

# Analyse der Grundschatzungen von Phenanthren aus experimentellen Ergebnissen \*

K. WITT und R. MECKE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1247—1254 [1967]; eingegangen am 2. Mai 1967)

A vibrational assignment of phenanthrene is proposed, which differs in some details from a previous paper. The infrared spectra of the gas, solution, KJ-pellet, single crystal in polarized light between 200 and 3200  $\text{cm}^{-1}$ , the dichroism of the infrared bands between 400 and 3200  $\text{cm}^{-1}$  at the temperature of boiling nitrogen, the depolarisation ratios of the RAMAN bands and some infrared bands of mixed crystals (in fluorene and biphenyl) are analyzed. The infrared spectra of similar molecules (triphenylene, halogenphenanthrenes) contribute additional information in several cases. Nevertheless the inability of predicting the experimental dichroism of many  $B_1$ -IR-bands by the oriented gas model and the weak intensities (therefore missing depolarisation ratios) of  $B_1$ -RAMAN-bands lead yet to some uncertainties particularly for the  $B_1$ -species.

SCHETTINO, NETO und CALIFANO haben in den letzten Jahren das Schwingungsspektrum von Phenanthren<sup>1</sup> und SCHETTINO von Phenanthren-d<sub>10</sub><sup>2</sup> untersucht, um eine Zuordnung der Grundschatzungen zu finden. Während sie Lösungsspektren, Kristallspektren von Tabletten und Einkristallen im polarisierten Licht und Arbeiten über das RAMAN-Spektrum<sup>3, 4</sup> und über Elektronenschwingungsspektren<sup>5, 6</sup> als experimentelle Grundlage ihrer Berechnung von Kraftkonstanten heranzogen, haben wir zusätzlich das IR-Gasspektrum, den Dichroismus der IR-Banden zwischen 200 und 400  $\text{cm}^{-1}$  und zwischen 400 und 3200  $\text{cm}^{-1}$  bei tiefen Temperaturen (ca. 77 °K) an orientierten kristallinen Schichten, einige IR-Banden von Mischkristallen, Depolarisationsgrade der RAMAN-Linien von Lösungsspektren, IR-Spektren von Phenanthrenderivaten (über die an anderer Stelle berichtet werden soll) gemessen und können weitere Information aus einer Arbeit über Triphenylen<sup>7</sup> ziehen. Da die Deutung unserer Experimente in einigen Punkten von der obigen Arbeit<sup>1</sup> abweicht, möchten wir hier Stellung nehmen und unsere Auffassung näher begründen.

## I. Experimentelles

Phenanthren puriss. der Firma Fluka A.G. wurde durch Zonenschmelzen weitgehend von einer Verunreinigung durch Anthracen befreit, jedoch sind in IR-

Kristallspektren die Anthracenbanden 886 und 475  $\text{cm}^{-1}$  noch schwach zu erkennen (bei SCHETTINO et al.<sup>1</sup> ebenfalls, dort als Phenanthrenbanden aufgefaßt). Die RAMAN-Spektren wurden an einem Hilger-RAMAN-Gerät E 612 mit Anregung durch die Hg-e-Linie 4358 Å aufgenommen. Die Lösungen in  $\text{CCl}_4$  (10 Gew.-%) und  $\text{CS}_2$  (26 Gew.-%) konnten durch Chromatographie über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von fluoreszierenden Beimengungen befreit werden. Depolarisationsgrade wurden nach der Methode von EDSELL und WILSON<sup>8</sup> mit zwei Polarisationsfolien gemessen und mit Hilfe der von RANK<sup>9</sup> angegebenen theoretischen Depolarisationsgrade von Lösungsmittelbanden korrigiert. Die Genauigkeiten der Depolarisationsgrade lagen bei ca.  $\pm 10\%$  (intensive Banden) bzw.  $\pm 20\%$  und mehr (schwache Banden) und der Bandenfrequenzen bei  $\pm 1 - 3 \text{ cm}^{-1}$ .

Für die Aufnahme der IR-Spektren stand ein IR-9-Spektrophotometer der Fa. Beckman zur Verfügung, das zwischen 200 und 500  $\text{cm}^{-1}$  mit CsJ-Optik ausgerüstet werden kann. Die Ermittlung dichroitischer Intensitätsverhältnisse der IR-Banden aus Maximalextinktionen ist bei intensiven, isolierten Banden mit einem Fehler von etwa  $\pm 15\%$ , bei schwachen und überlagerten Banden von  $\pm 20 - 30\%$  oder sogar darüber behaftet. Die Bandenfrequenzen sind in der Regel auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  genau.

Für Gasspektren wurde eine heizbare 9 cm Gasküvette bei ca. 200 °C benutzt, Lösungen in  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  waren 0,04 m ( $d=1 \text{ mm}$ ), in Cyclohexan 0,1 m ( $d=2 \text{ mm}$ ) (siehe Abb. 1). Spektren der kristallinen Substanz wurden von KJ-Preßlingen mit 3 mg bzw. 10 mg (für den Bereich 200—500  $\text{cm}^{-1}$ ) (siehe Abb. 1) auf 700 mg KJ gewonnen. Kristalline Schichten wurden nach der Methode von MECKE und GREINACHER<sup>10</sup> in ca.

\* Auszug aus der Dissertation von K. WITT, Universität Freiburg i. Br. 1967.

<sup>1</sup> V. SCHETTINO, N. NETO u. S. CALIFANO, J. Chem. Phys. **44**, 2724 [1966].

<sup>2</sup> V. SCHETTINO, J. Chem. Phys. **46**, 302 [1967].

<sup>3</sup> R. MANZONI-ANZIDEI, Gazz. Chim. Ital. **67**, 790 [1937].

<sup>4</sup> J. GAY, R. KARA u. J. P. MATHIEU, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. **84**, 187 [1961].

<sup>5</sup> R. M. HOCHSTRASSER u. G. J. SMALL, Chem. Commun. **5**, 87 [1965]; J. Chem. Phys. **45**, 2270 [1966].

<sup>6</sup> D. S. MCCLURE, J. Chem. Phys. **25**, 481 [1956].

<sup>7</sup> R. MECKE u. K. WITT, Z. Naturforsch. **21 a**, 1899 [1966].

<sup>8</sup> J. T. EDSALL u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. **6**, 124 [1938].

<sup>9</sup> D. H. RANK, J. Opt. Soc. Am. **37**, 789 [1947].

<sup>10</sup> R. MECKE u. E. GREINACHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 530 [1957].



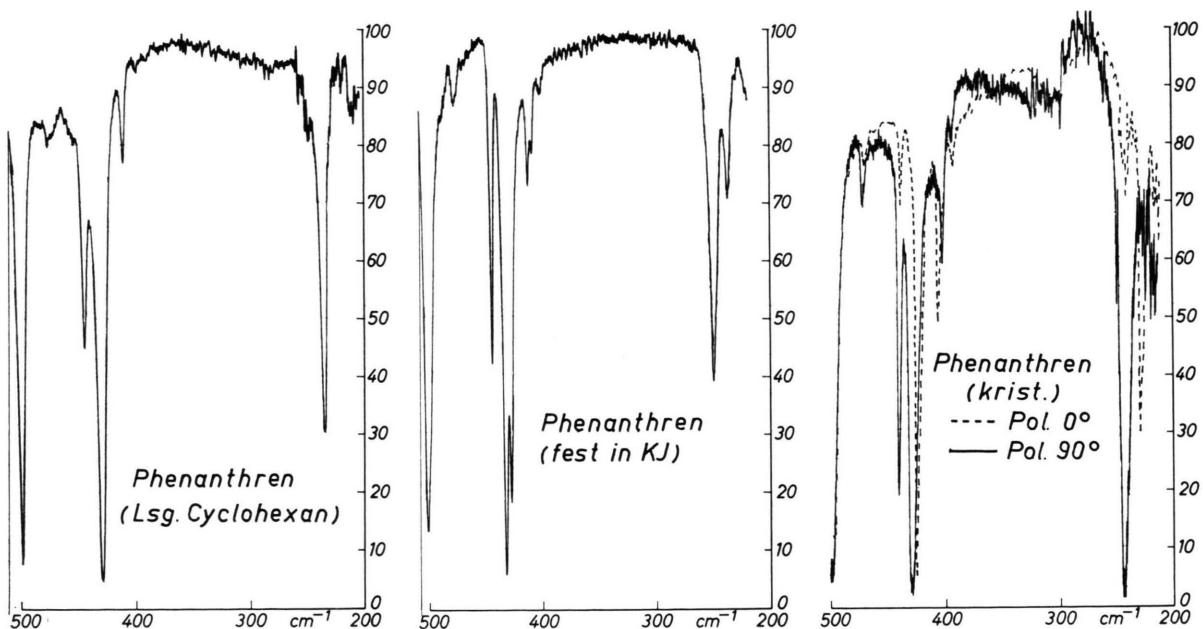


Abb. 1. IR-Spektren von Phenanthren-Lösung, KJ-Tablette, Polarisation in kristalliner Schicht zwischen 200 und 500 cm<sup>-1</sup>.

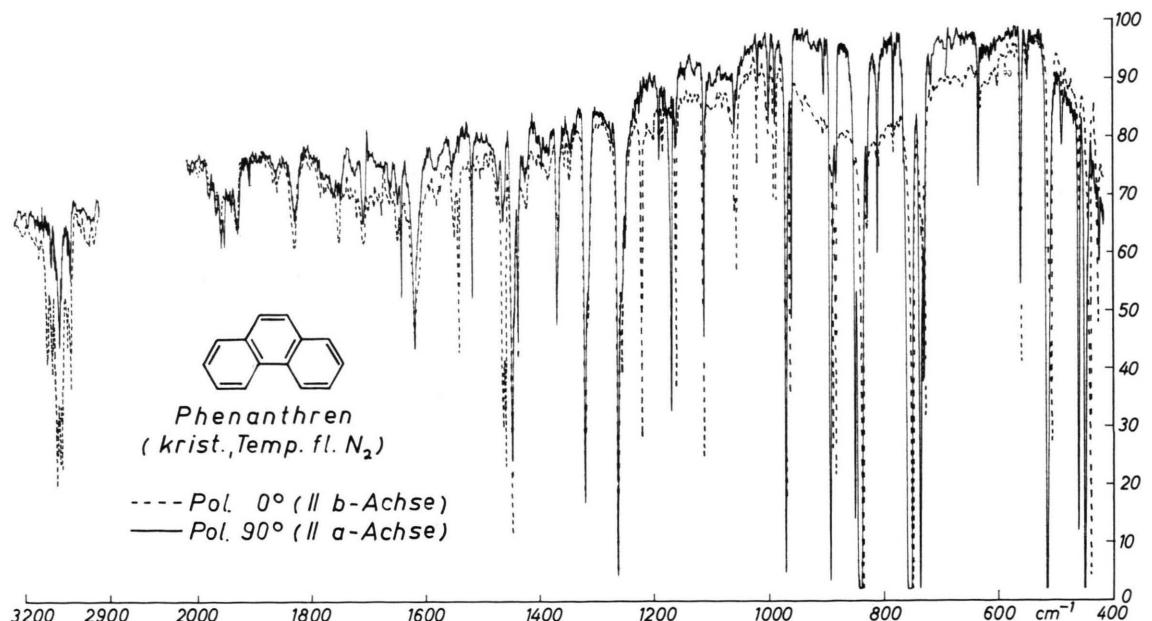


Abb. 2. Polarisationsspektren einer kristallinen Schicht (etwa Einkristall) von Phenanthren bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs (ca. 77 °K).

10  $\mu$  Dicke zwischen KBr- bzw. 25  $\mu$  Dicke zwischen CsJ-Platten (siehe Abb. 1) hergestellt. Erstere hatten nahezu Einkristallstruktur, letztere etwas stärkere Fehl-ordnung. Die Lage der a- und b-Kristallachsen in den Proben konnte nur indirekt aus berechnetem und experimentellem Dichroismus ermittelt werden und ist

durch die Arbeit von SCHETTINO et al.<sup>1</sup> in ihrer richtigen Wahl bestätigt worden.

Die Polarisationsspektren wurden mit AgCl-Polarisatoren bzw. Polyäthylenpolarisatoren<sup>11</sup> (für den Bereich 200–500 cm<sup>-1</sup>, 12 Folien von 25–50  $\mu$  Dicke,

<sup>11</sup> K. WITT, Dissertation Freiburg i. Br. 1967.

nach einem Vorschlag von MITSUISHI et al.<sup>12)</sup> gewonnen. Die Proben wurden in 45° zum Spalt justiert und je ein Spektrum mit Polarisation in Richtung der a-Achse (= 90°) und der b-Achse (= 0°) aufgenommen. Polarisationsmessungen bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs (ca. 77 °K) (siehe Abb. 2) konnten mit einem vor den Eintrittsspalt des Monochromators justierten AgCl-Polarisator<sup>13</sup> durchgeführt werden. Da die Halbwertsbreiten der Banden bei diesen Messungen zum Teil in die gleiche Größenordnung wie die spektralen Spaltbreiten kommen, sind extreme dichroitische Verhältnisse mit einem größeren systematischen Fehler behaftet (vgl. RAMSAY<sup>14)</sup>), der nicht korrigiert wurde. Dennoch sind diese Messungen besonders aufschlußreich, da Phononenwechselwirkungen reduziert und überlagerte Banden besser isoliert werden.

Mischkristalle von Phenanthren in Diphenyl und Fluoren in verschiedenen Konzentrationen wurden durch Zusammenschmelzen hergestellt und in Form von KJ-Tabletten und kristallinen Schichten spektroskopiert. Es wurden untersucht: 233/247, 710–716, 1036/1040 cm<sup>-1</sup> in Fluoren und 426/429, 865–872, 1142/1147 cm<sup>-1</sup> in Diphenyl.

## II. Auswahlregeln

Für das freie Molekül soll die Symmetrie C<sub>2v</sub> angenommen werden, da die Abweichungen von dieser Symmetrie im Kristall nach TROTTER<sup>15</sup> sehr gering sind. Die Wahl der Molekülachsen geht aus Abb. 3

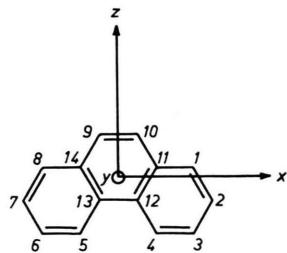


Abb. 3. Molekülachsen von Phenanthren.

hervor. Die monokline Elementarzelle enthält 2 Moleküle, gehört zur Raumgruppe P2<sub>1</sub><sup>15</sup>, die Lagegruppe ist C<sub>1</sub>, die Faktorgruppe 2<sub>1</sub>. Im Korrelationsschema Tab. 1 sind die Auswahl und Anzahl der Normalschwingungen nach verschiedenen Näherungsverfahren gegenübergestellt. Beim freien Molekül sind alle 66 Normalschwingungen, auf 4 Rassen aufgeteilt, RAMAN-aktiv, während die der Rasse A<sub>2</sub> IR-inaktiv sind. Legt man das „oriented gas model“ für den Kristall zugrunde, so sollten die aus der Arbeit von TROTTER<sup>15</sup> errechneten dichroitischen Intensitätsverhältnisse bei Polarisation des E-Vektors in Richtung der a- und b-Kristallachse 0,26 für A<sub>1</sub>, 4,8 für B<sub>1</sub>- und 2,8 für B<sub>2</sub>-Banden sein. In 1. Näherung, der Lagegruppenanalyse, sind alle Banden sowohl RAMAN- als auch IR-aktiv mit nicht durch Symmetrien festgelegten Polarisationsrichtungen. Nach der 2. Näherung, der Faktorgruppenanalyse, sollte jede Bande zweifach aufspalten, von denen eine Komponente in Richtung der b-Kristallachse und die zweite in nicht genau bekannter Richtung in der a,c'-Ebene polarisiert ist. Wie üblich sind diese Aufspaltungen auch bei tiefen Temperaturen in nur wenigen Fällen zu erkennen. SCHETTINO et al.<sup>1</sup> glauben die besonders für B<sub>1</sub>-Banden gefundenen Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den Vorhersagen des „oriented gas model“ so erklären zu können, daß Normalschwingungen, die zu verschiedenen Rassen beim freien Molekül gehören, in der Faktorgruppe aber zur selben Rasse, mischen können und sich somit Richtungen von Übergangsmomenten ändern können. Hierzu ist zu sagen, daß bereits in der Lagegruppe C<sub>1</sub> keine Voraussagen über Bandenpolarisationen mehr möglich sind, da sich dem molekularen Kraftfeld das Kristallpotentialfeld überlagert, und daß sich in der Faktor-

C <sub>2v</sub> (freies Molekül)					C <sub>1</sub> (Lagegruppe)		2 <sub>1</sub> (Faktorgruppe)			
Rasse	IR	Ra	N	R <sub>a/b</sub>	N (IR + Ra)	Rasse	IR	Ra	N	
A <sub>1</sub>	<i>M<sub>z</sub></i>	p	23	0,26						
A <sub>2</sub>	—	dp	11	—	66	A				
B <sub>1</sub>	<i>M<sub>x</sub></i>	dp	22	48		B	<i>M<sub>b</sub></i>	p	66	
B <sub>2</sub>	<i>M<sub>y</sub></i>	dp	10	2,8			<i>M<sub>a</sub>, M<sub>c</sub></i>	dp		
	0.					1.				
						2. Näherung				

Tab. 1. Korrelationsdiagramm der Gruppen und Auswahlregeln für Molekül und Kristall.

R<sub>a/b</sub> = dichroitisches Intensitätsverhältnis bei Polarisation in Richtung der a- und b-Kristallachse nach dem „oriented gas model“.

<sup>12</sup> A. MITSUISHI, Y. YAMADA, S. FUJITA u. H. YOSHINAGA, J. Opt. Soc. Am. **50**, 433 [1960].

<sup>13</sup> W. BRUHN, Z. Instrumentenk. **75**, 131 [1967].

<sup>14</sup> D. A. RAMSAY, J. Am. Chem. Soc. **74**, 72 [1952].

<sup>15</sup> J. TROTTER, Acta Cryst. **16**, 605 [1963].

gruppe jede einzelne Bande zwar in zwei Komponenten aufspaltet, deren Polarisierung im Kristall durch Symmetrien festgelegt ist, daß aber das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten aus der Faktorgruppenanalyse nicht vorhersagbar ist, wie es gerade das „oriented gas model“ tut.

Die A- bzw. B-Komponenten von z. B.  $A_1$ - und  $B_1$ -Banden können möglicherweise koppeln, wenn die Frequenzen nahe genug benachbart sind, ähnlich der Kopplung bei FERMI-Resonanz, es müßten dann aber beim Vergleich von Lösungs- und Kristallspektrum entsprechende Intensitätsab- und -zunahmen und Frequenzverschiebungen nachgewiesen werden und jede Bande mit „falschem“ Dichroismus muß als Kopplungspartner eine ebenfalls „falsch“ polarisierte Bande dicht benachbart haben. Bei Bandenpaaren wie 1142/1148, 1295/1303, 1350/1352  $\text{cm}^{-1}$  ist zwar dieser Mechanismus denkbar, doch fehlen sichere Hinweise für seine generelle Gültigkeit.

### III. Meßergebnisse

In Tab. 2 sind die Meßergebnisse der IR- und RAMAN-Spektren enthalten. Die Relativintensitäten der kristallinen Proben sind von Messungen bei Normaltemperatur gewonnen, die dichroitischen Verhältnisse  $R_{a/b}$  oberhalb 400  $\text{cm}^{-1}$  dagegen von Spektren bei tiefer Temperatur, sofern sie dort ermittelt werden konnten; die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Auswertung der Spektren bei Normaltemperatur. Alle Meßwerte unterhalb 400  $\text{cm}^{-1}$  beziehen sich auf konzentriertere oder dickere Proben, daher sind die Intensitätsangaben nur bedingt vergleichbar mit den Werten oberhalb 400  $\text{cm}^{-1}$ , obwohl wir auf etwa gleiche Schichtdicken umgerechnet haben. Im Gasspektrum sind deutliche C-Konturen zu erkennen bei: 424, 490, 710, 730, 808, 861, 948  $\text{cm}^{-1}$ ; eine deutliche A-Kontur hat 617  $\text{cm}^{-1}$ , weitere A- und B-Konturen sind zwar angedeutet, aber nicht sicher anzusprechen. Durch die Mischkristalltechnik lassen sich folgende Bandenpaare als Faktorgruppenkomponenten nachweisen: 233/247  $\rightarrow$  240, 426/429  $\rightarrow$  428, 713/715,5  $\rightarrow$  713,5, 868/872  $\rightarrow$  869,5, 1036/1039,5  $\rightarrow$  1037  $\text{cm}^{-1}$ , letztere jedoch nicht ganz eindeutig, da die Aufspaltung nur in kristallinen Schichten gut zu erkennen ist und Orientierungseffekte im Wirtskristall (Fluoren) eine Rolle spielen können. Die Lage der Misch-

kristallbande in der Mitte zwischen den beiden Kristallkomponenten interpretieren wir aber dennoch im Sinne einer Faktorgruppenaufspaltung. Weitere so zu deutende Bandenpaare sind in Tab. 2 mit geschweiften Klammern gekennzeichnet.

### IV. Zuordnung der Grundschwingungen

Die bei den einzelnen Schwingungsrassen angegebenen Schwingungstypen sind angeführt, um deren zu erwartende Zahl zu berechnen, nicht aber um auch sie näher zu diskutieren, da aus unseren Messungen nur die  $\nu_{\text{CH}} (= \text{CH-Valenz-})$  Schwingungen ganz eindeutig zu ersehen sind. In Tab. 3 ist dann unser Vorschlag einer Zuordnung zusammengestellt.

#### a) Schwingungsrasse $A_1 (5\nu, 5\delta, 13(\omega + \Delta))$

In Übereinstimmung mit SCHETTINO et al.<sup>1</sup> können folgende Banden als gesichert angesehen werden: 407, 547, 711, 1037, 1093, 1142, 1165, 1202, 1245, 1295, 1350, 1420, 1441, 1522, 1602  $\text{cm}^{-1}$ . Der Dichroismus der Banden bis 1202  $\text{cm}^{-1}$  erreicht mit 0,2 bis 0,6 den Erwartungswert von 0,25 recht gut (407  $\text{cm}^{-1}$  bei SCHETTINO et al. noch nicht gemessen), zeigt dann aber überraschend hohe Werte bis 0,9 und darüber, die nur zum Teil durch einfache Überlagerung mit  $B_1$ -Banden erklärt werden können. Die richtige Zuordnung läßt sich aber in diesen Fällen ohne Schwierigkeiten durch die Depolarisationsgrade der RAMAN-Linien erhärten. Die intensive RAMAN-Linie 1350  $\text{cm}^{-1}$  glauben wir im Gegensatz zu SCHETTINO et al.<sup>1</sup> in der 1350  $\text{cm}^{-1}$  IR-Kristallbande wiederzufinden, die nach Tieftemperaturmessungen als Doppelbande erscheint und deren zweite Komponente 1352  $\text{cm}^{-1}$  als  $B_1$ -Bande aufgefaßt wird. Die 830  $\text{cm}^{-1}$ -Bande hat zwar einen deutlich für  $B_1$  sprechenden Dichroismus, doch besagt das beweiskräftigere RAMAN-Spektrum, daß sie zu  $A_1$  gehört. Für die beiden fehlenden Banden (unterhalb 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) schlagen SCHETTINO et al.<sup>1</sup> 250 und 1567  $\text{cm}^{-1}$  vor. Letztere ist nach dem RAMAN-Spektrum eindeutig zu  $B_1$  zu stellen. Erstere hat den gleichen Depolarisationsgrad wie andere nachweislich depolarisierte RAMAN-Linien, ist im freien Molekül einfach und nicht doppelt und hat einen Dichroismus ( $R_{a/b} = 4,5$ ), der bei der entsprechenden Probe gegen die Zuordnung zu  $A_1$  oder  $B_2$  spricht. Gegen unsere Interpretation als  $B_1$ -Bande sprechen auch die Analysen von Elektronenschwingungsban-

Lösung (IR)		Tablette (IR)		Kristall (IR)		Lösung (Ra)		Zuordnung	
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{rel}}$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{rel}}$	$I_{\text{rel}}$	$R_{\text{a/b}}$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{rel}}$	$\varrho$	
232	1,5	233	0,7	1,2		245	0,6	0,66	B <sub>1</sub>
		247	2,0	2,5					B <sub>1</sub> ?
395	0,05	398	0,1	0,3		1			
407	0,5	405	0,4	0,6		406	1,8	0,37	A <sub>1</sub>
		409	0,7	0,7					
427	2,5	426	3,0	3,8		(2,1)			B <sub>2</sub>
		429	4,0	4,0					
441	1,0	442	2,0	1,5		6,8			B <sub>1</sub>
494	3,0	495	sh	5,2		(2,9)	498	0,1	B <sub>2</sub>
		499	4,0	sh					
547	0,2	547	1,2	2,6	0,6	548	0,4	0,04	A <sub>1</sub>
		615	sh	sh	≤ 1				A <sub>1</sub>
618	3,0	618	3,0	0,7	7,0				B <sub>1</sub>
709	1,8	710	sh	sh		711	2,0	0,15	A <sub>1</sub>
		712	sh	sh					
713	1,2	713	5,5	5,0		(5)			B <sub>2</sub>
		716	6,4	5,4					
736	10	732	sh	sh					
		735	10	10	> 1				B <sub>2</sub>
		748	sh	sh	6				
		765	0,1	0,2	2,1	758	0,2	0,7	A <sub>2</sub>
		791	0	0					
792	0,05	794	0,1	0,3		5,4?			B <sub>2</sub> ?
		811	0	sh	1,4				A <sub>2</sub>
813	9,9	816	10	10		1			B <sub>2</sub>
		819	10	10					
826	sh	831	sh	sh	20	829	0,3	0,34	A <sub>1</sub>
876	1,0	865	3	4,1	0,2				A <sub>1</sub>
864	3,3	868	2,5	4,0		3			B <sub>2</sub>
		872	5	4,6					
		943	0	0					
		945	sh	3,0		0,7			A <sub>2</sub>
947	3,4	950	3,7	6,6	2,3	948	0,2	0,96	B <sub>2</sub>
		968	0,1	0,4	0				
		972	0,1	0,3	0,5				
979	0,2	980	0,2	0,8	1,1				B <sub>1</sub> ?
1003	1,8	1001	2	0,2	0,5	1003	0,3	0,6	B <sub>1</sub>
1040	3,5	1036	sh	1,0		1040	2,1	0,16	A <sub>1</sub>
		1040	2,9	1,1					
1093	1,2	1093	1,5	3,6	0,52				A <sub>1</sub>
1142	2	1142	5,5	1,6	0,19				A <sub>1</sub>
1150	sh?	1147	0,5	2,0	35	1144	0,25	0,55	B <sub>1</sub>
		1154	sh	0	> 1				
1162	0,6	1165	sh	0,3	0,56	1166	0,3	0,47	A <sub>1</sub>
		1172	sh	0,2	> 1				
		1180	0,1	0,1	< 1				
1201	1,3	1202	1,1	2,2	0,2	1202	0,7	0,22	A <sub>1</sub>
		1206	sh	0					B <sub>1</sub> ?
1220	0,3	1223	0,4	0					B <sub>1</sub>
1228	sh	1232	sh	sh	1,4				
1236	0,5	1237	sh	sh	0,6				
1243	4	1245	4,7	8	(0,9)	1244	1,2	0,4	A <sub>1</sub>
1255	sh	1257	0,1	0,05	1				
1285	0,2	1280	0,6	0,05					B <sub>1</sub>
		1295	sh	sh	0,7	1292	0,3	0,3	A <sub>1</sub>
1301	1,5	1303	3,7	6,5	0,9	1300	0,3	?	B <sub>1</sub>
		1328	0,2	0,4	0,7				

Tab. 2. Meßergebnisse der IR- und RAMAN-Spektren von Phenanthren.

Lösung (IR)		Tablette (IR)		Kristall (IR)		Lösung (Ra)			Zuordnung
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{rel}}$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{rel}}$	$I_{\text{rel}}$	$R_{\text{a/b}}$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I_{\text{rel}}$	$\varrho$	
1350	0,1	1350	0,6	1,3	<1,4	1350	10	0,38	A <sub>1</sub>
		1352	0,6	>1					B <sub>1</sub>
		1365	sh	sh	0,7	1362	sh		
1402	0,2	1405	0,2	0,7	0,6	1405	sh		
		1417	0	sh	>1				
1419	0,4	1420	1,2	3,6	0,86	1423	2,5	0,44	A <sub>1</sub>
1425	0,5	1426	sh	>1					
1432	1	1430	3,2	6,5	0,62				B <sub>1</sub>
1442	sh	1441	1,5	3,3	0,1	1442	6,0	0,34	A <sub>1</sub>
1446	1,5	1446	1	2,7	0,2				
1456	sh	1454	sh	sh	3				
1458	3,2	1457	4,8	0,6	(2,5)				B <sub>1</sub>
1501	4	1500	4	1,2	18				B <sub>1</sub>
1522	1,6	1522	0,7	1,3	0,1	1527	1,7	0,44	A <sub>1</sub>
		1524	0,7	1,3	0				
1528	1,5	1528	0,3	0,8	0,47				
		1530							
1548	0,1								
		1565	0,3	0,4	0,7	1575	0,8	0,81	B <sub>1</sub>
		1595	sh		0,7				
1601	1,2	1602	1,5	2,7	0,93	1600	1	0,38	A <sub>1</sub>
		1612	3,3	sh					
1620	0,7	1622	1,4	1,5	1,7	1618	1,8	0,65	B <sub>1</sub>
		1630	sh	0,5	0,6				
1650	0,1	1653	0,2	0,1					
1672	0,5	1679	0,5	sh					
1675	0,5	1685	0,5	0,9	1,4				
1696	0,3								
1704	0,4	1706	0,4	0,1					
1729	0,4	1733	0,5	0,5	0,4				
1753	0,7								
1765	0,3	1762	0,5	0,2	1,5				
1785	0,2								
1804	0,7	1810	0,5	1,4	0,5				
1821	0,6								
1836	0,6	1838	0,4	0,4	0,7				
1889	0,5	1890	0,6	0,2	2				
1900	0,5	1910	sh	1,2	0,9				
1918	0,8	1920	0,7	0,8	0,8				
1932	0,2	1932	0,4	0,9	1,3				
		1940	sh	1,0	0,9				
1946	1,1	1947	0,8	0,5	1,9				
		1954		sh					
2948	0,4	2940	0,7	0,6	0,5				
3011	sh	3006	sh	1,8	0,35	3014	sh		A <sub>1</sub>
		3017	sh	1,2	0,25				B <sub>1</sub>
3024	2,5	3021	1,5						B <sub>1</sub>
		3030		sh					
3041	sh	3038	sh	sh	0,19	3035	sh		A <sub>1</sub>
3051	sh	3046	sh	3,3	0,41	3050	1,7	0,51	A <sub>1</sub>
3059	4	3056	3	3,5	0,1				B <sub>1</sub>
		3063	sh			3070	1,7	0,42	A <sub>1</sub>
3072	3,5	3071	sh	1,8	0,3				B <sub>1</sub>
3086	sh	3086	0,2	1,4	0				A <sub>1</sub>
3102	sh	3100	0,3						B <sub>1</sub>
3117	sh	3115		0,2	0				

Tab. 2, Fortsetzung.

Rasse	$\nu$ [cm $^{-1}$ ]	$\nu$ [cm $^{-1}$ ] (nach $^1$ )	Rasse	$\nu$ [cm $^{-1}$ ]	$\nu$ [cm $^{-1}$ ] (nach $^1$ )
	407	250 (B <sub>1</sub> )		240 *	...
	547	406		398 ?*	...
	615*	540		442 *	618
	711	710		618	...
	831	830		980 ?*	...
	865*	1038		1001	1002
A <sub>1</sub>	1037	1100		1147	1039 (-)
	1093	1142	B <sub>1</sub>	1206 ?*	...
	1142	1160		1223	1148
	1165	1200		1280*	1220
M <sub>z</sub>	1202	1244	M <sub>x</sub>	1303	1303
	1245	1303		1352*	...
	1295	1365		1430	1430
p	1350	1417	dp	1457	1458
	1420	1441		1500	1500
	1441	1524		1565*	1548 (-)
	1522	1567 (B <sub>1</sub> )		1622*	1670 (-)
	1602	1608			
	3006*	3020 (B <sub>1</sub> )		3017*	3024
	3038*	3056 (B <sub>1</sub> )		3021	...
	3046	3067		3056*	...
	3063	3075 (B <sub>1</sub> )		3071*	3064 (A <sub>1</sub> )
	3086*	...		3100	3102
	...	123			
	...	...		...	...
A <sub>2</sub>	...	352		...	233 (-)
	...	...	B <sub>2</sub>	428	427
	...	513		497	441 (B <sub>1</sub> )
	...	594		714	494
ia	765	761	M <sub>y</sub>	733	713
	...	...		793 ?*	735
	811*	...		818	819
dp	...	880	dp	870	874
	944*	928		950	951

Tab. 3. Zuordnung der Grundschatzungen von Phenanthren. 1. Spalte diese Arbeit, 2. Spalte nach SCHETTINO, NETO und CALIFANO<sup>1</sup> (experimentelle Ergebnisse). — \* hinter den Zahlen der ersten Spalte bedeutet: Zuordnung neu oder anders als bei SCHETTINO et al. (-) bzw. (B<sub>1</sub>) hinter den Zahlen der zweiten Spalte bedeutet: Bande in dieser Arbeit nicht als Grundschatzung bzw. als B<sub>1</sub>-Bande aufgefaßt.

den nicht<sup>5,16</sup>. Den „Ersatz“ für diese Banden finden wir in 865 cm $^{-1}$ , die schon von SCHETTINO et al.<sup>1</sup> als fraglich diskutiert ist und deren IR-Intensität für eine Grundschatzung spricht, wenn auch das Analogon im RAMAN-Spektrum fehlt, und 615 cm $^{-1}$ . (Die Vertauschung der Reihenfolge der 876- und 864 cm $^{-1}$ -Banden im IR-Lösungsspektrum beruht darauf, daß 861 cm $^{-1}$  eine C-Kontur, dagegen 868/872 cm $^{-1}$  den Dichroismus einer B<sub>2</sub>-Bande hat. Beide Banden vertauschen also offensichtlich ihren Platz beim Übergang vom Gas zum Kristall. 615 cm $^{-1}$  ist deutlich nur bei tiefer Temperatur zu erkennen und erscheint lagekonstant in Halogen-

vaten<sup>11</sup>. Wir sehen in dieser Bande ein Analogon zur Aufspaltungskomponente der E'-Bande 619 cm $^{-1}$  von Triphenylen<sup>7</sup>, wofür auch der richtige Dichroismus spricht. Da der Dichroismus der CH-Valenzschwingungen nicht sehr beweiskräftig ist, haben wir die Zuordnung an die von 9,10-Dichlorphenanthren angeschlossen, bei dem A<sub>1</sub>- und B<sub>1</sub>-Banden gut getrennt werden können<sup>11</sup>.

b) *Schwingungsrasse B<sub>1</sub> (5ν, 5δ, 12(ω + Δ))*

Die Zuordnung dieser Banden läßt sich nur in wenigen Fällen mit Hilfe des „orientied gas model“ durchführen, wie SCHETTINO et al.<sup>1</sup> bereits feststellen. Deren Argumentation, daß die Intensität dieser Banden im Lösungs- oder Tablettenspektrum größer sein muß als am Spektrum des Einkristalls (a,b-Ebene, M<sub>x</sub> nahezu senkrecht auf der a,b-Ebene), kann nur gültig sein, wenn das „orientied gas model“ in etwa anwendbar ist, insbesondere darf unseres Erachtens nur das Tablettenspektrum mit dem Spektrum der orientierten Probe verglichen werden, da der Einfluß des Kristallfeldes auf die Intensitäten teilweise erheblich ist. Wir machen daher von diesem Argument nur vorsichtigen Gebrauch und ziehen neben dem Dichroismus die Depolarisationsgrade von RAMAN-Linien und analoge Banden in Halogenphenanthrenen und Triphenylen als wichtige Stützen heran, falls sie vorhanden sind. 240, 442, 618, 1001, 1147, 1457, 1500, 1565, 1622 cm $^{-1}$  lassen sich mit genügender Sicherheit hier einordnen: 240 und 1565 cm $^{-1}$  sind bereits weiter oben begründet, bei 618, 1147, 1457, 1500 cm $^{-1}$  stimmt der Dichroismus recht gut, 618 cm $^{-1}$  hat zusätzlich eine deutliche A-Kontur, bei 1001 und 1622 cm $^{-1}$  ist der Depolarisationsgrad der RAMAN-Linie die beste Stütze und 442 cm $^{-1}$  zeigt zwar nur geringe Intensitätsabnahme beim Vergleich von Tablettens- und Einkristallspektrum, hat aber den Dichroismus wie 618 cm $^{-1}$ , keine deutliche Struktur im Gasspektrum wie z. B. die etwa gleich intensive 711 cm $^{-1}$  (B<sub>2</sub>) und keine als B<sub>2</sub>-Banden zu interpretierende Analoga in Triphenylen oder Halogenphenanthrenen. 1039 cm $^{-1}$  haben wir schon als Faktorgruppenkomponente begründet, 1548 cm $^{-1}$  ist bereits im Tablettenspektrum verschwunden und 1670 cm $^{-1}$  liegt wohl doch zu hoch und ist durch keine experimentelle Stütze (wie z. B. Intensität und Halbwertsbreite bei tiefer Temperatur) von den anderen dort erscheinenden Kombinations- und Oberschwingungen zu unterscheiden. An weiteren Ban-

<sup>16</sup> D. P. CRAIG u. R. D. GORDON, Proc. Roy. Soc. London A **288**, 69 [1965].

den ordnen wir nach der Intensitätsabnahme (und demnach nicht bestimmbarem Dichroismus) 1206, 1223, 1280  $\text{cm}^{-1}$  hier zu, von denen 1280  $\text{cm}^{-1}$  in den Halogenphenanthrenen deutlicher erscheint, während 1206  $\text{cm}^{-1}$  nicht weiter abzusichern ist. 1430  $\text{cm}^{-1}$  kann nur nach dem Ausschlußverfahren hier eingeordnet werden ( $A_1$ -Banden bereits bekannt und nach der Intensität eine Grundschwingung), während 1352 und 1303  $\text{cm}^{-1}$  als Komponenten von Doppelbanden in den Halogenphenanthrenen besser getrennte Analoga haben. Die restlichen Banden sind möglicherweise 398 und 980  $\text{cm}^{-1}$ . Bei den CH-Valenzschwingungen gilt das unter  $A_1$  bemerkte. Die Deutung der einen oder anderen dieser Banden als Kombinationsschwingung ist nicht auszuschließen.

*c) Schwingungsrasse  $A_2$  ( $5\gamma, 6\Gamma$ )*

Aus unseren Messungen lassen sich kaum Anhaltspunkte für diese IR-inaktiven Banden finden, die gewöhnlich aus dem Vergleich von Lösungs- und Festkörperspektrum gewonnen werden. 947, 811, 765  $\text{cm}^{-1}$  passen noch am ehesten hierher, da sie in Lösung fehlen und im Kristallspektrum zum Teil recht intensiv erscheinen. Die Herleitung aus sonst nicht zugeordneten RAMAN-Linien ist nicht zweifelsfrei, da Kombinationen als deren Deutung nicht ausgeschlossen sind.

*d) Schwingungsrasse  $B_2$  ( $5\gamma, 5\Gamma$ )*

Die Banden dieser Rasse sollten an dichroitischen Verhältnissen  $R_{a/b} \sim 3$ , C-Konturen der Gasbanden, hohen Intensitäten erkannt werden. Danach sind gesichert: 428, 496, 714, 733, 818, 870, 950  $\text{cm}^{-1}$ . Die von SCHETTINO et al.<sup>1</sup> ebenfalls als  $B_2$  aufgefaßten Banden 250 und 442  $\text{cm}^{-1}$  sind bereits unter  $B_1$  besprochen. Eine weitere schwache Bande, die sich intensiver in Halogenphenanthrenen wiederfinden läßt, mit etwas zu großem dichroitischen Verhältnis ( $R_{a/b} \sim 5,4$ ) ist 791/794  $\text{cm}^{-1}$ . Möglicherweise ist sie jedoch zu  $A_2$  zu stellen, wenn nämlich z. B. 714  $\text{cm}^{-1}$  noch als  $\gamma_{\text{CH}}$  zu interpretieren wäre. Die fehlenden Banden sind entweder zu schwach oder unter 220  $\text{cm}^{-1}$  zu suchen. Hierher würde beim Vergleich mit Anthracen<sup>17</sup> jedenfalls auch die von SCHETTINO et al.<sup>1</sup> bei 123  $\text{cm}^{-1}$  gemessene Bande passen, die sie zu  $A_2$  stellen.

Herrn Dipl.-Chem. A. SCHÜHLY danken wir für die Aufnahme der RAMAN-Spektren, Herrn Dr. W. BRUHN für viele nützliche Ratschläge und Anregungen, Herrn Prof. S. CALIFANO für eine Stellungnahme zu unserer ersten Interpretation. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für Bereitstellung von Mitteln und Geräten an dieser Stelle gedankt.

<sup>17</sup> G. W. CHANTRY, A. ANDERSON, D. J. BROWNING u. H. A. GEBBIE, Spectrochim. Acta **21**, 217 [1965].