

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 140: Benzolderivate XVII. (Polarisationsverhältnisse in Meta-Derivaten)

Von

E. HERZ

140. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 7. 11. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 11. 1942)

In Fortsetzung der systematischen Untersuchung von Benzolderivaten¹ wurden hier geeignete und leicht zugängliche Vertreter der 1, 3-substituierten Benzole $m\text{-X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Y}$ mit „einfachen“ Substituenten X und Y einerseits mit großer Dispersion spektroskopiert, was das Aufzeigen bisher unbekannter Einzelheiten ermöglichte, andererseits auf ihre Polarisationsverhältnisse untersucht, wodurch eine für die Deutung der Schwingungs-Spektren unerläßliche Grundlage bereitgestellt wurde (vergl. die analogen ρ -Messungen von WITTEK² an mono-, und von PAULSEN³ an para-disubstituierten Benzolen). Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt.

Was den Vergleich mit den bisher vorliegenden Beobachtungen anbelangt, so sind in Bezug auf die Frequenz-Verteilung die nötigen Hinweise im Anhang gegeben. In Bezug auf die ρ -Werte liegt nur ein einziger vergleichbarer Fall, der des *m*-Xylols, vor: In Tabelle 1 sind die Messungsergebnisse, die an diesem Stoff von SIMONS⁴ (Si), CZAPSKA⁵ (Cza) und mir (He) erhalten wurden, einander gegenübergestellt; außerdem sind die Angaben HANLES⁶ (Ha) über die Zirkularpolarisation angeführt, doch ist dabei zu beachten, daß der Befund „r“ (richtig polarisiert) zwar eindeutig auf eine polarisierte Linie verweist, der Befund „v“ (verkehrt) aber noch nicht eindeutig Depolarisation der

¹ Die letzte Mitteilung dieser Reihe: Benzolderivate XVI, K. W. F. KOHLRAUSCH u. H. WITTEK, *Mh. Chem.* **74** (1941) 1; *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **150** (1941) 75.

² H. WITTEK, *Mh. Chem.* **73** (1941) 231; *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **150** (1941) 1.

³ O. PAULSEN, *Mh. Chem.* **72** (1939) 244; *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **147** (1939) 244.

⁴ L. SIMONS, *Soc. Sci. Fenn., Comm. Phys. Math.* VI (1932) Nr. 13.

⁵ W. CZAPSKA-NARKIEWICZ, *Z. Physik* **96** (1935) 177.

⁶ W. HANLE, *Ann. Physik* **15** (1932) 345.

Linie bedeutet. Wie man der Tabelle entnimmt, weichen CZAPSKAS ρ -Werte systematisch nach höheren Werten ab, während für die Spalten Si und He die Abweichungen im Hinblick auf die

Tabelle 1. Vergleichstabelle für die ρ -Werte in *m*-Xylol

$\Delta\nu$	Ha	Si	Cza	He	$\Delta\nu$	Ha	Si	Cza	He
201 (4b)	} <i>v</i>	0'89	—	dp?	1249 (5)	<i>r</i>	—	0'41	0'10
226 (6b)				[0'66]	1375 (6)	<i>v</i> ?	0'37	0'69	0'41
277 (3)	<i>v</i>	0'90	—	[0'61]	1449 (1/2)	<i>r</i> ?	0'91	—	0'79
515 (4)	} <i>r</i>	0'25	—	dp	1591 (3)	} <i>v</i>	0'85	0'90	0'73
536 (8)				0'33	1610 (5)				
731 (12)	<i>r</i>	0'08	0'26	0'09	2861 (4b)	<i>r</i>	0'06	—	p
999 (14)	<i>r</i>	0'05	0'18	0'06	2918 (4b)	<i>r</i>	0'27	0'54	0'19
1034 (2)	<i>r</i>	—	—	0'24	3049 (8b)	<i>r</i>	0'34	—	0'46

Schwierigkeit der Messung als eben noch erträglich bezeichnet werden können. Leider treffen die Messungen keine eindeutige Entscheidung über den Polarisationszustand der für die Deutung der Spektren wichtigen Linie 277. Die eigenen Beobachtungen sind im tiefen Frequenzbereich durch die Nähe der Erregerlinie (Hge-Untergrund) gestört, weshalb die ρ -Werte eckig geklammert wurden.

Eine andere Kontrolle über die Verlässlichkeit der heikeln ρ -Messung erhält man durch den Vergleich solcher Linien, von denen man annehmen kann, daß ihr Polarisationszustand von Art und Stellung des Substituenten unabhängig sein sollte. Dies wird vor allem für innere Schwingungen von Substituenten, also z. B. für jene der CH_3 -Gruppe in den Methyl-substituierten Benzolen zu erwarten sein; man erhält für die verhältnismäßig gut meßbaren — die Linie $\delta(\text{CH}_3) \sim 1450$ ist für solche Zwecke zu wenig intensiv — Linien $\delta(\text{CH}_3) \sim 1380$ und $\nu(\text{CH}_3) \sim 2920$ der para-(PAULSEN³) und meta-substituierten Toluole die in Tabelle 2 zusammengestellten Frequenz- und ρ -Werte. Bezüglich der ersteren muß aber bemerkt werden, daß für para-Derivate noch keine Beobachtungen mit großer Dispersion und exakterer Frequenzbestimmung vorliegen. Trotzdem zeigt Tabelle 2 hinreichende Übereinstimmung in den $\Delta\nu$ -Werten, während die ρ -Werte für $\delta(\text{CH}_3)$ bei meta- und para-Substitution anscheinend systematisch verschieden sind. Inwieweit dieser Unterschied aber reell ist, läßt sich schwer entscheiden; denn den Mittelwerten

$\bar{\rho}=0.47$ bei para- und $\bar{\rho}=0.62$ bei meta-Substitution steht z. B. der an Toluol selbst gemessene ρ -Wert gegenüber, der von SIMONS⁴ zu $\rho=0.42$, von WITTEK² zu $\rho=0.55$ angegeben wird, also ähnliche Wert-Unterschiede an ein- und derselben Substanz zeigt.

Tabelle 2. $\Delta\nu$ - und ρ -Werte für $\delta(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_3)$ in $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$.

X	$\delta(\text{CH}_3) \sim 1380$		$\nu(\text{CH}_3) \sim 2920$	
	para	meta	para	meta
NH ₂	1379 (4) 0.62	1374 (1) —	2921 (1) 0.32	2921 (00) —
OH	1381 (4) 0.49	1378 (4) 0.62	2922 (2) p	2922 (7b) p
OCH ₃	1376 (3) 0.56	1376 (5) 0.68	2725 (3) 0.18	2919 (6b) 0.30
F	1383 (2) 0.45	1379 (3) 0.76	2926 (1) p	2925 (6b) p
CH ₃	1379 (5) 0.45	1375 (6) 0.41	2917 (3) 0.18	2918 (8b) 0.19
Cl	1379 (2) 0.45	1380 (2) 0.66	2927 (1) 0.23	2922 (7b) 0.24
Br	1380 (2) 0.39	1378 (4) 0.59	2927 (1) 0.16	2919 (1b) p
J	1378 (2) 0.37	1375 (2) (0.78)	2919 (1) 0.21	2918 (0) (0.47)
Mittel	1379 0.47	1377 0.62	2923 0.21	2921 0.24

Den besten Überblick über das Gewicht der auf das gewonnene Zahlenmaterial sich stützenden Aussagen vermittelt wohl eine Zusammenstellung nach Art von Tabelle 3. In dieser sind in den Kästchen Nr. 1 bis Nr. 21 die zu analogen Schwingungsformen gehörigen Linien der in Metastellung kernsubstituierten Toluole mit ihren $\Delta\nu$, J - und ρ -Werten ($J=i_\sigma+i_\pi$; $\rho=i_\sigma/i_\pi$) eingetragen. Über die dabei als bekannt und gesichert vorausgesetzte Zuordnung zu den Schwingungsformen vergleiche man den Bericht von KOHLRAUSCH⁷ oder die eingehende Diskussion der einschlägigen Verhältnisse in der nachfolgenden Mitteilung XVIII. — Zu bemerken ist, daß für $\text{X}=\text{NH}_2$ keine ρ -Bestimmung vorliegt; das +-Zeichen zwischen zwei Linien bedeutet, daß ρ und J nur für beide Linien gemeinsam ermittelt werden konnte; die neben der Kästchen-Nummer angeführten Buchstaben a' , a'' , c' , c'' , e und d schließen sich der von KOHLRAUSCH⁷ verwendeten Bezeichnungsweise für gewisse typische Linienfolgen an.

Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß die naheliegende Erwartung ähnlicher ρ -Werte für Frequenzen ähnlicher Schwingungsformen im allgemeinen recht gut erfüllt ist. Auch in Bezug auf die durch J gemessene Intensitäts-Verteilung innerhalb der einzelnen Spektren besteht hinreichende Übereinstimmung; bei nicht

⁷ K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. 37 (1936) 58.

Tabelle 3. $\Delta\nu, J = i_\sigma + i_\pi, \rho = i_\sigma/i_\pi$ für *meta*-X·C₆H₄·CH₃.

X	1 a'		2 a''		3		4 c''	
NH ₂	233 (3)	— —	214 (2)	— —	293 (2)	— —	514 (2)	— —
OH	243 (8b)	44 1'03	215 (7 b)	39 0'93	303 (2b)	— dp [?]	518 (8)	33 0'45 +
OCH ₃	220 (3sb)	28 0'86+	220 (3sb)	28 0'86	338 (2b)	21 0'70?	510 (3)	20 0'45 +
F	243 (6b)	67 0'79	212 (3b)	39 0'88	296 (1)	— p [?]	514 (5)	40 0'54 +
CH ₃	201 (4b)	— dp [?]	226 (6b)	90 0'66	277 (3)	29 0'61	515 (4)	20 dp
Cl	186 (6b)	93 0'69	221 (5b)	102 0'78+	237 (5b)	102 0'78	522 (6)	41 0'42
Br	171 (8b)	104 0'81	221 (6b)	75 dp +	197 (7)	75 dp	520 (6)	37 0'39
J	156 (6b)		216 (2sb)		173 (6b)		520 (3)	
	5 c'		6		7 d		8	9
NH ₂	538 (2)	— —	558 (0)	— —	731 (5)	— —	772 (1/2)	852 (0)
OH	+ 540 (7)	33 0'45	564 (3)	— dp [?]	734 (12)	58 0'20	780 (1)	854 (1/2)
OCH ₃	+ 522 (3)	20 0'45	564 (0)	— dp [?]	720+728	31 0'26	780 (1/2)	verdeckt
F	+ 528 (7)	40 0'54	554 (3)	— dp [?]	728 (10)	55 0'23	776 (0)	843 (00?)
CH ₃	536 (8)	40 0'33+	536		724 (12)	93 0'09	768 (1)	—
Cl	418 (6)	52 0'29	386 (1)	— p [?]	684 (8)	55 0'19	772 (00)	856 (2s)
Br	307 (14)	122 0'32	379 (1)	— dp [?]	666 (7)	48 0'19	772 (1)	834 (4)
J	259 (12)		373 (00)		655 (6)		768 (00)	819 (1/2)
	10		11		12		13	
NH ₂	991 (8)	— —	1072 (00)	— —	1165 (1/2)	— —		
OH	1000 (15)	93 0'13	1086 (4b)	13 0'42	1161 (2b)	15 0'81	1267 (4)	28 0'26 +
OCH ₃	996 (15)	51 0'16	1090 (1)	9 0'52	1175+1192	16 0'46	1259 (3)	19 0'36
F	1003 (12)	61 0'12	1078 (3b)	— p	1160 (1/2)	— dp [?]	1264 (5)	23 0'31 +
CH ₃	999 (14)	124 0'06	1094 (1)	7 0'68	1168 (1)	11 0'93	1264 (3)	34 0'10 +
Cl	999 (12)	116 0'08	1079 (3)	25 0'19	1164 (2)	11 0'81	1268 (0)	— —
Br	997 (16)	149 0'08	1071 (5)	11 0'20	1165 (2)	11 0'84	1267 (1/2)	— —
J	990+1009		1062 (3)		1165 (2)		1259 (1/2)	
	14 e		15, δ(CH ₃)		16	17, δ(CH ₃)	18	
NH ₂	1291 (3)	— —	1374 (1)	— —	—	—	—	—
OH	+1281 (5)	28 0'26	1378 (4)	16 0'62	1435 (1/2)	—	1474 (1/2)	
OCH ₃	1288 (4)	19 0'36	1376 (5)	18 0'68	—	1455 (2)	—	
F	+1250 (4)	23 0'31	1379 (3)	16 0'76	1435 (00)	—	—	
CH ₃	+1249 (5)	34 0'10	1375 (6)	39 0'41	1428 (0)	1449 (1/2)	1486 (1/2)	
Cl	1216 (4)	28 0'15	1380 (2)	17 0'66	1416 (00)	—	1476 (00)	
Br	1212 (4)	23 0'26	1378 (4)	18 0'59	1409 (00)	1452 (00)	1470 (0)	
J	1209 (2)		1375 (2)		1410 (00)	1446 (00)	—	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

X	19		20, ν (CH ₃)		21, ν (CH)	
NH ₂	1595 (3b) + 1610 (3b)	— —	2921 (00)	— —	3051 (0)	— —
OH	1592 (5b) + 1616 (5b)	21 0'85	2922 (7b)	— p	3047 (3sb)	73 0'67
OCH ₃	1584 (4) + 1600 (4)	28 0'96	2919 (6b)	51 0'30	3070 (3b)	47 0'44
F	1590 (1/2) + 1618 (5)	22 0'89	2925 (6b)	53 p	3060 + 3084	62 0'64
CH ₃	1591 (3) + 1610 (5)	33 0'73	2918 (8b)	82 0'19	3049 (8b)	72 0'46
Cl	1579 (3b) + 1599 (4b)	26 0'82	2922 (7b)	37 0'24	3061 (7b)	57 0'37
Br	1566 (5) + 1600 (5)	50 0'88	2919 (1b)	— p	3062 (1b)	61.0'54
J	1561 (3) + 1591 (3)		2918 (0)		3060 (0b)	

getrennt gemessenen Doubletten könnte man *J* noch im Verhältnis der subjektiv geschätzten Intensitäten — in Klammern neben der Frequenz angegeben — auf die beiden Linien aufteilen, doch wurde diese Korrektur, da sie wegen der Art der *J*-Bestimmung (Intensitäts-Spitze der in diesem Fall verbreiterten Linie) nicht einwandfrei wäre, unterlassen.

Endlich sei noch an Hand des nun verbesserten Zahlenmaterials die Gültigkeit einer von KOHLRAUSCH⁷ aufgestellten Regel, betreffend Frequenzbeziehungen zwischen gewissen Linien in den Spektren der Monoderivate C₆H₅·X und jenen der *m*-Derivate Y·C₆H₄·X dargetan. Darnach finden sich die in C₆H₅·X bzw. C₆H₅·Y auftretenden Linien *a* und *c* in *m*-Y·C₆H₄·X als Linienpaare *a'*, *a''* und *c'*, *c''* mehr oder weniger unverändert wieder. In Tabelle 4 sind den Frequenzen *a* und *c* der Mono-

Tabelle 4. Frequenzbeziehungen zwischen H·C₆H₄·X und H₃C·C₆H₄·X.

X	Y = H	Y = CH ₃		Y = H	Y = CH ₃	
	<i>a</i>	<i>a'</i>	<i>a''</i>	<i>c</i>	<i>c'</i>	<i>c''</i>
NH ₂	233 (5)	233 (3)	214 (2)	531 (6)	531 (2)	514 (2)
OH	240 (8b)	243 (8b)	215 (7b)	532 (5)	540 (7)	518 (8)
F	241 (12)	243 (6b)	212 (3b)	519 (10)	528 (7)	514 (5)
CH ₃	216 (5b)	226 (6b)	216 (6b)	521 (6)	[536 (8)]	515 (4)
Cl	196 (8b)	186 (6b)	221 (5b)	418 (8)	418 (6)	522 (6)
Br	181 (10b)	171 (8b)	221 (6b)	315 (12)	307 (14)	520 (6)
J	166 (5b)	156 (6b)	216 (2b)	266 (10)	259 (12)	520 (3)

derivate (Y = H) die in den substituierten Toluolen (Y = CH₃) beobachteten Frequenzpaare *a'*, *a''* und *c'*, *c''* gegenübergestellt. Z. B. weist das Spektrum von Chlortoluol (X = Cl, Y = CH₃) die Frequenzen *a'* = 186, *c'* = 418, die in Chlorbenzol (X = Cl),

und die Frequenzen $a'' = 221$, $c'' = 522$, die in Methylbenzol ($X = CH_3$) vorkommen, auf. Wie die nachfolgende Analyse der meta-Spektren zeigt, handelt es sich bei a' und a'' höchstwahrscheinlich um nicht-ebene, bei c' und c'' um ebene Schwingungen, die im unsymmetrisch substituierten m -Derivat $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ untereinander von gleicher Rasse sind; wegen der infolgedessen auftretenden Resonanzeffekte „stoßen sie sich ab“, das heißt, sie liegen im allgemeinen weiter voneinander, als nach strenger Gültigkeit der Regel zu erwarten wäre. Die Abweichung ist um so stärker ausgeprägt, je näher die Frequenzpaare a' , a'' bzw. c' , c'' einander liegen sollten. Für $X = Y = CH_3$ liegt Störung durch zufällige Frequenzgleichheit mit einer dritten Schwingungsform vor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich für die materielle Unterstützung dieser Arbeit meinen Dank aus.

Anhang.

Vor der Spektroskopierung wurden die bearbeiteten Meta-Derivate in der üblichen Weise gereinigt; für diese Vorbehandlung habe ich Herrn Dozent Dr. L. KAHOVEC und Frl. Dr. H. WITTEK zu danken.

Tabelle 5. *m*-Kresol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_G	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				q	J	P 658, $t = 68\frac{1}{2}$		P 659, $t = 93$	
						q	J	q	J
1	215 (7b)	$4\frac{1}{2}b$	$4\frac{1}{2}b$	0'93	39	0'96	38	0'90	40
2	243 (8b)	5b	5b	1'03	44	1'16	43	0'91	45
3	303 (2b)	$\frac{1}{2}d$	$\frac{1}{2}d$	dp?	—	—	—	—	—
5	518 (8)	4	$1\frac{1}{2}$	0'45	33	gestört		0'45	33
6	540 (7)	4	$1\frac{1}{2}$						
7	564 (3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	dp?	—	—	—	—	—
8	734 (12)	10	1	0'20	58	0'26	57	0'14	59
12	1000 (15s)	12	1	0'13	93	0'16	86	0'10	100
13	1086 (4b)	$1\frac{1}{2}$	1	0'42	13	p	—	0'42	13
14	1161 (2b)	1d	1d	0'81	15	dp	—	0'81	15
15	1267 (4)	} $7\frac{1}{2}$	0	0'26	28	p	—	0'26	28
16	1281 (5)								
18	1378 (4)	2	$1\frac{1}{2}$	0'62	16	[0'72]	[24]	0'62	16
19	1435 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
20	1474 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
21	1592 (5b)	} $6\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$	0'85	21	0'87	21*	0'83	21*
22	1616 (5b)								
23	2922 (7sb)	1	$\frac{1}{2}$	p	—	p	—	p	—
24	3047 (3sb)	1	$\frac{1}{2}$	0'67	73	0'67	73	[0'94]	[60]

1. *m-Kresol*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 5.) Aufnahmen mit großer Dispersion: A 163, m. F., $t=68$; A₁167, m. F. C., $t=47$; Ugd. s, Sp. m.; $n=68$.

$\Delta\nu=215$ (7b) (*k, i, ±e*); 243 (8b) (*k, i, ±e*); 303 (2b) (*k, i, e*); 440 (0) (*k, e*); 518 (8) (*k, i, f, ±e*); 540 (7) (*k, f, ±e*); 564 (3) (*k, e*); 734 (12) (*k, i, g, f, ±e*); 780 (1b) (*k, e*); 854 (¹/₂) (*k, e*); 988 (¹/₂) (*k, e*); 1000 (15s) (*k, i, g, f, e*); 1086 (4b) (*k, e*); 1161 (2b) (*k, i, e*); 1267 (4) (*k, e*); 1281 (5) (*k, f, e*); 1326 (00?) (*k, e*); 1378 (4) (*k, e*); 1435 (¹/₂); 1474 (¹/₂) (*k, e*); 1592 (5b) (*k, e*); 1616 (5b) (*k, e*); 2740 (¹/₂) (*k*); 2853 (1?) (*k, e*); 2922 (7sb) (*k, i, e*); 3047 (3sb) (*k, e*).

Gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von KOHLRAUSCH PONGRATZ⁸. Neu ist die Aufspaltung der Linie Nr. 15/16 und das Auftreten der schwachen Linien 440 (0), 988 (¹/₂), 1326 (00), 1474 (¹/₂), 2740 (¹/₂).

2. *m-Fluortoluol* $\text{F} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. (Tabelle 6.) Große Dispersion: A 165, m. F., $t=72$; A 166, o. F., $t=48$; Ugd. im ersten Fall s; im zweiten st., Sp. m.; $n=71$.

$\Delta\nu=212$ (3b) (*k, ±e*); 243 (6b) (*±e*); 296 (1) (*k, e*); 450 (00) (*e*); 514 (5s) (*k, e*); 528 (7s) (*k, i, ±e*); 554 (3) (*e*); 728 (10s) (*k, i, f, ±e*); 746 (¹/₂) (*k, e*); 776 (0) (*k, e*); 843 (00?) (*e*); 992 (¹/₂) (*k, e*); 1003 (12s) (*k, i, g, f, e*); 1037 (1b) (*k, e*); 1078 (3b) (*k, e*); 1141 (¹/₂) (*k, e*); 1160 (¹/₂) (*k, e*); 1250 (4s) (*k, e*); 1264 (5s) (*k, e*); 1379 (3) (*k, e*); 1435 (00) (*e*); 1590 (¹/₂) (*e*); 1618 (5) (*k, g, e*); 2737 (0?) (*k*); 2872 (1) (*k, e*); 2925 (6sb) (*q, p, o, k, i, e*); 2961 (0?) (*k*); 3060 (7b) (*p, o, k, i, e*); 3081 (5b) (*q, p, o, k, e*).

Tabelle 6.

m-Fluortoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 654, $t=80\frac{1}{2}$		P 655, $t=94\frac{1}{2}$	
						e	J	e	J
1	212 (3b)	³ / ₄	³ / ₄	0'88	(39)	(1'03)	(39)	(0'73)	(40)
2	243 (6b)	4 ¹ / ₂	4	0'79	67	0'81	64	0'77	71
3	296 (1)	¹ / ₂	0	—	—	—	—	—	—
5	514 (5s)	5d	2	0'54	40	0'55	40	0'52	41
6	528 (7s)								
7	554 (3)	1	1	dp?	—	—	—	—	—
8	728 (10s)	9	¹ / ₂	0'23	55	0'29	55	0'17	56
12	1003 (12s)	12	1d	0'12	61	0'16	62	0'10	61
14	1078 (3b)	1 ¹ / ₂	¹ / ₂	p	—	p	—	p	—
15	1141 (¹ / ₂)	0d	0d	dp?	—	—	—	—	—
16	1160 (¹ / ₂)								
17	1250 (4s)	5 ¹ / ₂ d	¹ / ₂ d	0'31	23	p	—	0'31	23
18	1264 (5s)								
19	1379 (3)	4	1d	(0'76)	(16)	(0'79)	(15)	(0'72)	(16)
22	1618 (5)	4	4	0'89	22	0'81	23	0'97	22
25	2925 (6sb)	1d	0	p	53	p	53	p	—
27	3060 (7b)	³ / ₂ d	¹ / ₂ d	0'64	62	0'64	62	[0'87]	[52]
28	3081 (5b)								

⁸ K. W. F. KOHLRAUSCH ü. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 63 (1933) 427; S.-B. Akad. Wiss. Wien 142 (1935) 43.

Gute Frequenzübereinstimmung mit den Beobachtungen von KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸. Neu ist: Aufspaltung von Nr. 15/16 und Nr. 17/18; Auftreten der schwachen Linien 746 (1/2), 1037 (1 b), die wahrscheinlich einer Verunreinigung durch das ortho-Derivat [747 (12), 1037 (7)] zuzuschreiben sind, sowie des Trabanten 992 (1/2).

3. *m*-Xylol. H₃C·C₆H₄·CH₃. (Tabelle 7.) Große Dispersion: A 102, m. F., t=56; A 103, o. F., t=42; Ugd. s., Sp. st. — Die Substanz erwies sich als mit o- und p-Derivat verunreinigt. Nach Abzug dieser Linien und nach Zusammenziehung dieser mit den früheren Messungen (Normalapparatur Pl. 1037/1038 und 1159/1161, vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸) ergab sich aus 80 Streulinien das nachfolgende wahrscheinlichste Ramanspektrum:

Tabelle 7.

m-Xylol.

Nr.	Δν	i _π	i _σ	Mittelwerte		Einzelmessungen					
				e	J	P 449, t=48		P 450, t=43		P 600 t=48	
						e	J	e	J	e	J
1	201 (4 b)	3	2	dp	—	—	—	—	—	—	—
2	226 (6 b)	4	3	[0'66]?	[90]	[0'68]	[89]	[0'72]	[80]	[0'57]	[108]
3	277 (3)	1	1/2	[0'61]?	[29]	[0'54]	[25]	[0'63]	[31]	[0'72]	[31]
4	403 (0)	0	00	—	—	—	—	—	—	—	—
5	515 (4)	3 1/2	3	} 0'33	60	0'36	60*	0'34	60*	0'27	60*
6	536 (8)	8	3								
7	724 (12)	8	1	0'09	93	0'09	87	0'09	90	0'09	99
8	768 (1)	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
10	999 (14 s)	10	1	0'06	124	0'06	115	0'06	124	0'04	138
11	1034 (2)	2 1/2	0	0'24	14	0'30	15	0'24	14	0'18	14
12	1094 (1)	2	1/2	0'68	7	0'60	8	0'74	7	0'60	7
13	1168 (1 s)	3/4	1/2	0'93	11	1'00	9	0'89	12	0'89	10
14	1249 (5 s)	} 5	1/2	0'10	34	0'10	32	0'10	34	0'10	36
15	1264 (3 s)										
16	1375 (6)	4 1/3	3	0'41	39	0'39	32	0'39	46	0'45	38
17	1428 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1449 (1/2)	1/2	0	0'79	12	0'76	10	0'66	13	0'45	14
20	1591 (3)	} 3 b	2 1/2 b	0'73	33	0'73	29	0'78	35	0'69	34
21	1610 (5)										
24	2861 (4 b)	1	0	p	43	p	43	—	—	—	—
25	2918 (8 b)	5	0	0'19	82	0'18	69	0'24	88	0'16	89
26	3015 (2 b)	0	—	0'57	64	0'57	64	—	—	—	—
27	3049 (8 sb)	4	1	0'46	72	—	—	0'54	76	0'38	68

Δν = 201 (4 b) (± e); 226 (6 b) (± e, e); 277 (3) (± e); 403 (00) (e, c); 515 (4) (k, i, ± e, c); 536 (8 s) (k, g, f, ± e, c); 724 (12) (k, i, g, f, ± e, c); 768 (1) (k, e); 992 (0) (k, e); 999 (14 s) (k, i, g, f, e); 1034 (2) (k, e); 1094 (1) (k, e); 1168 (1 s) (k, e); 1249 (5 s) (k, i, f, e); 1264 (3 s) (k, e); 1375 (6) (k, i, f, e); 1428 (0) (e); 1449 (1/2 b) (k, e); 1486 (1/2) (k, e); 1591 (3) (k, f, e); 1610 (5) (k, f, e); 2732 (1) (k, e); 2861 (4 b) (k, e); 2918 (8 b) (q, p, o, k, i, e); 3015 (2 b) (k); 3049 (8 s sb) (q, o, k, i, e).

Gute Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen (vgl. KONTRAUSCH-PONGRATZ⁸ sowie COUBEAU⁹); bezgl. der ρ -Werte vgl. den Text.

4. *m*-Chlortoluol. Cl·C₆H₄·CH₃. (Tabelle 8.) Große Dispersion: A 115, m. F., t=48; Ugd. s., Sp. st., A 116, o. F., t=30; Ugd. st.; Sp. st.; n=76.

Tabelle 8.

m-Chlortoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_{π}	i_G	Mittelwerte		Einzelmessungen							
				ρ	J	P 196, t=12		P 197, t=25		P 607, t=36		P 608, t=27	
						ρ	J	ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	186 (6b)	6b	5 ¹ / ₂ b	[0'69]	[93]	[0'73	93]	[0'77	97]	[0'58	88]	[0'67	96]
2	221 (5b)	6b	5 ¹ / ₂ b	[0'78]	[102]	[0'90	97]	[0'83	103]	[0'65	104]	[0'72	104]
3	237 (5b)												
4	386 (1)	1 ¹ / ₂	0	p ?	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	418 (6)	7	2	0'29	52	0'29	57	0'28	54	0'29	48	0'30	47
6	522 (6s)	7	3	0'42	41	0'33	45	0'46	37	0'39	39	0'50	42
7	684 (8s)	9	2	0'19	55	0'17	57	0'20	68	0'17	48	0'21	45
9	856 (2s)	3 ¹ / ₂	00	0'19	13	—	—	0'09	18	0'25	8	0'24	12
10	999 (12s)	16	2	0'08	116	0'08	110	0'09	106	0'06	133	0'08	114
11	1079 (3s)	6	1 ¹ / ₂	0'19	25	0'19	27	0'19	25	0'13	24	0'24	26
12	1164 (2s)	1 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	0'81	11	—	—	—	—	0'79	9	0'83	13
13	1216 (4s)	7	1	0'15	28	0'13	29	0'15	26	0'11	27	0'20	31
15	1380 (2b)	3	1 ¹ / ₂	0'66	17	0'77	18	0'69	16	0'60	14	0'60	18
18	1579 (3b)	5	5	0'82	26	0'85	26*	0'78	26*	0'76	26*	0'90	26*
19	1599 (4b)	5	5										
20	2864 (2)	00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	2922 (7b)	2 ¹ / ₂	—	(0'24)	37	—	—	0'40	39	0'17	41	p	32
23	3061 (7sb)	5	1 ¹ / ₂	0'37	37	—	—	0'36	54	0'43	61	0'33	56

$\Delta\nu=186(6b)(\pm e)$; 221 (5b) (*k, f, \pm e*); 237 (5b) (*k, e*); 386 (1s) (*e*); 411 (1b?) (*e*); 418 (6) (*i, f, \pm e*); 522 (6s) (*k, i, f, \pm e*); 684 (8s) (*k, i, f, \pm e*); 772 (00) (*k, e*); 856 (2s) (*k, e*); 999 (12s) (*k, i, g, f, e*); 1079 (3s) (*k, i, f, e*); 1164 (2s) (*k, f, e*); 1216 (4s) (*k, i, e*); 1268 (0) (*k, e*); 1380 (2b) (*k, e*); 1416 (00) (*e*); 1476 (00) (*e*); 1579 (3b) (*k, e*); 1599 (4b) (*k, e*); 2864 (2) (*k, e*); 2922 (7b) (*k, i, e*); 3031 (?); 3062 (7sb) (*g, p, o, k, e*).

Schwache Linien bei 658, 804, 1046, 1095, 1200, die zu Verunreinigung durch *o* und *p* gehören, wurden weggelassen. — Für die ρ -Messung lagen alte, noch nicht verwertete Beobachtungen von A. W. REITZ vor; sie wurden in die Tabelle 8 aufgenommen (P 196/197) und zur Mittelbildung herangezogen.

Die Linie 411 ist unsicher. Gesichert ist die Aufspaltung von Nr. 2, 3, die bei den früheren Beobachtungen (vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸ wegen kleinerer Dispersion nicht festgestellt werden konnte; im übrigen gute Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

⁹ J. COUBEAU, Z. analyt. Chem. 105 (1936) 161. — In dem von G. DUPONT u. R. DULOC (Bull. Soc. chim. France 3 (1936) 1639) angegebenen Spektrum gehören: 146 zu einem Hg-Trabanten, 439, 484, 625, 670, 945, 1197 zu von Hgg bzw. Hgf erregten, 1154 zu einer wahrscheinlich von Hgk erregten Linie, 829 und 1207 zu Para-Verunreinigung. Im übrigen ist ihr Spektrum brauchbar.

5. *m*-Bromtoluol. $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 9.) Große Dispersion: A 141, m. F., $t=60$; $n=42$.

$\Delta\nu=171$ (8*b*) ($\pm e$); 197 (7) ($\pm e$); 221 (6*b*) ($\pm e$); 269 (00?) (*e*); 307 (14) (*f*, $\pm e$); 379 (1) (*e*); 516 (1) (*e*); 520 (6) (*f*, $\pm e$); 666 (7*s*) (*g*, *f*, $\pm e$); 772 (1) (*e*); 834 (4) (*e*); 864 (00) (*e*); 997 (16*s*) (*g*, *f*, *e*); 1029 (2) (*e*); 1071 (5) (*e*); 1094 (1) (*e*); 1165 (2) (*e*); 1212 (4) (*e*); 1267 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1297 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1378(4) (*f*, *e*); 1409 (0) (*e*); 1452 (00) (*e*); 1470 (0) (*e*); 1566 (5) (*e*); 1600 (5) (*e*); 2865 (00?) (*e*); 2919 (1*b*) (*e*); 3062 (1*sb*) (*e*).

Die schwachen Linien 294 (0), 632 ($\frac{1}{2}$), 791 (2), 1588 (2) wurden als zum p-Derivat gehörig angesehen und weggelassen. Im übrigen gute Übereinstimmung mit KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸, nur daß hier die Linien 269 (00), 516 (1), 864 ($\frac{1}{2}$), 1094 (1), 1267 ($\frac{1}{2}$), 1297 ($\frac{1}{2}$), 1452 (00), 1470 (0) neu gefunden wurden, während 915 (1) nicht bestätigt werden konnte.

Tabelle 9. *m*-Bromtoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	J	P 640, $t=60$		P 641, $t=70$	
						ϱ	J	ϱ	J
1	171 (8 <i>b</i>)	8	$7\frac{1}{2}$	[0'81]	[104]	[0'81	94]	[0'65	114]
2	197 (7)	5.	5	dp	[75]	[dp	75]	—	—
3	221 (6 <i>b</i>)			dp	[75]	[dp	73]	[0'65?	77]
4	269 (00)			0	0	—	—	—	—
5	307 (14)	10	6	0'32	122	0'39	122*	0'26	122*
6	379 (1)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
8	520 (6)	6	2	0'39	37	0'41	40	0'38	33
9	666 (7 <i>s</i>)	8	1	0'19	48	0'23	51	0'16	46
11	834 (4)	4	$\frac{1}{2}$	0'26	13	(0'57)	(12)	0'26	13
13	997 (16 <i>s</i>)	15	3	0'08	149	0'09	124	0'06	173
14	1029 (2)	4	$\frac{1}{2}$	p	—	—	—	—	—
15	1071 (5)	7	$\frac{1}{4}$	0'20	29	0'22	32	0'19	27
16	1094 (1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	—	—	—	—	—	—
17	1165 (2)	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0'84	11	—	—	0'84	11
18	1212 (4)	6	$2\frac{1}{2}$	0'26	23	p	24	0'26	22
20	1297 ($\frac{1}{2}$)	0	0	—	—	—	—	—	—
21	1378 (4)	4	3	0'59	18	0'41	19	0'77	18
25	1566 (5)	4	$3\frac{1}{2}$	0'92	25	0'79	25	1'04	25
26	1600 (5)	4	$3\frac{1}{2}$	0'85	25	0'72	26	0'99	25
28	2919 (1 <i>b</i>)	3	0	p	—	—	—	—	—
29	3062 (1 <i>sb</i>)	5	3	0'54	61	p	—	0'54	61

6. Jodtoluol. $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 10.) Große Dispersion, 12maliger Substanzwechsel: A 175, m. F., $t=69$; Ugd. s., Sp. st.; $n=36$.

$\Delta\nu=156$ (6*b*) ($\pm e$); 173 (6*b*) ($\pm e$); 216 (2*sb*) (*e*); 259 (12*s*) ($\pm e$); 373 (00) (*e*); 411 (00) (*e*); 520 (3*s*) (*f*, *e*); 655 (6*s*) (*f*, *e*); 768 (00) (*e*); 819 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 990 (8) (*g*, *f*, *e*); 1009 (4) (*f*, *e*); 1062 (3) (*e*); 1165 (2) (*e*); 1209 (2) (*e*); 1259 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1310 (00?) (*e*); 1375 (2) (*e*); 1410 (0) (*e*); 1446 (00) (*e*); 1561 (3*d*) (*e*); 1591 (3) (*e*); 2870 (0?) (*e*); 2918 (0) (*e*); 2998 (0) (*e*); 3060 (0*b*) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸: neue Linien: 1310 (00²), 1410 (0), 2998 (0).

Tabelle 10. *m*-Jodtoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_x	i_G	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 669, t=69 ¹ / ₂		P 670, t=63	
						e	J	e	J
1	156 (6b)	6b	5 ¹ / ₂ b	[0'75]	[90]	[0'73	89]	[0'76	91]
2	173 (6b)	6b	5 ¹ / ₂ b	[0'67]	[104]	[0'58	108]	[0'77	100]
3	216 (2b)	3	2 ¹ / ₂	0'80	49	0'78	50	0'81	48
4	259 (12)	7	4 ¹ / ₂	0'33	172	0'31	173	0'35	170
7	520 (3)	1 ¹ / ₂	0	0'47	30	0'41	31	0'54	28
8	655 (6)	4 ¹ / ₂	0	0'24	47	0'24	46	0'24	49
10	819 (1 ¹ / ₂)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
11	990 (8)	8	3 ¹ / ₄	0'17	89	0'14	94	0'19	83
12	1009 (4)	6	0	p	—	—	—	—	—
13	1062 (3)	3	0	0'31	20	0'34	19	0'27	21
14	1165 (2)	1 ¹ / ₂	0	0'80	16	(1'08	17)	(0'52	15)
15	1209 (2)	2	0	0'44	17	0'48	15	0'41	18
17	1310 (00)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
18	1375 (2)	3 ¹ / ₄	0	(0'78)	16	(1'04)	16	(0'52)	16
21	1561 (3)	2	3 ¹ / ₂	0'92	20	0'90	20	0'95	20
22	1591 (3)	2	3 ¹ / ₂	0'91	21	0'87	19	0'96	23
24	2918 (00)	1 ¹ / ₂	0	(0'47)	43	(0'56)	45	(0'38)	42
26	3060 (0b)	3 ¹ / ₂	0	0'55	63	0'54	60	0'57	66

7. *m*-Methoxytoluol. $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. (Tabelle 11.) Große Dispersion: A 164, m. F., t=71; A 174, m. F. C, t=48. Die Substanz war offenbar stark mit para, schwach mit ortho verunreinigt, was eine gewisse Unsicherheit in die Auslegung des Ergebnisses hineinträgt:

$\Delta\nu=220$ (3sb) ($\pm e$); 338 (2b) ($k, \pm e$); 455 (3) ($k, \pm e$); 516 (3) ($k, \pm e$); 522 (3) ($k, \pm e$); 564 (0) (e); 720 (5) (k, i, f, e); 728 (5) (k, e); 780 (1¹/₂) (k, e); 987 (1) (k, e); 996 (15) (k, i, g, f, e); 1090 (1) (k, e); 1155 (1¹/₂) (k, e); 1175 (4) (k, e); 1192 (2) (k, e); 1259 (3) (k, e); 1288 (4b) (k, e); 1376 (5) (k, e); 1404 (0) (k, e); 1455 (2b) (k, e); 1491 (1¹/₂) (e, k); 1584 (4) (k, e); 1600 (4) (k, f, e); 2829 (3) (k, e); 2919 (6b) (k, e); 3007 (3) (k, e); 3070 (3b) (k, e).

Die zusätzlichen Linien: 417 (5s), 640 (3), 818 (5¹/₂), 836 (2), 1210 (2), 1613 (3) wurden als zum p-Derivat [418 (6), 637 (5), 816 (12), 834 (4), 1209 (4), 1612 (6)] die Linien 749 (1¹/₂) und 1041 (0) als zum o-Derivat [743 (10), 1049 (6)] gehörig angesehen; allerdings hat die Methoxy-Gruppe gleichfalls eine schwache Linie bei 1036. Im übrigen recht gute Übereinstimmung mit den Angaben von REITZ-YPSILANTI¹⁰, nur daß 565 (3) hier nur zu 564 (0) gefunden, die Aufspaltung der Linien 520 (5) in 516 (3)+522 (3), 723 (9) in 720 (5)+728 (5), 1191 (1) in 1175 (4?)+1192 (2), 1597 (6b) in 1584 (4)+1600 (4) festgestellt, sowie der Trabant 987 (1) und die schwachen Linien 1404 (0) und 1491 (1¹/₂) neu beobachtet wurden.

¹⁰ A. W. REITZ u. GR. PRINZ YPSILANTI, Mh. Chem. 66 (1935) 299; S.-B. Akad. Wiss. Wien 144 (1935) 43.

Tabelle 11.

m-Methoxytoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ρ	J	P 662, $t=75$		P 663, $t=100$	
						ρ	J	ρ	J
1	220 (3 sb)	4 d	4 d	0'86	28	0'78	25	0'93	30
2	338 (2 b)	3 ¹ / ₂	3 ¹ / ₂	0'70?	21	0'70	22	(0'98)	20
3	455 (3)	4	¹ / ₂	0'56	16	0'56	16	0'57	16
4	516 (3)	} 4	¹ / ₂	0'45	20	0'42	20	0'47	20
5	522 (3)								
6	564 (0)	¹ / ₂	¹ / ₂	dp?	—	—	—	—	—
7	720 (5)	} 7	³ / ₄	0'26	31	p	22	0'26	31
8	728 (5)								
9	780 (¹ / ₂)								
11	996 (15)	1	¹ / ₄	—	—	—	—	—	—
12	1090 (1)	12	2	0'16	51	0'20	45	0'12	57
14	1175 (4)	} 5 ¹ / ₂	2 ¹ / ₃	0'46	16	p	—	0'46	16
15	1192 (2)								
16	1259 (3)	6 ¹ / ₂	¹ / ₂	0'36	19	0'36	19	p	18
17	1288 (4 b)	7 d	¹ / ₂ d	0'36	19	p	—	0'36	19
18	1376 (5)	5 d	4 ¹ / ₂ d	0'68	18	0'71	18	0'65	18
20	1455 (2 b)	4 ¹ / ₂ d	4 d	0'91	18	0'94	18	0'88	19
22	1584 (4)	} 7 d	7 d	0'96	28	1'00	27	0'92	29
23	1600 (4)								
25	2919 (6 b)								
26	3007 (3)	4 ¹ / ₂	0	0'30	51	—	—	0'30	51
27	3070 (3 b)	¹ / ₂	0	—	—	—	—	—	—
		4 d	¹ / ₂ d	0'44	47	p	—	0'44	47

8. *m*-Difluorbenzol. C₆H₄F₂. (Tabelle 12.) Große Dispersion: A 122, m. F. $t=52$; A 123, o. F., $t=36$; Ugd. s., Sp. st.; $n=85$.

$\Delta\nu=232$ (7) (*k, f, ±e*); 248 (9) (*k, f, ±e*); 329 (1) (*k, e*); 511 (5) (*k, i, f, ±e*); 523 (6) (*k, i, f, ±e*); 598 (4) (*k, i, ±e*); 721 (00?) (*e*); 735 (15 s) (*k, i, g, f, ±e*); 772 (¹/₂) (*k, e*); 952 (00?) (*k*); 996 (1 s) (*k, e*); 1007 (15 s) (*k, i, g, f, ±e*); 1067 (4 s) (*k, e*); 1118 (3 d) (*k, i, e*); 1154 (¹/₂) (*k, e*); 1196 (¹/₂?) (*e*); 1254 (1 s) (*k, e*); 1277 (7 d) (*k, i, g, f, e*); 1348 (00) (*k, e*); 1488 (¹/₂) (*k, e*); 1600 (1 d) (*k, e*); 1612 (3 d) (*k, f, e*); 1632 (00?) (*e*); 1642 (00?) (*e*); 2565 (0) (*k*); 2610 (¹/₂) (*k*); 2640 (00) (*k*); 3084 (7 d) (*g, p, o, k, i, e*); 3095 (5 d) (*g, p, o, k, i, e*).

Gegenüber den Beobachtungen von PENDL-RADINGER¹¹ ergibt sich die Aufspaltung von 515 (6 b) in 511 (5)+523 (6) und 3088 (8 b) in 3084 (7 d)+3095 (5 d); ferner der Nachweis der Trabanten 996 (1 s) und 1600 (1 d); endlich die Neubeobachtung einiger schwacher Linien. Da die Kenntnis des o- und p-Spektrums fehlt, ist eine Kontrolle auf Vorhandensein von Verunreinigungen durch diese Isomeren nicht möglich. Linie Nr. 13 in Tabelle 12 ist durch die Überdeckung mit der depolarisierten Linie Hgf-1118 etwas gestört; der ρ -Wert wurde dementsprechend korrigiert.

¹¹ E. PENDL u. G. RADINGER, Mh. Chem. 72 (1939) 378; S.-B. Akad. Wiss. Wien 148 (1939) 76.

Tabelle 12.

m-Methoxytoluol.

Nr.	Δv	i_{π}	i_{σ}	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 616, t=48		P 617, t=48	
						e	J	e	J
1	232 (7b)	6	6	0'76	152	0'78	156	0'75	148
2	248 (9)	7	6 ^{1/2}						
3	329 (1)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
4	511 (5)	6	3 ^{1/2}	0'47	68	0'44	67	0'51	69
5	523 (6)								
6	598 (4)								
8	735 (15s)	12	2	0'10	106	0'09	106*	0'11	106*
9	772 (1/2)	1/2	1/2	dp?	—	—	—	—	—
12	1007 (15s)	17	3	0'06	155	0'06	157	0'05	153
13	1067 (4s)	3 ^{1/2}	3	0'62	23	0'58	23	0'67	24
14	1118 (3d)	3 ^{1/2}	3 ^{1/2}	0'91	23	0'87	22	0'95	24
17	1254 (1s)	1/2	—	—	—	—	—	—	—
18	1277 (7d)	8	1/2	0'11	45	0'09	45	0'14	44
20	1488 (1/2)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
21	1600 (1)	4 ^{1/2}	4 ^{1/2}	0'80	25	0'70	24	0'90	26
22	1612 (3d)								
28	3084 (7d)								
29	3095 (5d)	4 ^{1/2}	1/2	0'38	68	0'39	65	0'36	71

Tabelle 13.

m-Dichlorbenzol.

Nr.	Δv	i_{π}	i_{σ}	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 651, t=48		P 625, t=70	
						e	J	e	J
1	176 (5b)	3d	2 ^{1/2} d	dp?	—	—	—	—	—
2	198 (8)	6	5	dp	[109]	[0'70	115]	[0'82	104]
3	212 (6b)								
4	364 (2)								
5	397 (8d)	7	1	0'22	59	0'20	62	0'24	57
6	429 (4)	1d	1	dp?	—	—	—	—	—
8	663 (8s)	5	3/4	0'31	34	0'24	31	0'38	37
9	702 (00)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
12	997 (15s)	10	2 ^{1/2}	0'11	93	0'12	93*	0'10	93*
13	1062 (2)	4d	1/2d	0'29	23	0'37	24	0'21	22
14	1070 (3)								
16	1123 (7)								
21	1575 (6)	4	1/2	0'19	42	0'20	43	0'18	41
22	3075 (6)	1	0	0'62	53	p	—	0'62	53
23	3152 (1b)	1/4	0	—	—	—	—	—	—

9. *m*-Dichlorbenzol. $C_6H_4Cl_2$. (Tabelle 13.) Große Dispersion: A 161, m. F., $t=66$; A 162, m. F. C, $t=40$; Ugd. s., Sp. st.; $n=64$.

$\Delta\nu=176$ (5 b) ($\pm e$); 198 (8) (e); 212 (6 b) (k, $\pm e$); 364 (2) ($\pm e$); 397 (8 d) (k, i, g, f, $\pm e$); 429 (4) (k, i, $\pm e$); 532 ($1/2$) (k, e); 663 (8 s) (k, i, g, f, $\pm e$); 702 (00) (e); 776 ($1/2$) (k, e); 985 (1) (k, e); 997 ($1/2$) (k, i, g, f, e); 1062 (2) (k, e); 1070 (3) (k, e); 1108 (2) (k, e); 1123 (7) (k, i, g, e); 1160 ($1/2$) (k, e); 1256 ($1/2$) (k, e); 1343 (0?) (e); 1411 (0) (k, e); 1575 (6) (k, f, e); 3072 (7 sb) (k, i, e); 3152 (1 b) (k).

Eine zusätzliche schwache Linie 746 (00) wurde als zum *p*-Derivat [750 (8)] gehörig angesehen. Gegenüber früheren Beobachtungen, mit denen sonst zahlenmäßig gute Übereinstimmung herrscht, wurde neu gefunden: 702 (00), 776 ($1/2$), 985 (1), 1343 (0) sowie die Aufspaltung 1062 (2)+1070 (3).

An der gleichen Substanz wurden kürzlich von SPONER-SMITH¹² Frequenzmessungen am Gas und (unzulängliche) ρ -Messungen an der Flüssigkeit mitgeteilt; letztere ergaben: 176 (0'9); 198+212 (0'9); 397 (0'1), 429 (0'6), 663 (0'25), 997 (0'20), 1062+1070 (0'3), 1123 (0'1), 1160 (dp); 1575 (0'8); 3072 (0'45).

Tabelle 14. Dimethoxy-benzol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_G	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 666, t=85		P 668, t=104	
						e	J	e	J
1	200 (2 b)	1 d	$3/4 d$	0'75	36	0'67	37	0'83	36
2	258 (1)	$1/2$	$1/2$	1'10	31	1'15	30	1'04	31
3	303 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
4	366 (2)	$1/2$	0	0'58	13	0'57	14	0'59	12
5	466 (4)	$3 1/2$	$2 1/2$	0'52	25	0'45	26	0'60	28
6	532 (1)	$1/3$	$1/2$	1'37	11	1'41	11	1'33	11
8	622 (2)	$2 1/2$	$2 1/2$	0'95	18	1'00	17	0'91	19
10	721 (7)	6	$1 1/2$	0'19	55	0'18	56	0'20	55
11	766 (1)	2	$1 1/2$	0'67	15	0'66	16	0'69	17
13	992 (12)	9	3	p	—	p	—	p	—
14	1034 (2)	2	$1 1/2$	0'67	18	0'74	20	0'61	16
15	1082 (2)	4	0	0'37	18	(0'59	22)	0'37	18.
16	1151 (1)	3	0	0'67	13	0'70	14	0'65	13
17	1182 (2)	4	$1/2$	0'45	18	0'47	17	0'43	19
18	1268 (1)	4	$1/2$	0'15	40	0'18	41	0'13	40
19	1283 (4)	6	$1/2$						
20	1335 (3)	5	$1/2$	0'27	30	0'30	32	0'25	29
21	1377 (0)	1	1	0'77	11	(1'06	13)	0'77	11
23	1456 (3 b)	$4 1/2$	$4 1/2$	0'69	31	0'71	32	0'68	30
25	1594 (4 b)	5	4	0'78	39	0'80	38	0'76	40
26	2836 (3)	2	1	0'24	44	(0'40	53)	0'24	44
27	2940 (2)	1	0	0'58	39	(0'78	46)	0'58	39
28	3006 (2 b)	$2 1/2$	0	0'53	47	0'51	54	0'55	40
29	3076 (2)	1	0	—	—	—	—	—	—

¹² H. SPONER U. J. S. KIRBY-SMITH, J. chem. Physics 9 (1941) 667.

10. *m*-Dimethoxybenzol. $C_6H_4(OCH_3)_2$. (Tabelle 14.) Große Dispersion: A 171, m. F., $t=72$; A 172, m. F. C, $t=44$; Ugd. m., Sp. m.; $n=52$.

$\Delta\nu=200$ (1 b) (e); 260 ($1/2$) (e); 303 (0) (e); 368 (1) (e); 464 (3) (e); 528 ($1/2$) (e); 581 (0) (e); 622 (2) (e); 692 (0) (e); 714 ($1/2$) (e); 721 (7) (k, i, f, e); 768 (1) (e); 840 (00) (e); 982 (0?) (e); 993 (12s) (k, g, f, e); 1036 ($1/2$) (e); 1082 (2) (k, e); 1152 (1) (e); 1183 (2) (k, e); 1268 (1) (e); 1286 (3) (k, f, e); 1334 (3) (k, e); 1377 (0) (k, e); 1434 (0) (e); 1456 (3) (k, e); 1493 ($1/2$) (e); 1594 (4b) (k, f, e); 1609 (1 b) (e); 2836 (3) (k, e); 2939 (1) (k, e); 3003 (2b) (k, e); 3074 (2) (k, e).

Gute Frequenzübereinstimmung mit den Angaben von KOHLRAUSCH-PONGRATZ¹³; neu sind die schwachen Linien 303 (0), 692 (0), 714 ($1/2$), 982 (0?), 1268 (1), 1493 ($1/2$) sowie die Aufspaltung 1596 (4b) = 1594 (4b) + 1609 (1 b). — Polarisationsmessungen in Tabelle 14.

11. *m*-Chloranilin. $Cl \cdot C_6H_4NH_2$. (Tabelle 15.)

Tabelle 15. *m*-Chloranilin.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				q	J	P 675, $t=41$		P 676, $t=54$	
						q	J	q	J
1	193 (6 b)	6	$5\frac{1}{2}$	0'93	62	0'97	63	0'90	61
2	244 (5)	$5\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	0'85	60	0'85	59	0'86	61
3	408 (5)	6	$1\frac{1}{2}$	0'33	41	0'31	42	0'36	41
4	489 ($1/2$)	$1/2$	$1/2$	dp?	—	—	—	—	—
5	530 (3)	$3\frac{1}{2}$	2	0'52	26	0'54	28	0'50	25
6	571 (0)	1	$1/2$	—	—	—	—	—	—
7	694 (6)	9	2	0'19	52	0'18	53	0'19	50
8	771 (1)	$1/2 d$	$1/2 d$	—	—	—	—	—	—
9	893 (3)	$6\frac{1}{2}$	0	0'18	28	0'21	31	0'16	25
10	990 (10)	18	5	0'08	176	0'09	184	0'08	169
11	1072 (3)	6	1	0'20	31	0'20	32	0'21	30
12	1110 (1?)	1	1	dp?	—	—	—	—	—
13	1157 (0)	1 d	1 d	0'89	11	0'89	11	(0'64)	(10)
14	1266 (2)	6	$1\frac{1}{2}$	0'25	29	0'25	28	0'25	29
15	1300 (4 b)	4	1	0'42	14	(0'03)	(11)	0'42	14
16	1368 (?)	$1/2$	0	—	—	—	—	—	—
17	1446 (0)	$1/2 d$	$1/2 d$	dp?	—	—	—	—	—
18	1486 ($1/2$)	$1/2 d$	$1/2 d$	dp?	—	—	—	—	—
19	1597 (6)	8	$5\frac{1}{2}$	0'63	50	0'65	50	0'61	50
20	1616 (3)	6	3						

¹³ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 65 (1934) 6; S.-B. Akad. Wiss. Wien 143 (1934) 358.