

in (7), (8) and (9) B_{12} are replaced by

$$\Delta n_{12}^* = \Delta n_{12} - \Delta n_1 \quad \text{and} \quad B_{12}^* = B_{12} - B_1,$$

where Δn_1 and B_1 refer to the solvent medium, then after equating (8) and (9) the final Eq. (11) remains unchanged.

δ and γ were calculated in the cases of benzene, naphthalene, phenanthrene and diphenyl using the experimental data^{6,7} of B_{12} and n_{12} obtained in n-heptane solutions at various values of w_2 . Since Θ_d is zero for non-polar molecules considered here⁸, Θ_p may easily be evaluated from (11).

b_γ is defined arbitrarily to be the principal polarizability perpendicular to the molecular plane. The electrostatic polarizabilities a_α , a_β and a_γ are assumed to be the same as the electro-optical polarizabilities b_α , b_β and b_γ ⁹. Thus, in (5) there remain three unknowns b_α , b_β and b_γ to be determined and to calculate this unknowns, besides (5), two further equations are required.

One further equation is supplied from (1). Introducing into this equation $v_2 = (N_A w_2)/(M_2 v_{12})$ and Eq. (10) for solutions restricted to low concentration one obtains

$$b_\alpha + b_\beta + b_\gamma = \frac{3 M_2 v_1 n_1}{2 \pi N_A} \gamma. \tag{12}$$

In the case of benzene the required third equation is $b_\alpha = b_\beta$ on symmetry grounds. Using the three equations described $b_\alpha = b_\beta$ and b_γ were calculated to be $6.4 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$ and $-0.2 \pm 0.7 \text{ \AA}^3$, respectively. This re-

sult confirms Coulson's¹⁰ assumption that the polarizability of a π -electron system perpendicular to the molecular plane is approximately zero.

To calculate the principal polarizabilities b_α and b_β of naphthalene and phenanthrene the equation $b_\gamma = 0$ was assumed to be justified by the results obtained for benzene. In the case of diphenyl meaningful results could only be obtained on the assumption that the polarizability due to the π -electrons gives rise to a component $b_\gamma \neq 0$, a result which indicates that in solution also this molecule is non-planar¹¹.

The principal polarizabilities obtained by the method described above are given in the table. These values were compared with values obtained from quantum theory in a previous paper¹².

molecule	<i>i</i>	<i>b_i</i> (10 ⁻²⁴ cm ³)	
benzene	α	6	Table 1. Estimated principal π -electron polarizabi- lities referred to a medium of dielectric constant 2.
	β		
naphthalene	α	14	
	β	20	
phenanthrene	α	25	
	β	30	
diphenyl	α	12	
	β	23	

Thanks are due to the Deutsche Rechenzentrum, Darmstadt for the use of the IBM 7094 and to the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support.

⁶ G. BRIEGLEB, Z. phys. Chem. **B 14**, 97 [1931].

⁷ G. BRIEGLEB, Z. phys. Chem. **B 16**, 249, 276 [1932].

⁸ There is experimental evidence indicating that phenanthrene, too, is non-polar. For references see: A. L. McCLELLAN, "Tables of Experimental Dipole Moments", W. H. Freeman and Company, San Francisco—London 1963, p. 456.

⁹ One may show that due to the experimental conditions chosen by BRIEGLEB (see Ref. ⁷) this assumption is valid, the relations $a_\alpha/b_\alpha = a_\beta/b_\beta = a_\gamma/b_\gamma$ extending between the limits 0.8 and 1.1.

¹⁰ N. V. COHAN, C. A. COULSON, and J. B. JAMIESON, Trans. Faraday Soc. **53**, 582 [1957].

¹¹ Electron diffraction studies indicate that the planes of the two phenyl rings are twisted by an angle of about 42 degrees, O. BASTIANSEN, Acta Chem. Scand. **3**, 408 [1949], and A. ALMENNINGEN and O. BASTIANSEN, Kgl. Norske Vid. Selsk. Skr. No. 4 [1958].

¹² A. SCHWEIG, Chem. Phys. Letters **1**, 163 [1967].

Rotationsspektrum des Chloroforms in angeregten Schwingungszuständen

ADALBERT GOERTZ

Department of Physics, Pennsylvania State University
Mont Alto, Pa. 17237, USA

(Z. Naturforsch. **24 a**, 688—689 [1969]; eingegangen am 8. November 1968)

Some vibrational fine structure lines of chloroform are measured at around 66 GHz and 72 GHz. They correspond to the rotational transitions $J: 9 \rightarrow 10$, and $J: 10 \rightarrow 11$. Some rotation-vibration interaction constants α_i are determined, others are predicted for bromoform and methylfluoride. Electric quadrupole hyperfine structure is not resolved.

Chloroform HCCl_3 ³⁵ ist das zweite Molekül¹ in der Reihe der Haloforme HCX_3 , für welches Rotationsübergänge in schwingungsangeregten Molekülen bekannt geworden sind². Das Spektrometer war eine 1 Meter lange elektrisch aufheizbare Starkzelle (X-Band). Die Hyperfeinstruktur des Kernquadrupolmoments der drei Chlorkerne Cl^{35} wurde nicht aufgelöst. Bei etwa 4 mm Wellenlänge wurden folgende Absorptionsfrequenzen gemessen (v_i = Schwingungsquantenzahl des i -ten Schwingungszustandes):

¹ C. C. COSTAIN, J. Mol. Spectr. **9**, 317 [1962].

² A. E. GOERTZ, Thesis, Dept. of Physics and Astrophysics, University of Colorado, Boulder, Colo. 1968 (University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan: Order No. 68-14, 381).



$J: 9 \rightarrow 10$	
(Grundzustand) $v_i = 0$	66 036,0 \pm 0,3 MHz
$v_2 = 1$	65 886,3 \pm 0,3 MHz
$v_3 = 1$	65 989,36 \pm 0,3 MHz
$v_6 = 1$	66 102,56 \pm 0,3 MHz
$v_6 = 2$	66 159,39 \pm 0,3 MHz
$J: 10 \rightarrow 11$	
(Grundzustand) $v_i = 0$	72 638,0 \pm 0,3 MHz
$v_3 = 1$	72 587,0 \pm 0,3 MHz
$v_6 = 1$	72 711,76 \pm 0,3 MHz

Die Konstanten α_i der Rotations-Schwingungswechselwirkung in der Frequenzbeziehung

$$f(v_i) = 2(B_0 - \alpha_i v_i)(J+1)$$

sind im Mittel für Chloroform HCCl_3 ³⁵:

$$\alpha_2 = 7,5 \text{ MHz}, \quad \alpha_3 = 2,335 \text{ MHz}, \quad \alpha_6 = -3,31 \text{ MHz}.$$

Reduktionsmethode für Kraftkonstanten mit geeigneten Isotopensubstitutionen

A. FADINI

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen *

(Z. Naturforsch. **24 a**, 689—690 [1969]; eingegangen am 18. März 1969)

Reduktionsmethode

Die überwiegende Zahl der Moleküle besitzt keine oder nur niedrige Symmetrie. Während für die relativ wenigen symmetrischen Moleküle zahlreiche Aussagen über die Schwingungen durch die Gruppentheorie gemacht und die damit verbundenen Eigenwertprobleme zur Berechnung der Molekülkraftkonstanten häufig stark in der Ordnung reduziert werden können, fehlte bisher eine entsprechende Reduktionsmethode für die nichtsymmetrischen Verbindungen. Eine solche Methode zur Reduktion der inversen Eigenwertprobleme kann durch geeignete Isotopensubstitutionen wie folgt angegeben werden:

Die Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} bleibt bei Isotopensubstitutionen stets gleich¹ (S. 182—185). Verändert werden die Spektralmatrix \mathbf{A} und die inverse Matrix der kinetischen Energie, \mathbf{G} . Nun läßt sich auf Grund der Formeln für \mathbf{G} nach DECIUS^{2, 1} (S. 303—306) zeigen, daß gerade bei nichtsymmetrischen, nichtzyklischen chemischen Verbindungen bei geeigneten Isotopensubstitutionen je nach dem Molekültyp nur 1, 2, 3, ..., $m < n(n+1)/2$ Elemente der Matrix \mathbf{G} verändert werden, wenn n die Ordnung des inversen Eigenwertproblems ist. Dies gilt auch für zahlreiche niedrigsymmetrische Moleküle nach der gruppentheoretischen Reduktion. Bei den hochsymmetrischen Molekülen der

Für das nächste Glied der Haloformreihe Bromoform HCBBr_3 ⁷⁹ berechnete ich durch Extrapolierung^{2, 3}:

$$\alpha_2 = 2,36 \text{ MHz}, \quad \alpha_3 = 0,54 \text{ MHz}.$$

Entsprechend berechnete ich durch Extrapolierung der bekannten Werte in der Methylhalidreihe für Methylfluorid FCH_3 :

$$\alpha_2 = 452 \text{ MHz}, \quad \alpha_3 = 546 \text{ MHz}.$$

I would like to thank Professor M. MIZUSHIMA for his interest in this experiment. — This work was supported by the National Bureau of Standards, Boulder Laboratories, Boulder, Colorado and by the National Institutes of Health, Research Grant GM 11 123.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II, 4. Band (B. STARCK, Molekelkonstanten aus mikrowellenspektroskopischen Messungen), Springer-Verlag, Berlin 1967.

Typen und Symmetriegruppen $\text{XY}_6(\text{O}_h)$, $\text{XY}_4(\text{T}_d)$, $\text{XY}_3(\text{D}_{3h})$ und $\text{XY}_4(\text{D}_{4h})$ bleibt beim Ersetzen von Y durch Y' im Problem der Ordnung $n=2$ wenigstens noch ein Glied in \mathbf{G} und \mathbf{G}' unverändert.

Diese Invarianz zahlreicher Elemente $G_{ik}^{(j)}$ von $\mathbf{G}^{(j)}$ erlaubt aus der linearen Beziehung der Säkulargleichung

$$\text{Sp}(\mathbf{G}^{(j)} \mathbf{F}) = \text{Sp} \mathbf{A}^{(j)} \quad (1)$$

mit $j=0$ für das Ausgangsmolekül, $j=1, 2, \dots$ für die isotopischen Moleküle und mit je $n(n+1)/2$ Unbekannten f_{ik} durch Auswahl geeigneter Isotopensubstitutionen und durch Subtraktion zweier linearer Gleichungen aus (1) die Reduktion auf eine lineare Gleichung mit einer Anzahl von f_{ik} -Gliedern entsprechend der Anzahl der veränderten Elemente $G_{ik}^{(j)}$ der beiden Matrizen³ $\mathbf{G}^{(j)}$.

Einige Anwendungen

Die Reduktion der Zahl der Unbekannten in der Lineargleichung der Säkulargleichung läßt zahlreiche Anwendungen zu, von denen wir hier einige aufzählen:

1. Es sind gelegentlich vollständig lineare Berechnungen sämtlicher oder einiger Kraftkonstanten möglich. Für die Ordnung $n=2$ sei $\text{XYZ}(\text{C}_{\infty v})$ genannt, das mit einem einzigen Isotopenfrequenzsatz von $\text{X'YZ}(\text{C}_{\infty v})$ linear berechnet werden kann. Für die Ordnung $n=3$ kann $\text{XYZ}_2(\text{C}_{2v})$ angeführt werden, bei dem die Symmetriekraftkonstante $F_{22} = f_{\text{XY}}$ mit einer Isotopensubstitution $\text{XY'Z}_2(\text{C}_{2v})$ aus den beiden linearen Gleichungen exakt berechnet werden kann. Dabei setzen wir bei den Matrizen \mathbf{F} und \mathbf{G} nach⁴ das allgemeine Valenzkraftfeld voraus.

2. Für zahlreiche höheratomige, nichtzyklische Moleküle reduziert sich die Zahl der betreffenden Kraftkon-

läßt sich oft nicht erzielen, wie das Beispiel $\text{XYZ}(\text{C}_s)$ beweist. Erst bei höheratomigen Molekülen kann auch damit eine Reduktion der Anzahl der unbekannten Kraftkonstanten durchgeführt werden. Ganz allgemein aber bricht das Reduktionsvermögen für die algebraischen Gleichungen eines Grades größer als 1 rasch zusammen.

⁴ K. VENKATESWARLU, P. THIRUGNANASAMBANDAM u. C. BALASUBRAMANIAN, Z. phys. Chem. **218**, 7 [1961].

* Zugleich Mitarbeiter am Rektoramt der Universität Stuttgart. Sonderdruckanforderungen bitte an Privatadresse: 74 Tübingen, Breuningstr. 31.

¹ E. B. WILSON JR., J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, Verlag McGraw-Hill, New York 1955.

² J. C. DECIUS, J. Chem. Physics **16**, 1025 [1948].

³ Eine entsprechende Vereinfachung analog Gl. (1) mit den quadratischen Gleichungen für \mathbf{F} aus der Säkulargleichung