoderivate in einen spektralen Übergang Benzol $C_6H_6 \rightarrow$ Radical C_6H_5 möglichst widerspruchlos einzufügen und dadurch sowohl eine möglichst gesicherte Zuordnung der Frequenzen, als auch neue Anhaltspunkte für die Lage der im Benzol unbeobachtbaren Frequenzen zu erhalten. Dabei sollen bekanntlich die Übergangslinien in jener Richtung von höheren zu tieferen Frequenzen verlaufen, in der die Charakteristik f/ν . (und gleichzeitig d/ν und g/ν) der Substituentenbindung abnimmt. Überdies sollen sich

Übergangslinien, die Schwingungen gleicher Rasse verbinden, nicht überkreuzen.

Eine bereits geordnete Übersicht über das die Monobenzole betreffende Zahlenmaterial bieten die Tabellen 4a und 4b. Es sind in jedem Kästchen angegeben: Zuerst die Frequenz, dann (soweit vorhanden) die photometrisch bestimmte relative Intensität J (die Spektren sind an der Stelle y , d. i. $\omega \sim 1600$, einander in bezug auf die Intensitäten angeglichen) und der Polarisationsfaktor ρ ; eckig geklammerte Werte von J und ρ sind irgendwie gestört und unsicher. Fehlen die photometrischen J -Messungen, so sind sie ersetzt durch rund geklammerte subjektive Schätzwerte (00... *sehr* schwach, etc., bzw. m... mittel, st... stark) in der üblichen Schätzungsskala. Am Kopf des Kästchens ist die noch zu besprechende Zuordnung vorweggenommen; in der ersten Zeile steht links die Klasse der Schwingung (A_1, A_2, B_1, B_2 in C_{2v}), rechts eine Kästchen-Bezeichnung (a bis z), die die Ausdrucksweise in der Diskussion erleichtern soll. In der zweiten Zeile steht links jene Benzol-Schwingung, aus der sich die betreffenden Monobenzol-Schwingungen ableiten, rechts jene Radikal-Schwingung, in die sie für $f/\nu = 0$ übergehen.

In den Tabellen nicht enthalten sind jene Frequenzen, die man mit einiger Sicherheit inneren Schwingungen des Substituenten zuordnen kann; nämlich: In Anilin $\nu(\text{NH}_2) = 3359$ (2 sb, doppelt?); in Phenol $\nu(\text{OH}) = 3520$ (0?, sb); in Thiophenol $\nu(\text{SH}) = 2566$ (8b) und (wahrscheinlich) $\delta(\text{SH}) = 920$ (3sb), in Toluol $\delta(\text{CH}_3) = 1379$ (4) und 1445 ($1/2$), $\nu(\text{CH}_3) = 2870$ (2b), 2920 (5b), 2979 (3) und wahrscheinlich 3034 (4b), welche Frequenz mit einer schwachen $\nu(\text{CH})$ -Frequenz des Phenyl-Restes zusammenzufallen scheint.

In den zwei unteren Feldern der Tab. 4b sind einerseits überzählige Frequenzen eingetragen, die man als Kombinationstöne deuten kann, andererseits solche, für die eine Erklärung fehlt und die keine derartige Zusammengehörigkeit aufweisen, daß ihre Unterbringung in einem gemeinsamen Kästchen sinnvoll erscheint.

Der im Ramaneffekt erhaltene Befund ist zu ergänzen durch den in Absorption gewonnenen; LECOMTE³⁷ bearbeitete das Gebiet von $500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, BARCHEWITZ-PARODI³⁸ jenes von

³⁷ J. LECOMTE, J. Physique Radium 8 (1937) 489.

³⁸ P. BARCHEWITZ u. M. PARODI, J. Physique Radium 10 (1939) 143.

Tab. 4a. Die Schwingungsspektren von C₆H₅·X.

X	B ₂ Γ ₁ (406) → 0	a	B ₁ ω ₂ (606) → 0	b	A ₂ Γ ₂ (406)	c	B ₂ Γ ₃ (500) → 406	d	B ₂ γ ₆ (671) → 500	e
NH ₂	233	16 0'83	388	15 0'78	415 (0)	—	—	—	504 (00)	
OH	240	54 0'79	—	— —	412 (0)	—	451. (00)	—	507 (1/2)	
F	241	154 0'83	368	— —	407 (00)	—	verdeckt	—	496 (2)	
CH ₃	216	94 0'68	344	18 1'22	405 (0)	—	verdeckt	—	verdeckt	
Cl	196	150 0'66	297	23 0'72	verdeckt	—	467 (0)	—	verdeckt	
SH	188	49 0'73	280	14 0'80	verdeckt	—	461 (0)	—	516 (0)	
Br	181	201 0'71	254 [29]	[0'65]	409 (00)	—	460 (00)	—	502 (00)	
J	166	149 0'76	220 [24]	[0'53]	398 (0)	—	450 (00)	—	verdeckt	
	A ₁ ω ₁ (606) → 0	f	B ₁ δ ₆ (1033) → 606	g	B ₂ u. A ₂ γ _{4, 5} (690)	h			B ₂ γ ₁ (781)	i
NH ₂	531	14 0'75	619	13 0'76	690 (m.)	ultrarote Absorption	—	—	758 [11]	[0'65]
OH	532	38 0'72	617	34 0'84	690 (st.)	—	—	—	756 [22]	[0'60]
F	519	61 0'60	612	46 0'92	680 (st.)	—	—	—	759 [24]	[0'54]
CH ₃	521	58 0'60	623	46 1'08	690 (m.)	—	—	—	730 13	—
Cl	418	77 0'28	615	31 0'74	680 (m.)	—	—	—	741 7	—
SH	413	22 0'34	615	14 0'69	nicht bearbeitet	—	—	—	734 8	—
Br	315	177 0'24	614 [30]	[0'6*	680 (m.)	—	—	—	737 9	—
J	266	282 0'26	613	22 0'78	680 (m.)	—	—	—	731 7	—
	A ₁ ω ₄ (992) → 606	j	A ₂ u. B ₂ γ _{2, 3} (850)	k	l		m		A ₁ ω ₃ (1009) → 992	n
NH ₂	818	68 0'11	833	30 —	886 (0?)	—	988 3	—	994 103	0'08
OH	812	102 0'13	829	26 —	891 (00)	—	990 —	—	1001 164	0'07
F	807	135 0'12	831	20 —	900 (0?)	—	997 90	—	1010 244	0'07
CH ₃	786	121 0'12	843	7 0'89	897 (1)	—	993 14	—	1004 197	0'07
Cl	702	60 0'21	832	8 —	verdeckt	—	987 13	—	1002 225	0'05
SH	698	20 0'22	836	4 —	897 (2)	—	991 7	—	1000 136	0'07
Br	673	50 0'12	832	8 0'60	906 (1/2?)	—	990 15	—	1001 266	0'05
J	654	52 0'11	838	3 —	verdeckt	—	988 9	—	999 216	0'08
	A ₁ δ ₅ (1033) → 1009	o	p	B ₁ u. A ₁ δ ₄ u. δ ₃ (1176)	q u. r		A ₁ ω ₆ (1485) → 1033	s		
NH ₂	1027	42 —	—	1154 (5) + 1171 (3)	15 0'82	—	1277 21	0'16		
OH	1026	45 1072 (1)	—	1152 (3) + 1167 (4)	31 0'64	—	1250 15	p		
F	1024	77 1068 (2)	—	1157 (10)	65 0'65	—	1218 59	0'15		
CH ₃	1030	109 1085 (0)	—	1155 (2) + 1177 (1)	[29] [0'64]	—	1208 73	p		
Cl	1024	121 —	—	1157 (3) + 1174 (1)	9 0'50	—	1083 71	0'10		
SH	1025	43 1070 (0)	—	1154 (5) + 1180 (4)	14 0'78	—	1092 35	0'20		
Br	1020	94 verdeckt	—	1158 (4) + 1176 (4)	26 0'59	—	1071 45	0'15		
J	1017	113 verdeckt	—	1156 (3) + 1175 (2)	22 0'63	—	1061 16	0'35		

Tab. 4b. Die Schwingungsspektren von $C_6H_5 \cdot X$ (Fortsetzung).

X	t	B_1 δ_2 (1320)	u	B_1 δ_1 (1403)	v	B_1 ω_5 (1485)	w	A_1 $\omega_7 \rightarrow 1485$	x	B_1 u. A_1 ω_8 (1600) u. ν_8 (3047) \rightarrow 1600	y
NH ₂	verdeckt	1340 ($\frac{1}{2}$)		1389 ($\frac{1}{2}$)		1431 ($\frac{1}{2}$)		1498 (1)		1600	50 0'61
OH	verdeckt	1332 (00)		1381 (00)		1428 (00)		1498 ($\frac{1}{2}$)		1595 (6)+1604 (6)	50 0'74
F	1267 (0)	—		1370 ($\frac{1}{2}$)		—		1496 (2)		1596 (6)+1603 (6)	50 0'77
CH ₃	1278 (0)	1321 (00)	verdeckt	1433 ($\frac{1}{2}$)		1502 (0)		1502 (0)		1585 (2)+1604 (4)	50 0'81
Cl	1263 (0)	1322 ($\frac{1}{2}$)		1372 (0)		1443 (1)		1479 (1)		1582	50 0'68
SH	1263 (1)	1327 ($\frac{1}{2}$)		1376 (1)		1440 (1)		1481 (1)		1583	50 0'74
Br	1263 (0)	1319 ($\frac{1}{2}$)		1365 ($\frac{1}{2}$)		1441 (1)		1472 ($\frac{1}{2}$)		1577	50 0'82
J	1255 (0)	1318 (1)		1361 ($\frac{1}{2}$)		1436 (1)		1469 (1)		1571	50 0'80
	$g+n$	ν (CH)-Frequenzen									$2y$
NH ₂	1619 (2)	—	—	3050 (6b) +3073 (2)			[0'49]	3202 ($\frac{1}{2}$)			
OH	—	2991 ($\frac{1}{2}$)	3027 (0)	3047 (5b) +3063 (8b)			0'40	3195 (0)			
F	1626 (0)	2985 (1b)	3027 (3)	3072 (12b)+3084 (6)			0'40	3185 (4)			
CH ₃	1623 (0)	3001 ($\frac{1}{2}$)	3034(4b?)	3051 (7b) +3067 (4b)			0'38	3169 ($\frac{1}{2}$)			
Cl	1614 (00)	3005 ($\frac{1}{2}$)	3024 (0)	3051 (4) +3067 (10)			0'31	3163 (1)			
SH	—	3005 (0)	3028 (2)	3048 (12) +3056 (10)			0'37	3163 (00)			
Br	1614 (0)	3003 (0)	3022 (1)	3056 (4) +3065 (10)			0'38	3155 (2)			
J	1619 (0)	2999 (0)	—	3048 (4) +3070 (4)			0'40	3137 (1)			
	$f-a$	weitere Kombinationsfrequenzen						$2j$	$i+k$	$2k$	
NH ₂									1656 ($\frac{1}{2}$)		
OH											
F	274 (00?)										
CH ₃	294 (00?)			1301 (00)							
Cl		382 (00)	934 (0)	1121 (2)	1294 (00)	1399 (0)	1563 (1)				
SH				1118 (6?)	—	1396 (00)	1550 (0)				
Br		365 (1b)							1667 (0)		
J		321 (0)							1666 (0)		
	weitere nicht zugeordnete Frequenzen										
NH ₂	268 (00); 1464 (1) ; 1703 ($\frac{1}{4}$); 2928 ($\frac{1}{4}$);										
OH	786 (0) ; 1014 (0?); 1466 (0) ; 3085 ($\frac{1}{2}$?);										
F	1295 ($\frac{1}{2}$); 1301 ($\frac{1}{2}$); 2618 (1) ;										
CH ₃	814 ($\frac{1}{2}$); 977 ($\frac{1}{2}$); 1189(00);										
Cl	1013 (0?); 2545 (0) ; 2562 (0) ; 3132 (0?);										
SH	662(0?); 844 (0) ;										
Br	2293 (0?); 2333 (0) ; 2477 (0?); 2560 (0);										
J	1181 (0?); 1598(00?); 1716 (00); 2236 (0);										

100—600 cm^{-1} . Nach ihnen sind ultrarot aktiv die Linienfolgen $a, b, d(?)$, $f, g, h, i, j, k, l, m+n+o, p^2, q+r, s$. Inaktiv scheinen zu sein c und e . Im Ramaneffekt wird nur h nicht beobachtet.

Einen zeichnerischen Überblick über den vorgeschlagenen spektralen Übergang bietet Fig. 2. Die Bezeichnungen im „monogestörten“ Benzol entsprechen denen der Fig. 1 (jeweilige 2. Zeile daselbst). Unbeobachtbare Linien sind längsgestrichelt eingetragen, depolarisiert zu erwartende oder beobachtete durch Querstrichlierung gekennzeichnet. Die in den Monoderivaten längsstrichliert eingezeichneten Linien h wurden nur in Absorption beobachtet. Das Spektrum für Monodeuterobenzol stammt von LANGSETH-LORD¹⁶. — Die Linienbezeichnung in den Monobenzolen entspricht jener der Kästchen in Tab. 4a, b.

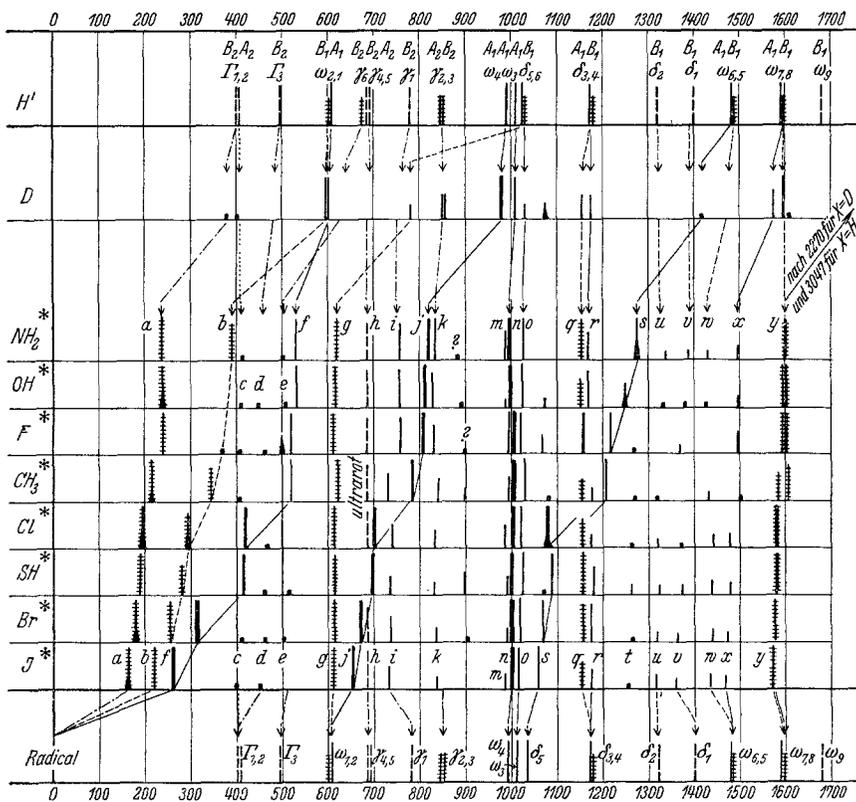


Fig. 2. Der spektrale Übergang Benzol → Monobenzol → Phenyl (Radical). Der Übergang zwischen den zu den Klassen A_1, B_1, A_2, B_2 gehörigen Linien wird durch ausgezogene, strichlierte, punktierte, strichpunktierte Linien durchgeführt.

Dieser spektrale Übergang wird nun im Folgenden näher besprochen; und zwar in 4 Gruppen, die sich auf die 4 Klassen A_1, B_1, A_2, B_2 beziehen.

A_1 . Die totalsymmetrischen Schwingungen. Für $X=H$ sind dies: $\omega_1, \omega_4, \omega_8, \delta_5, \delta_3, \omega_6, \omega_7, \nu_6, \nu_4, \nu_3, \nu_1$. Von diesen muß ein ν , und zwar zur Vermeidung von Überschneidung das frequenz-tiefste, also ν_6 , im Radical in die höchste Kettenschwingung ω_7 übergehen; daher muß ω_7 in die nächst-höchste Frequenz, d. i. ω_6 , dieses nach δ_3 , dieses nach δ_5 usw. und schließlich ω_1 nach Null übergehen.

Die Einschaltung der Monobenzolspektren in diesen Übergang ist nahezu zwangläufig: Die Linien f gehen von ω_1 bis Null, j von ω_4 bis ω_1 , n von ω_8 bis ω_4 , o von δ_5 bis ω_3 , r von δ_3 nach δ_5 , s von ω_6 nach δ_3 , x von ω_7 nach ω_6 , y von ν_6 nach ω_7 , während ν_4, ν_3, ν_1 im hohen Frequenzbereich verbleiben.

Was die Polarisationsverhältnisse anbelangt, so sind die Linien f ($\bar{\rho}=0\cdot47$), j ($\bar{\rho}=0\cdot14$), $n+o$ (Trennung nicht möglich, $\bar{\rho}=0\cdot07$), s ($\rho=0\cdot19$) zweifellos polarisiert. Bei den Linien $q+r$ (ebenfalls nicht getrennt) kann man den mittleren ρ -Wert $\bar{\rho}=0\cdot66$ zwanglos als entstanden durch die Überlagerung einer polarisierten Linie r über eine depolarisierte q auffassen. Für die sehr schwachen Linien x liegen nur drei ungenaue Angaben vor (WITTEK¹): $X=NH_2$, $\rho=0\cdot66$; $X=OH$, $\rho=0\cdot94$; $X=Br$, $\bar{\rho}=0\cdot50$, auf die nicht viel zu geben ist. Für die Doppellinie y jedoch ergibt sich im Mittel $\bar{\rho}=0\cdot75$, ein Wert, der für die Überlagerung einer polarisierten über eine unpolarisierte unerwartet groß ist.

Es muß nun noch auf einige weitere, zum Teil ungeklärte Anomalien aufmerksam gemacht werden. Es handelt sich einmal um die Linien n , deren Frequenzen (vgl. Tab. 4a) einen unverständlichen Gang aufweisen: Entweder sind die Frequenzwerte für $X=OH$ und NH_2 abnormal nieder, oder jener für $X=F$ abnormal hoch. Fluorbenzol hat auch abnorm hohe $\nu(CH)$ -Frequenzen und ist endlich dadurch ausgezeichnet, daß statt zweier Linien $q=1154$ und $r=1176$ nur eine einzige bei 1157 auftritt. Für die letztgenannte Anomalie läßt sich allerdings eine plausible Erklärung finden, mindestens, wenn man nur die einfachen Substituenten F, Cl, Br, J in Betracht zieht. In Fig. 3 sind die Übergangslinien für die totalsymmetrischen Frequenzen im Frequenzgebiet 700 bis 160 in vergrößertem Maßstab eingetragen. Als Abszisse ist die Charakteristik $\sqrt{f/\mu}$ in cm^{-1} (ent-

nommen den Methylderivaten $H_3C \cdot X$), als Ordinate die Frequenz in cm^{-1} verwendet. Die beobachteten Frequenzwerte sind als Kreise eingezeichnet.

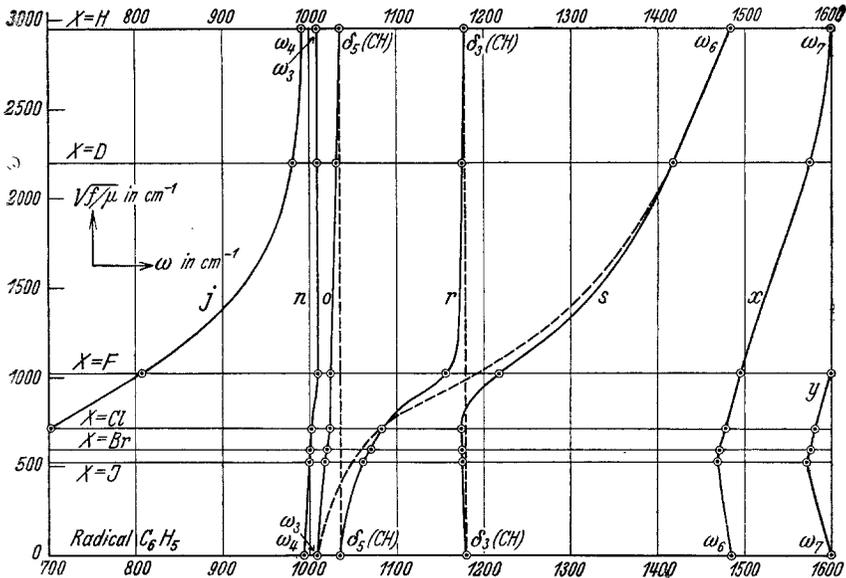


Fig. 3. Frequenzübergang der totalsymmetrischen Schwingungen.

Würden die beiden CH-Deformationschwingungen δ_5 und δ_3 nicht totalsymmetrisch sein, dann müßte der Übergang s von ω_6 in Benzol direkt nach ω_3 im Radical erfolgen und würde dann ungefähr auf der strichlierten gekrümmten Linie vor sich gehen, die die geraden strichlierten Übergangslinien $\delta_3 \rightarrow \delta_3$ und $\delta_5 \rightarrow \delta_5$ überkreuzt. Weil aber die Linien r und o gleichrassig mit s sind, erfolgt keine Überkreuzung sondern Ablösung in der Schwingungsform: Bei Annäherung von s an r tritt Resonanzabstoßung ein, so daß im Fluor-Derivat die s -Frequenz nach höheren, die r -Frequenz nach tieferen Werten verschoben wird und dabei mit der andersrassigen Frequenz $q=1154$ zur Deckung kommt. Ebenso tritt für $X = Cl, Br, J$ schwache Resonanzabstoßung zwischen r und o sowie zwischen o und n auf und bewirkt wahrscheinlich den etwas gestörten Frequenzverlauf der o - und n -Linien. Bei solchen Resonanzstellen verliert die Zuordnung zu einer bestimmten Schwingungsform ihren Sinn. — In Fig. 3 ist auch deutlich die Rückläufigkeit der Linien x und y beim Übergang zum Radical zu erkennen, die vermutlich auf eine konstitutive Beeinflussung des Kerngerüsts durch den Substituenten zurückzuführen ist.

B₁. *Die ebenen antisymmetrischen Schwingungen.* Für X=H sind dies: $\omega_2, \delta_6, \delta_4 (\delta_2), (\delta_1), \omega_5, \omega_3, (\omega_3), \nu_5, \nu_2$; für die geklammerten ist der Frequenzwert unbekannt. Hier muß (vgl. w. o.) beim Übergang zum Radical ω_2 gegen Null gehen und durch den Übergang von δ_6 in die Kettenschwingung ω_2 ersetzt werden, was (vgl. Tab. 4a und Fig. 2) durch die Linienzüge *b* und *g* erfüllt wird. Für die restlichen Frequenzen liegt kein zwingender Grund zu einer wesentlichen Veränderung vor. Man kann daher die Einordnung der Linien *b, g, q, w* und *y* (Überlagerung einer polarisierten und einer depolarisierten Linie) mit ziemlicher Sicherheit vornehmen. Anders ist es bei den zu $(\delta_2), (\delta_1), (\omega_3)$ gehörigen Frequenzen; ihre Zuordnung kann erst versucht werden, bis über alle gesicherten Übergänge verfügt ist.

An auftretenden Anomalien seien in dieser Klasse erwähnt: In der Frequenzfolge *b* ($\bar{\nu}=0.78$) ist die Linie im Fluorderivat unerwartet schwach und fehlt ganz im Phenol. In der Linienfolge *g* ($\bar{\nu}=0.81$) fällt der Frequenzwert für X=CH₃ heraus und ist fast um 10 cm^{-1} zu groß. Auch die Linie *y* weist in Toluol eine um 10 cm^{-1} größere Aufspaltung auf. Das abnormale Verhalten der Linien im Kästchen *q+r* wurde schon unter A₁ besprochen. Für *w* sind die ρ -Werte unbekannt. Die Linien *b, g* und *q* sind auch in Absorption beobachtet worden.

A₂. *Die nicht-ebenen antisymmetrischen Schwingungen,* zu denen für X=H (Γ_2), $(\gamma_5), \gamma_2$ gehören, haben die Ausnahmstellung, daß sie durch die Substitution keine Beeinflussung erleiden und daher beim Übergang zum Radical konstant bleiben sollten. Denn es gibt keine Beanspruchung der CX-Bindung, die zu beiden Symmetrie-Ebenen des Monobenzols antisymmetrisch ist. Hält man also die Lage von $(\Gamma_2)=406$ in C₆H₆ für einigermaßen gesichert, dann wird man die in den 8 Monoderivaten insgesamt auf 16 Aufnahmen beobachtete, allerdings sehr schwache Linienfolge *c* ~ 408, die in Absorption fehlt, mit Γ_2 identifizieren. Auch die Zuordnung von $\gamma_{2,3}$ zur Linienfolge *k* ~ 834 dürfte keinem Zweifel begegnen, wengleich der Frequenzwert gegenüber $\gamma_{2,3}=850$ etwas erniedrigt ist. Das Auftreten von 834 in Absorption bildet kein Hindernis, wenn es sich um eine Überlagerung der Klassen A₂ und B₂ handelt, von denen nur die erste ultrarot-inaktiv ist. Die Zuordnung von $(\gamma_{4,5})$ muß dagegen vorläufig zurückgestellt werden.

B₂. *Die nicht-ebenen symmetrischen Schwingungen* sind für X=H: $(\Gamma_1), (\Gamma_3), \gamma_6, (\gamma_4), (\gamma_1), \gamma_3$. Beim Übergang zum Radical

muß ein Γ verschwinden und dafür eine $\gamma(\text{CH})$ - in eine Kern- Γ -Schwingung sich verwandeln. Für die übrigen Frequenzen besteht kein Grund zu einer merklichen Frequenzverschiebung gegenüber Benzol. Wird wieder als tiefste Γ -Schwingung in Benzol $\Gamma_{1,2} = 406$ als richtig unterstellt, dann ist zunächst die Zuordnung der Linienfolge a ($\bar{\nu} = 0.75$) zur nach Null gehenden Kernschwingung gegeben. In der Nähe von $\Gamma = 406$ muß die Γ_3 -Frequenz gesucht werden, die im Radical diese Stelle besetzen muß. Nun wurden im Nachbarintervall die schwachen und in manchen Derivaten fehlenden Linienfolgen $d \sim 458$ und $e \sim 507$ gefunden; erstere wurde insgesamt auf 14, letztere auf 12 Platten gemessen. In $\text{X} = \text{F}$ und $\text{X} = \text{CH}_3$ wird 458 von einer f -erregten Linie verdeckt, während bei 507 unmittelbare Nachbarschaft von $g - 613$ die Agnoszierung als selbständige Linie erschwert. Die Realität beider Linien vorausgesetzt, muß es die Linienfolge d sein, die im Radical nach 406 rückt, und die Linienfolge e muß in Γ_3 übergehen. Daraus folgt, daß Γ_3 in C_6H_6 nicht größer sein kann als 507 und nicht kleiner als 458. Darin liegt die Rechtfertigung dafür, daß wir das unbeobachtbare Γ_3 in Benzol bei etwa 500 cm^{-1} ansetzen.

Soferne $\gamma_6 = 671$ die tiefste $\gamma(\text{CH})$ Schwingung ist, muß sie es sein, die über die Linienfolge $e \sim 507$, in das $\Gamma_3 \sim 500$ des Radicals übergeht. Über $\gamma_3 \sim 834$ wurde schon in Abschnitt A₂ verfügt.

Die restlichen unbeobachtbaren Benzolfrequenzen.

Nun sind im Frequenzbereich unter 900, wo die Frequenzen (γ_4) und (γ_1) zu suchen sein dürften, noch drei frequenzkonstante Linienfolgen vorhanden, nämlich h , i und l , die noch keine Zuordnung erfahren haben. Die Gruppe $l \sim 896$, die, wenn von Hge erregt, fast zusammenfällt mit Hgg-1000, ist bezüglich ihrer Realität nur für $\text{X} = \text{OH}$, SH und CH_3 gesichert, und könnte in diesen Fällen irgendwie mit der Nicht-Einheitlichkeit des Substituenten zusammenhängen, während an der Realität der Linienfolgen h und i nicht zu zweifeln ist. Wir möchten die letzteren daher $\gamma_{4,5}$ und γ_1 zuordnen; sie würden den auch in Benzol beobachteten Linien 690 und 781 entsprechen.

Es verbleiben dann als noch nicht zugeordnet die Liniengruppen $m \sim 990$, $p \sim 1070$, $t \sim 1266$, $u \sim 1326$, $v \sim 1373$, $x \sim 1619$. Da der Kombinationston $g+n \sim 1618$ sowohl dem Mittelwert als dem Gang der Einzelwerte nach mit $z \sim 1619$ fast überein-

stimmt, halten wir die Deutung $z=g+n$ für hinreichend gesichert. Da ferner nahezu an den gleichen Stellen wie in Benzol selbst (dort bei 1320 und 1403) die in fast allen Monoderivaten gesicherten Linienfolgen u und v auftreten, halten wir dieses Zusammentreffen für mehr als zufällig und ordnen u und 1320 bzw. v und 1403 den in Benzol unbeobachtbaren Frequenzen δ_2 bzw. δ_1 zu.

Damit ist über alle für ein Benzolmonoderivat im Frequenzgebiet unter 1800 cm^{-1} zu erwartenden 25 Schwingungen verfügt bis auf die Kernschwingung ω_9 , die der Rechnung nach höher als 1600 cm^{-1} liegen sollte. Wenn diese Linie nicht zufällig mit $\omega_{7,*}$ zusammenfallen sollte, ist es etwas beunruhigend, daß weder in den Mono- noch in sonstigen Derivaten, in denen ω_9 aktiv sein sollte, irgend eine Andeutung für ihr regelmäßiges Auftreten gefunden wird; vereinzelt vorkommende Frequenzen, wie hier 1703 in Anilin und 1716 in Jod, die man bei einigem guten Willen wohl als Kombinationstöne wird erklären können, auf ω_9 zurückzuführen, erscheint uns nicht angebracht.

Gegenüber dieser einen bisher unbeobachteten Schwingung ω_9 sind aber dafür eine größere Anzahl von Linien in den Monobenzolen zu viel beobachtet worden. Sie sind teils als mehr oder weniger gut definierte Linienfolgen in den Kästchen l, m, p, t , teils in den beiden unteren Feldern der Tabelle 4b zusammengestellt. Ein Teil von ihnen kann als Kombinationsfrequenzen erklärt werden, ein anderer Teil ist vielleicht nicht reell und ein dritter Teil mag seine Erklärung in der Nichteinheitlichkeit der Substituenten $\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{SH}$ finden. Immerhin bleiben die recht gesicherten Linienfolgen $m \sim 990$, $p \sim 1075$, und $t \sim 1266$; das Fehlen einer Erklärung für ihr Auftreten ist reichlich unbefriedigend.

Zwar könnte man sich für $p=1072, 1068, 1085$ in $\text{X}=\text{OH}$, F , CH_3 mit der Deutung als Differenzton $x-f=1068, 1081, 1079$ behelfen, aber erstens geht dies nicht mehr für $\text{X}=\text{SH}$ und zweitens sprechen die Intensitäten dagegen. Auch die Linienfolge $m \sim 990$ läßt sich nicht so wie in Benzol selbst als Kombinationston $y-g$ bzw. als Isotopenfrequenz auffassen; im ersteren Falle müßte der Frequenzwert von 988 für $\text{X}=\text{F}$ bis 958 für $\text{X}=\text{J}$ abnehmen, was nicht zutrifft; im zweiten Falle müßte ein Frequenzabstand $n-m$ erwartet werden, der wohl kleiner als in Benzol (zirka $6-7\text{ cm}^{-1}$) sein sollte, während er in Wirklichkeit im Mittel 11 cm^{-1} beträgt. Denkbar wäre

wenn auch nicht recht wahrscheinlich, ein Resonanzeffekt zwischen $2e$ und n .

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und der eine von uns (H. W.) für ein Forschungsstipendium zu danken.

Anhang.

1. *Benzol*. Aufnahmen m. F., $t=53$; o. F., $t=39$ Stunden. Zur Mittelbildung herangezogen wurden die Angaben von KRISHNAMURTI³⁹, GRASSMANN-WEILER²⁶, ANANTHAKRISHNAN²⁸, MATSUNO-HAN⁴⁰. Insgesamt $n=97$ Streulinien. Im folgenden gibt der Zahlenindex neben der Erregerlinie an, von wie vielen Beobachtern die Streulinie gemessen wurde.

$\Delta\nu=406$ (1 d?) (e_5); 606 (8 d) ($k_5, i_5, +e_4, g_4, f_4, e_6$); 690 (1?) (k_5, e_5); 781 ($1/2$?) (k_1, e_4); 825 (1?) (k_1, e_4); 850 (5 d) (k_5, g_2, f_5, e_6); 979 (1) (k_4, e_6); 984 (3) (k_3, e_4); 992 (12) ($k_5, i_5, +e_5, g_6, f_6, e_6$); 998 (2) (k_2); 1006 ($1/2$) (k_4, i_1, e_4); 1033 ($1/2$) (k_4, e_4); 1176 (3 d) (k_4, i_5, g_4, f_4, e_5); 1320 (0) (k_3, e_2); 1403 (1) (k_5, e_1); 1444 (0) (k_3, e_3); 1480 (0) (k_4, e_2); 1584 (8) (k_5, f_4, e_6); 1605 (8) (k_5, g_1, f_4, e_6); 1697 (1) (e_1); 2295 (1) (k_3, e_1); 2454 (1) (k_5, e_2); 2546 (1) (k_4, e_2); 2618 (2) (e_1); 2926 ($1/2$) (q_1, k_3, i_3, e_2); 2949 (5) (q_4, p_4, k_5, i_5, e_5); 3017 (8 b) ($q_4, p_4, o_3, k_6, i_5, f_1, e_6$); 3063 (12 b) ($q_4, p_4, k_5, i_5, f_2, e_5$); 3165 (2 d) (p_3, o_3, k_3, e_1); 3186 (4 s) (q_4, p_4, k_3, e_1); 3909 (0?) (q_3, p_1).

Zu bemerken ist dazu: 1. Die Streulinie 22532 findet sich bei uns nur auf der Aufnahme o. F. und sollte daher eigentlich nicht als $e-406$ sondern als $m-3060$ gedeutet werden. WOOD-COLLINS⁴¹ allerdings erhielten die Linie auch bei gefilterter Erregung. 2. Die Linie 781 wurde von k -erregt nur von GRASSMANN-WEILER gefunden; im gefilterten Spektrum wurde sie weder von WOOD⁵ noch von uns gefunden; im ungefilterten Spektrum wird $e-780$ überdeckt von $k-2547$. Somit ist 781 unsicher. 3. Auch die Linie 690 ist unsicher. Von k erregt fällt sie mit $m-1583$ zusammen; im ungefilterten Spektrum wird sie bei Hg-Erregung von $k-2455$ überdeckt. Im gefilterten Spektrum wurde sie von uns nicht gefunden, während WOOD eine Linie 677(1) mißt. 4. GRASSMANN-WEILER geben eine Linie bei 802 an; auch sie muß als ungesichert angesehen werden, da $k-797$ mit $i-608$ und $e-803$ mit $f-860$ (zu erwarten wäre allerdings $f-850$) zusammenfällt. CABANNES-DAURE finden dementsprechend diese Linie als wahrscheinlich depolarisiert. 5. 825 wurde nur von GRASSMANN-WEILER und CABANNES-DAURE ($\rho < 6/7$) gefunden. 6. Der Trabant 997 konnte nur im blauen Spektralteil von der Hauptlinie 992 getrennt werden, ist aber durch andere Beobachtungen (Text) gesichert. 7. Auf einige weitere schwache Linien, die nur von GRASSMANN-WEILER und sonst von keinem Beobachter gefunden wurden, sei nicht näher eingegangen, da sie keinesfalls Grundtöne sein können und daher wenig Interesse bieten.

2. *Anilin*; Aufnahmen nur m. F.; $t=36$. — Zur Mittelbildung herangezogen wurden die Messungen von PAL-SENGUPTA⁴², BONINO-BRÜLL⁴³, DADIEU-

³⁹ P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics 6 (1932) 543.

⁴⁰ K. MATSUNO u. K. HAN, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936) 321.

⁴¹ R. W. WOOD u. G. COLLINS, Phys. Rev. 42 (1932) 386.

⁴² N. N. PAL u. P. N. SEN-GUPTA, Indian J. Physics 5 (1930) 13.

⁴³ G. B. BONINO u. L. BRÜLL, Gazz. chim. Ital. 59 (1929) 668.

KOHLRAUSCH⁴⁴ sowie eigene Neu-Beobachtungen m. F. und o. F. mit der Normal-Apparatur. $n=76$.

$\Delta v=233$ (5) (e_7, e_5); 268 (00?) (e_1); 388 (5) ($+e_4, f_1, e_8, c_5$); 415 (0) (e_1); 504 (00) (e_1); 531 (6) ($k_2, i_1, +e_1, f_2, e_8, c_5$); 619 (6) (k_1, f_2, e_6, c_4); 758 (5) (k_1, i_1, f_5, e_7, c_5); 818 (10 b) (k_2, e_8, c_5); 833 (5) (e_1); 886 (0?) ($k_1, e_2?$); 988 (2) (e_1); 994 (12) (k_4, i_1, g_4, f_5, e_8); 1027 (10) (k_3, i_1, f_1, e_7); 1154 (5) (k_3, g_1, f_2, e_8); 1171 (3) (f_4, e_4); 1277 (5 sb) (k_2, f_1, e_8); 1340 ($1/2 d$) (k_1, e_4); 1389 ($1/2$) (e_4); 1431 ($1/2?$) (e_1); 1464 (1) (k_1, e_6); 1498 (1) (k_1, e_6); 1600 (12) (k_3, f_5, e_8); 1619 (2) (e_2); 1656 ($1/2$) (e_1); 1703 ($1/2$) (e_2); 2928 ($1/2$) (e_3); 3050 (6 b) (k_1, f_3, e_8); 3073 (2?) (k_1, e_1); 3202 ($1/2?$) (k_1, e_3); 3359 (2 sb, dopp.?) (q_2, i_2, e_6).

3. *Phenol*. Durch Zusatz von einigen Tropfen H_2O wurde die Substanz flüssig erhalten. Aufnahme m. F., $t=60$; o. F., $t=39$. — Zur Mittelbildung herangezogen: KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵ (m. F., o. F.), ANANTHAKRISHNAN²⁸ (o. F.), $n=90$.

$\Delta v=240$ (8 b) ($k_3, i_1, +f_2, +e_3, e_5, c_2$); 412 (0) (e_4); 451 (00) (e_1); 507 ($1/2$) (e_5); 532 (5) ($k_3, i_2, +e_3, g_2, f_3, e_5, c_2$); 617 (8) ($k_4, +e_1, f_3, e_5, c_2, +a_1$); 756 (2) (k_3, i_2, e_5, e_2); 786 (0) (k_2, e_1); 812 (8) ($k_3, +e_3, f_3, e_5, c_2$); 829 (3 b) (k_3, e_4); 891 (00) (e_1); 990 ($1/2$) (k_2, e_3); 1001 (10) ($k_3, i_3, +e_1, g_3, f_5, e_5$); 1014 (0?) (k_1, e_1); 1026 (7) (k_3, i_3, f_3, e_5); 1072 (1) (k_3, e_5); 1152 (3) (k_3, f_2, e_3); 1167 (4) (k_3, i_3, f_3, e_3); 1250 (2 b) (k_3, i_1, f_2, e_5); 1332 (00?) (e_1); 1381 (00?) (e_1); 1428 (00) (k_1, e_2); 1466 (0) (k_2, e_1); 1498 ($1/2$) (k_2, e_4); 1595 (6) (k_2, e_5); 1604 (6) (k_3, e_6); 2991 ($1/2?$) (k_1); 3027 (0?) (q_1); 3047 (5 b) (k_3, i_3, e_5); 3063 (8 b) ($q_2, p_3, o_3, k_3, i_3, e_5$); 3085 ($1/2?$) (k_1); 3195 (0) (k_2); 3520 (0 sb) (p_2, k_2).

4. *Toluol*. Aufnahme m. F., $t=55$; o. F., $t=36$. Zur Mittelbildung herangezogen: GANESAN-VENKATESWARAN⁴⁶, KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵, MESNAGE¹⁰, ANANTHAKRISHNAN²⁸. $n=128$.

$\Delta v=216$ (5 b) ($k_1, +f_1, +e_7, e_3, c_3$); 294 (00?) (e_2); 344 ($1/2$) (e_8); 405 (0) (e_5); 521 (6) ($q_1, p_1, k_8, i_2, +e_6, f_8, e_8, c_3$); 623 (4) ($q_1, p_1, k_6, i_3, +e_1, f_2, e_8, c_3$); 730 (1) (k_3, e_8); 786 (9) ($q_1, p_1, k_6, +e_3, g_4, e_8, c_3$); 814 ($1/2$) (k_3, e_5); 843 (1) (k_3, e_7); 897 (1 b) (k_6, e_4); 977 ($1/2$) (k_3, e_4); 993 ($1/2$) (k_3, e_4); 1004 (12) ($k_2, i_5, +e_4, g_2, f_3, e_2$); 1030 (8) ($q_1, p, k_8, i_3, +e_1, g_1, f_4, e_8$); 1085 (0) (k_1, e_2); 1155 (2) (q_1, k_6, i_1, e_8); 1177 (1) (k_3, e_7); 1189 (00) (e_2); 1208 (5) (k_6, i_3, e_8); 1278 (0) (k_2); 1301 (00?) (k_1); 1321 (00) (k_2, e_2); 1379 (4) (q_1, p_1, k_6, i_1, e_8); 1433 ($1/2$) (k_2, e_4); 1445 ($1/2$) (k_3, e_4); 1502 (0) (e_2); 1585 (2) (k_4, f_1, e_6); 1604 (4) (q_1, p_1, k_6, f_2, e_8); 1623 (0?) (e_1); 2870 (2 b) (k_5, e_4); 2920 (5 b) ($q_5, p_5, m_1, k_3, i_5, e_8$); 2979 (3) (q_3, p_5, k_3, e_4); 3001 ($1/2$) (q_1, k_4, e_1); 3034 (4 b) (q_3, o_3, k_5, i_2, e_1); 3051 (7 sb) ($q_2, p_5, a_1, k_5, i_5, e_8$); 3061 (4 b) (q_1, p_1, k_2, e_2); 3169 ($1/2$) (q_2, o_2, k_3).

5. *Thiophenol*. Aufnahme m. F., $t=24$, o. F., $t=6$. Zur Mittelbildung herangezogen: VENKATESWARAN⁴⁷, КАHOУЕВ-РЕИТЗ² sowie zwei eigene Neu-Beobachtungen m. F., o. F. mit der Normalapparatur. $n=86$.

$\Delta v=188$ (6) ($+e_4, e_7, c_4$); 280 (4) ($k_4, i_4, +e_3, f_1, e_7$); 413 (6) (k_4, g_1, f_5, e_7, c_4); 461 (0) (e_3); 516 (0) (k_1, e_4); 615 (5) (k_4, i_3, f_2, e_7, c_4); 662 (0?) (k_1, e_1); 698 (6)

⁴⁴ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 57 (1931) 225; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 139 (1930) 459.

⁴⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 63 (1933) 427; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 637.

⁴⁶ A. GANESAN u. S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 6 (1929) 196.

⁴⁷ S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 5 (1930) 219.

$(k_4, g_1, f_4, e_7, c_2)$; 734 (1) (k_4, e_7) ; 836 ($1/2$) (k_2, e_4) ; 844 (0) (e_2) ; 897 (2) (k_3, e_4) ; 920 (3 sb); (k_4, e_7) ; 991 (2) (k_1, e_2) ; 1000 (15) $(k_4, i_4, +e_2, f_3, e_7)$; 1025 (6) (k_4, i_4, f_3, e_7) ; 1070 (0) (k_2, e_2) ; 1092 (7) (k_4, i_4, e_7) ; 1118 (6) (k_4, i_4, e_7) ; 1154 (5) (k_4, e_7) ; 1180 (3) (k_2, e_7) ; 1263 (1) (e_4) ; 1327 ($1/2$) (k_3, e_5) ; 1376 (1) (k_3, e_6) ; 1396 (00) (k_1, e_1) ; 1440 (1) (k_4, e_6) ; 1481 (1) (e_2) ; 1550 (0) (e_2) ; 1582 (10) (k_4, f_7, e_7) ; 2566 (8b) (k_4, e_5) ; 3005 (0) (k_1) ; 3028 (2) (k_1) ; 3048 (12) u. 3056 (10) $(q_1, k_4, i_4, f_1, e_6)$; 3163 (00?) (p_1, k_1) .

Das Ergebnis stimmt in den Hauptmerkmalen sehr gut mit den Messungen von MÉDARD-DEGUILLON⁴⁸ überein, enthält aber mehr Einzelheiten.

6. *Fluorbenzol*. Aufnahme m. F., $t=52$, o. F., $t=38$. Zur Mittelbildung herangezogen: KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵, MURRAY-ANDREWS⁴⁹, CRAWFORD-NIELSEN⁵⁰ $n=97$.

$\Delta\nu=241$ (12) $(+k_2, k_4, +g_1, +f_2, f_4, e_6, c_3)$; 274 (00?) (e_2) ; 368 (00?) (e_1) ; 407 (00?) (e_2) ; 463 (0?) (e_1) ; 496 (2) (k_1, i_1, e_5) ; 519 (10) $(k_4, i_3, +e_2, g_1, f_4, e_6, c_2)$; 612 (7) (k_4, f_3, e_6, c_2) ; 759 (4) (k_3, i_1, e_1) ; 807 (15) $(k_4, +g_1, +f_1, +e_2, g_4, f_6, e_6, c_2)$; 831 (2) (k_4, e_3) ; 900 (0?) $(k_1, e_2?)$; 997 (8) $(k_1, i_1, g_2, f_1, e_6)$; 1010 (15) $(k_4, i_4, g_4, f_5, e_6)$; 1024 (8) (k_3, e_2) ; 1068 (2) (k_4, e_5) ; 1157 (10) (k_4, i_3, f_5, e_6) ; 1218 (9) (k_4, i_5, g_1, e_6) ; 1267 (0?) (k_1) ; 1295 ($1/2$) (k_2, e_3) ; 1301 ($1/2?$) (k_1) ; 1370 ($1/2$) (k_1, e_2) ; 1496 (2) (k_2, e_2) ; 1595 (6) (k_1, e_6) ; 1603 (6) (k_1, f_6, e_6) ; 1626 (0) (e_2) ; 2618 (1) (k_2) ; 2985 (1b) (q_1, k_1, e_1) ; 3027 (3) (q_1, k_3, i_1, e_1) ; 3072 (12b) $(q_3, p_4, o_3, k_4, i_4, e_6)$; 3084 (6) (q_1, p_1, k_1) ; 3185 (4) (p_1, k_4, e_1) .

7. *Chlorbenzol*. Aufnahme m. F., $t=56$; o. F., $t=36$. Zur Mittelbildung herangezogen: BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN⁵¹, DADIEU-KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁵², MURRAY-ANDREWS⁵³, ANANTHAKRISHNAN²⁸, $n=100$.

$\Delta\nu=196$ (8b) $(k_1, +f_1, +e_3, e_7, +c_3, c_5, +b_2)$; 297 (3b) $(k_3, +e_1, e_7, c_3)$; 382 (00) (e_2) ; 418 (8b) $(f_4, \pm e_7, c_4)$; 467 (0) (e_3) ; 615 (6) $(k_5, i_2, +e_1, g_1, f_3, e_7, c_4)$; 702 (10) $(k_5, i_5, +e_2, f_6, e_7)$; 741 (1b) (k_3, e_7) ; 832 (2) (k_2, e_7) ; 934 (0) (k_3) ; 987 (1) (k_2, e_3) ; 1002 (15) $(k_5, i_5, +e_4, g_7, f_7, e_7)$; 1013 (0?) (k_1, e_1) ; 1024 (12) $(k_5, i_5, +e_3, g_3, f_6, e_1)$; 1083 (7b) (k_5, i_5, e_7) ; 1121 (2) (k_5, e_7) ; 1157 (3) (k_5, e_7) ; 1174 (1b) (k_3, g_1, e_5) ; 1263 (0) (e_3) ; 1294 (00) (k_1, e_1) ; 1322 ($1/2$) (k_3, e_4) ; 1372 (0) (k_3, e_4) ; 1399 (0) (e_3) ; 1443 (1) (k_3, e_5) ; 1479 (1) (e_1) ; 1563 (1) (e_4) ; 1583 (7) (k_4, f_6, e_7) ; 1614 (00) (e_2) ; 2545 (0) (k_2) ; 2562 (0) (k_2) ; 3005 ($1/2$) (q_2, k_3, e_5) ; 3024 (0) (q_1, o_3, k_1) ; 3052 (4) (k_4, e_2) ; 3067 (10) $(q_5, p_5, o_4, k_5, i_5, e_7)$; 3132 (0?) (k_2) ; 3163 (1) $(q_1, p_3, o_3, k_5, e_2)$.

8. *Brombenzol*: Aufnahme m. F., $t=53$; o. F., $t=38$. Zur Mittelbildung herangezogen: MURRAY-ANDREWS⁵³, KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵. $n=101$.

$\Delta\nu=181$ (10b) $(+g_1, +e_3, e_5, c_2)$; 254 (4) $(k_2, i_1, +f_1, +e_2, e_5, +e_1, c_2)$; 315 (12) $(k_2, i_3, +f_3, +e_5, g_3, e_5, c_2)$; 365 (1b) (e_3) ; 409 (00) (e_2) ; 460 (00) (e_2) ;

⁴⁸ L. MÉDARD u. F. DEGUILLON. C. R. Acad. Sci. Paris **203** (1936) 1518.

⁴⁹ J. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics **2** (1934) 119 u. 890.

⁵⁰ F. W. CRAWFORD u. I. R. NIELSEN, J. chem. Physics **2** (1934) 567.

⁵¹ S. BHAGAVANTAM u. S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London A **127** (1930) 360.

⁵² A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1932) 409; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa) **141** (1932) 477.

⁵³ I. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics **1** (1933) 406.

502 (00?) (e_1); 614 (6) ($k_3, i_2, +f_1, +e_1, f_1, e_5, c_1$); 673 (8) (k_3, i_3, e_5, c_1); 737 (1) (k_2, e_3, c_1); 832 ($1/2$) (k_2, e_4); 906 ($1/2$) ($k_2, e_4?$); 990 (2) (k_1, e_1); 1001 (15) ($k_3, i_3, +e_1, g_4, f_4, e_4$); 1020 (10) ($k_3, i_3, g_2, f_5, e_4, c_1$); 1071 (8) (k_3, i_3, e_4, c_1); 1158 (4) (k_3, i_1, f_3, e_4); 1176 (3) (k_2, f_1, e_4); 1263 (0) (k_3, e_2); 1319 ($1/2$) (k_1, e_3); 1365 ($1/2$) (k_1, e_2); 1441 (1) (k_1, e_3); 1472 ($1/2$) (k_1, e_1); 1577 (10) (k_3, f_4, e_5); 1614 (0) (e_1); 1667 (0) (e_1); 2293 (0?) (e_1); 2333 (0) (e_1); 2477 (0?) (k_1); 2560 (0) (k_3); 3003 (0) (k_2, e_1); 3022 (1) (q_1, k_1); 3056 (4) (k_1, i_2, e_3); 3065 (10) (q_1, p_3, k_3, i_3, e_1); 3155 (2) (q_3, p_3, k_3, i_1, e_1).

9. *Jodbenzol*. Aufnahme m. F., $t=54$; zur Mittelbildung herangezogen: DADIEU-KOHLRAUSCH⁵⁴, MURRAY-ANDREWS⁵². $n=84$.

$\Delta v=166$ (5 *b*) ($+e_4, e_5, c_2$); 220 (2 *b*) ($+e_1, e_3, c_1$); 266 (10) ($k_2, i_2, +g_1, +f_3, +e_4, f_1, e_4, c_2$); 321 (0) (e_2); 398 (0) (e_2); 450 (00) (e_1); 613 (3) ($k_1, i_1, +e_2, g_1, f_3, e_4, c_2$); 654 (6) ($k_1, i_1, +e_2, f_1, e_4, c_2$); 731 (1) (e_2); 838 (1 *b*) (e_3); 988 (1) (e_1); 999 (12) ($k_1, i_2, g_3, f_3, e_4, c_1$); 1017 (8) ($k_1, i_1, +e_2, g_2, f_2, e_3, c_1$); 1060 (2) (k_1, e_3); 1156 (3) (k_1, e_5, c_1); 1175 (2) (k_2, e_2); 1181 (0?) (e_1); 1255 (0) (k_1, e_2); 1318 (1) (e_2); 1361 ($1/2$) (k_1, e_3); 1436 (1) (e_2); 1469 (1) (k_1, e_3); 1571 (5) (k_2, f_3, e_3, c_1); 1598 (00?) (e_1); 1619 (0) (e_4); 1666 (0) (e_2); 1716 (00?) (e_1); 2236 (0?) (e_1); 2999 (0) (k_1, e_3); 3048 (4) (k_2, i_1, e_2); 3070 (4) (e_2); 3137 (1) (k_1).

⁵⁴ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **139** (1930) 71.