

# Ultrarotspektren und Struktur von - und - Hexabromcyclohexan

Autor(en): **Zbinden, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft II

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112404>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Ultrarotspektren und Struktur von $\alpha$ - und $\beta$ -Hexabromcyclohexan

von R. Zbinden, Basel.

(24. II. 1953.)

### 1. Einleitung.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Absorptionsspektren der beiden Isomere  $\alpha$ - und  $\beta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> im Gebiete von 2–15  $\mu$  zu deuten und die Struktur der  $\alpha$ -Form zu finden. Für die  $\beta$ -Form ist diese bereits bekannt. Sie wurde von DICKINSON und BILICKE<sup>1)</sup> aus dem Röntgendiagramm von Einkristallen bestimmt. Danach hat der Kohlenstoffring die Sesselform, und die Brom-Atome sind alle symmetrisch nach aussen angeordnet (Stellung *a* in Fig. 9). Dieses Resultat wird — wie wir später sehen werden — auch durch das Absorptionsspektrum (Fig. 13a) bestätigt. Es bleibt uns also die Aufgabe, die Konfiguration der  $\alpha$ -Form zu finden. Zu diesem Zwecke werden wir zuerst alle geometrisch möglichen Stereo-Isomere abzählen und sehen, welche Konfigurationen für die  $\alpha$ -Form in Frage kommen. Eine eindeutige Strukturbestimmung ist erst an Hand der UR-Spektren möglich, deren Deutung in Abschnitt 5 besprochen wird.

### 2. Herstellung der Substanzen.

Hexabromcyclohexan wird durch Bromieren von Benzol unter Einwirkung von Licht hergestellt<sup>2)</sup>. Dabei entstehen im wesentlichen drei Stoffe:  $\alpha$ -,  $\beta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> und Para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Je nach den Bromierungsbedingungen ist das Mengenverhältnis verschieden. Hier seien zwei typische Fälle angeführt:

a) 100 g Brom + 100 g Benzol + 10 cm<sup>3</sup> 1%ige Sodalösung, während 50 Stunden an Rückflusskühler kochen und mit 1000 Wattlampe beleuchten. Ergebnis: 2,3 g  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>.

b) 100 g Brom + 20 g Benzol + 10 cm<sup>3</sup> 1%ige Sodalösung, während 50 Stunden rühren, mit Eiswasser kühlen und mit 1000 Wattlampe beleuchten. Ergebnis: 1 g  $\alpha$ -, 70 mg  $\beta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> und ganz wenig p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>.

Im besten Fall ist also die Ausbeute für die  $\beta$ -Form immer noch kleiner als 1%. Wird nach dem Abfiltrieren von b) die Flüssigkeit noch etwa zwei Wochen stehen gelassen, so kristallisiert Paradi-brombenzol in grossen Mengen (10 g) aus.

Die Reindarstellung der Isomere  $\alpha$ - und  $\beta$ - $C_6H_6Br_6$  erfolgte nach der Vorschrift von HENDRIKS<sup>3</sup>).

Da man von Hexachlorcyclohexan 5 Isomere kennt, haben wir vermutet, bei der entsprechenden Bromverbindung ausser den zwei schon bekannten noch weitere zu finden. Bei den Ansätzen a) und b) wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit und der Waschalkohol eingedampft. Von den Rückständen sowie vom festen Rohprodukt wurden UR-Spektren aufgenommen, um eventuell noch andere Substanzen nachzuweisen. In diesen Spektren konnten aber nur Banden von  $\alpha$ -,  $\beta$ - $C_6H_6Br_6$  und von  $p$ - $C_6H_4Br_2$  gefunden werden. Die Empfindlichkeit der Nachweismethode beträgt ca. 1%.

### 3. Diskussion der sterisch möglichen Isomere.

Das  $C_6H_6Br_6$ -Molekül hat nur Einfachbindungen. Wir nehmen deshalb an, die 4 Valenzen der C-Atome zeigen in Richtung der Ecken eines Tetraeders. Unter dieser Annahme sind für den  $C_6$ -Ring zwei Konfigurationen möglich: die Sessel- und die Wannenförmigkeit (Fig. 9). (Wir bemerken noch, dass der  $C_6$ -Ring bei der Sesselform stabil ist, während er für die Wannenförmigkeit ohne Energieänderung im Ring verdreht werden kann. Bei genügender Verdrehung entsteht aber wiederum ein wannenförmiger Ring.)

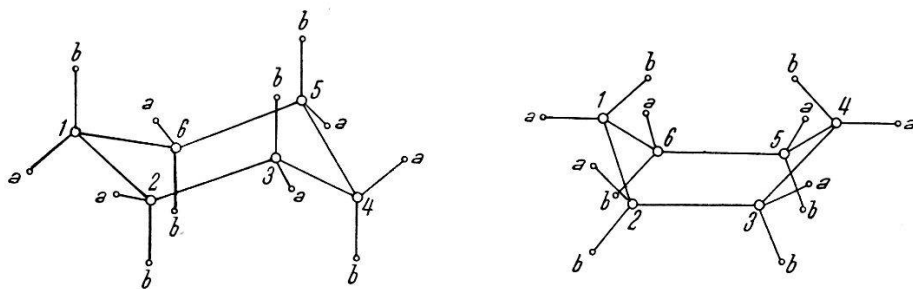


Fig. 9.

Sessel- und wannenförmiger Kohlenstoffring.

An jedes C- sei je ein H- und ein Br-Atom gebunden. Diese Annahme wird auch durch das UR-Spektrum bestätigt, denn bei einer anderen Verteilung der 6 Br- und 6 H-Atome würde im Spektrum eine typische  $CH_2$ -Absorptionsbande bei ca.  $7 \mu$  erscheinen müssen. Das ist aber nicht der Fall (vgl. Fig. 13).

Durch einfaches Abzählen erhält man die Anzahl der geometrisch möglichen Stereo-Isomere. Sie beträgt für die Sesselform 16, für

die Wannenform 36. Dabei ist zu beachten, dass bei der Sesselform 3, bei der Wannenform 12 Isomere ein Spiegelbild besitzen. Spiegelbilder unterscheiden sich im Absorptionsspektrum nicht, so dass wir für die Sesselform nur 13 und für die Wannenform 24 verschiedene Konfigurationen betrachten müssen.

Tabelle 3.

Nr.	Isomer	Symmetrie	Dipolmoment in Einheiten C-Br	Coulomb- Energie der Br-Atome	Sterische Hinderung Br	Zuordnung	
						Mecke Cl	Br
Sesselform							
1	aaaaaa	$D_{3d}$	0	1,00	—	$\beta$	$\beta$
2	baaaaa	$C_s$	$\frac{2}{3}\sqrt{6} = 1,63$	1,04	—	$\delta$	
3	baaaaa	$C_2$ $Sp$	$\frac{2}{3}\sqrt{6} = 1,63$	1,04	—	$\alpha$	$\alpha$
4	babaaa	$C_s$	$2\sqrt{2} = 2,83$	1,12	+		
5	baabaa	$C_{2h}$	0	1,05	—	$\epsilon$	
6	bbbaaa	$C_s$	$\frac{3}{4}\sqrt{3} = 2,31$	1,07	+	$\gamma$	
7	bbabaa	$C_1$ $Sp$	$\frac{2}{3}\sqrt{6} = 1,63$	1,11	+		
8	bababa	$C_{3v}$	4	1,25	+		
9	bbbbaa	$C_2$ $Sp$	$\frac{2}{3}\sqrt{6} = 1,63$	1,14	+		
10	bbbaba	$C_s$	$2\sqrt{2} = 2,83$	1,22	+		
11	bbabba	$C_{2h}$	0	1,15	+		
12	bbbbba	$C_s$	$\frac{2}{3}\sqrt{6} = 1,63$	1,23	+		
13	bbbbbb	$D_{3d}$	0	1,30	+		
Wannenform							
14	aaaaaa	$C_{2v}$	$\frac{4}{3}\sqrt{2} = 1,88$	1,06	+		
15	abaaaa	$C_1$ $Sp$	$\frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,94$	1,04	+		
16	abaaaa	$C_s$	$\frac{4}{3}\sqrt{2} = 1,88$	1,08	+		
17	abaaba	$C_2$ $Sp$	$\frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,94$	1,04	—		
18	abaaab	$C_s$	$\frac{2}{3}\sqrt{2} = 0,94$	1,06	+		
19	abbaba	$C_1$ $Sp$	$\frac{2}{3}\sqrt{14} = 2,49$	1,26	+		
20	abbabb	$C_{2v}$	$\frac{8}{3}\sqrt{2} = 3,77$	1,26	+		

$Sp$  = Spiegelbild.

Mit Hilfe des Kalottenmodells nach STUART<sup>4)</sup> sieht man, dass von den 24 geometrisch möglichen Isomeren mit wannenförmigem Ring 17 sterisch sehr stark gehindert sind, nämlich diejenigen, bei welchen die Plätze 1b oder 4b (Fig. 9) durch Brom-Atome besetzt sind. Diese 17 Isomere kommen also nicht in Frage für die Struktur von  $\alpha$ - $C_6H_6Br_6$ . Die restlichen 20 Isomere der Wannen- und Sessel-

form sind mit ihren Symmetriegruppen in Tab. 3 aufgeführt. (Für die Sesselform sind die 13 Möglichkeiten schon bei KAUER<sup>5)</sup> erwähnt.) Aber auch von diesen 20 Isomeren sind wegen der grossen Br-Atome noch 15 sterisch gehindert (+ in Tab. 3), allerdings in viel geringerem Masse als die vorhin erwähnten 17 Wannformen. Für die  $\alpha$ -Form kommen also nur noch die fünf Konfigurationen 1, 2, 3, 5 und 17 in Frage (Tab. 3). Da das Molekül nur näherungsweise durch ein Modell aus starren Holzkugeln dargestellt werden kann, geben wir noch ein Kriterium an, das bestätigt, dass die Wahrscheinlichkeit sehr gross ist, dass die  $\alpha$ -Form durch eines der 5 erwähnten Isomere verwirklicht wird. Wir rechnen nämlich — auf Vorschlag von Prof. R. MECKE\*) — die Coulomb-Energie der 6 Brom-Kerne für die 20 in Tab. 3 erwähnten Konfigurationen aus. Darunter verstehen wir die Energie, die nötig ist, um alle Bromkerne von der Entfernung unendlich in ihre Gleichgewichtslage im Molekül zu bringen. Für die Kerne nehmen wir ein Coulomb-Potential an. Die Elektronen werden dabei nicht berücksichtigt. Wir nehmen nun an, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei der Bromierung ein bestimmtes Isomer entsteht, abnimmt mit grösser werdender Coulomb-Energie. Natürlich ist das nur ein grobes, qualitatives Kriterium für die Möglichkeit einer bestimmten Form. Aus Tab. 3 sieht man, dass die 5 Konfigurationen, die sterisch nicht gehindert sind, auch die kleinste Abstossungsenergie besitzen (mit Ausnahme von 15, das eine kleine Abstossungsenergie besitzt, aber sterisch doch schwach gehindert ist). Diese ist für die  $\beta$ -Form (Nr. 1) auf 1 normiert. Wir dürfen deshalb mit ziemlich grosser Sicherheit annehmen, dass das  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> eine der 4 isomeren Formen 2, 3, 5 oder 17 hat.

Ein weiteres Hilfsmittel für die Isomerenzuordnung ist durch die Messung des Dipolmoments des Moleküls gegeben. In Tab. 3 ist das Gesamtdipolmoment eingetragen, das bei der entsprechenden Konfiguration theoretisch zu erwarten ist. Dabei wurde bei der Rechnung das Moment der CBr-Bindung zu 1 angenommen. Absolute Werte können zum voraus nicht angegeben werden, da man das Moment der einzelnen Bindungen nicht kennt. R. MECKE und SCHILL\*\*) haben durch DK-Messungen für die 5 Chlorisomere das Dipolmoment bestimmt. LIND, HOBBS und GROSS<sup>6)</sup> haben dieselben Resultate erhalten:

$$\begin{array}{l} \alpha: 2,14D \quad \beta: 0 \quad \gamma: 2,84D \\ \delta: 2,21D \quad \varepsilon: 0 \quad (1D = 1 \text{ Debey} = 10^{-18} \text{ cgs-Einh.}). \end{array}$$

\*) Inst. für Phys. Chemie, Freiburg i. Br.

\*\*) Mündliche Mitteilung.

Es war R. MECKE möglich, aus dem Verhältnis der gemessenen Werte die 5 Chlorisomere den Formen 3, 1, 6, 2 und 5 zuzuordnen. Dabei könnten allerdings  $\alpha$  und  $\delta$  noch vertauscht sein. Wir haben nun versucht, in ähnlicher Weise für das  $\alpha$ -Bromisomer Schlüsse über die Struktur des Moleküls zu ziehen. Herr Prof. MECKE war so freundlich und hat von unserem  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> ebenfalls das Dipolmoment bestimmt und den Wert

$$1,95 \pm 0,02 D$$

erhalten. Für das Hexabromcyclohexan gibt es allerdings keine weiteren Isomere, so dass kein *Verhältnis* der Dipolmomente bestimmt werden könnte. Doch ist für die einzelne C-Cl- und C-Br-Bindung nach PAULING<sup>7)</sup> das Dipolmoment ungefähr gleich gross (Abweichungen kleiner als 5%). Deshalb dürfen wir den Wert 1,95 D direkt mit den Werten für die Chlorisomere vergleichen. Aus Tab. 3 sieht man, dass wegen des Dipolmoments von den 4 sterisch und energetisch wahrscheinlichsten Isomeren 2, 3, 5 und 17 für das  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> nur noch die beiden Formen 2 und 3 in Frage kommen. Welche der beiden Konfigurationen im  $\alpha$ -Isomer verwirklicht ist, werden wir mit Hilfe des UR-Spektrums von Kristallen mit polarisierter Strahlung feststellen können, da die Formen 2 und 3 verschiedene Symmetrien, nämlich C<sub>s</sub> und C<sub>2</sub> besitzen.

#### 4. Normalschwingungen der Konfigurationen 1, 2 und 3 und ihre UR-Aktivitäten.

Um die Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hexabromcyclohexan zu deuten und obige Frage der Zuordnung zu entscheiden, müssen wir zuerst untersuchen, was für Normalschwingungen die Formen 1 (D<sub>3d</sub>), 2 (C<sub>5</sub>) und 3 (C<sub>2</sub>) (Tab. 3) haben können, und welche dieser Schwingungen UR-aktiv sind. Dies ist das Ziel dieses Abschnittes.

Wir legen ein Koordinatensystem in das Molekül, wie es in Fig. 10 angegeben ist. Wenn  $N$  die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet, so ist die Zahl der echten Normalschwingungen  $3N-6$ . Dies ergibt für den C<sub>6</sub>-Ring 12 und für das ganze C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>-Molekül 48. Von den 3 Symmetriegruppen D<sub>3d</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>s</sub> ist in den Tab. 4, 5 und 6 für die verschiedenen Symmetriegruppen der Charakter eingetragen. Darunter versteht man die Spuren der Matrizen, die zur irreduziblen Darstellung des betreffenden Symmetrietypus gehören<sup>8)</sup>. Weiter ist für das C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>-Molekül (die  $\beta$ -Form hat die Symmetrie D<sub>3d</sub>, die  $\alpha$ -Form C<sub>2</sub> oder C<sub>s</sub>) die Zahl der echten und unechten (Translationen  $T$  und Rotationen  $R$ ) Normalschwingungen und ihre



UR-Aktivität für die verschiedenen Typen angegeben.  $M_x$ ,  $M_y$  und  $M_z$  bedeuten, dass bei einer aktiven Schwingung das elektrische Dipolmoment in der entsprechenden Richtung geändert wird.

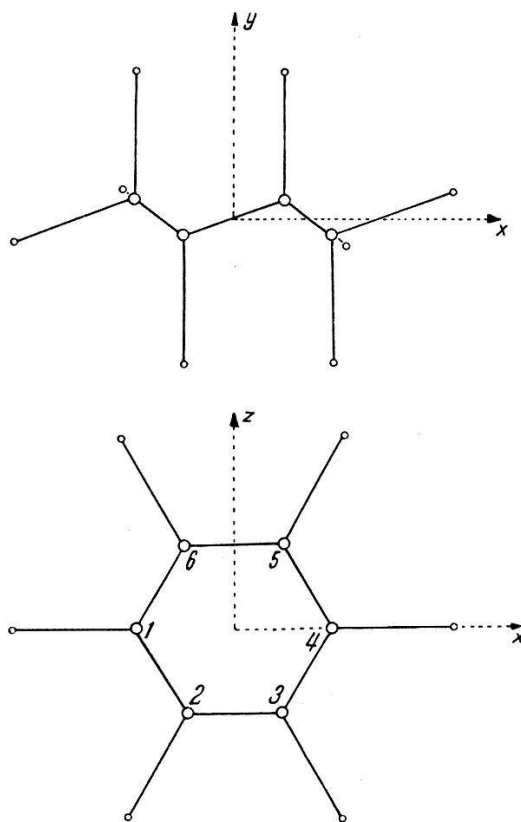


Fig. 10.

Koordinatensystem in sesselförmigem Ring.

Unter Berücksichtigung des Charakters (Tab. 4) sind in Fig. 11 die Formen aller Normalschwingungen des  $C_6$ -Ringes und in Fig. 12

Tabelle 4.

$D_{3d}$ , 6 Klassen, wobei  $C_3$  in Richtung der  $y$ -Achse.

Symmetrietypen	$E$	$+120$ $-120$		$+60$ $-60$		$3 C_2$	$3 \sigma_d$	$i$	Echte NS		$T, R$	Aktiv
		$C_3$	$C_3$	$S_6$	$S_6$				$C_6$ -Ring	$C_6H_6Br_6$ $\beta^-$		
$A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	2	6	—	—
$A_{1u}$	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	1	3	—	—
$A_{2g}$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	0	2	$R_y$	—
$A_{2u}$	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	1	5	$T_y$	$M_y$
$E_g$	2	$2 \cos$ $(\pm 2 \cdot 120^\circ)$	$2 \cos$ $(\pm 2 \cdot 60^\circ)$	$2 \cos$ $(\pm 2 \cdot 60^\circ)$	0	0	$2 \cos$ $(\pm 2 \cdot 180^\circ)$	+2	$2 \times 2$	$2 \times 8$	$R_x R_z$	—
$E_u$	2	$2 \cos$ $(\pm 120^\circ)$	$2 \cos$ $(\pm 60^\circ)$	$2 \cos$ $(\pm 60^\circ)$	0	0	$2 \cos$ $(\pm 180^\circ)$	-2	$2 \times 2$	$2 \times 8$	$T_x T_z$	$M_x M_z$

die echten des  $\beta$ - $C_6H_6Br_6$ -Moleküls eingezeichnet. Je nach der Form sind sie als Valenzdehnungs- oder Biegungsschwingungen mit  $\nu$  bzw. mit  $\delta$  bezeichnet.

**Tabelle 5.**  
 $C_2$ , 2 Klassen,  $C_2$  in Richtung der Z-Achse.

Symmetrie- typen	$E$	$C_2$	Echte NS		$T, R$	Aktiv
			$C_6$ -Ring	$C_6H_6Br_6$ $\alpha^-$		
$A$	+1	+1	7	25	$T_z R_z$	$M_z$
$B$	+1	-1	5	23	$T_x T_y R_x R_y$	$M_x M_y$

**Tabelle 6.**  
 $C_s$ , 2 Klassen,  $\sigma$  in  $xy$ -Ebene.

Symmetrie- typen	$E$	$\sigma$	Echte NS		$T, R$	Aktiv
			$C_6$ -Ring	$C_6H_6Br_6$ $\alpha^-$		
$A'$	+1	+1	7	27	$T_x T_y R_z$	$M_x M_y$
$A''$	+1	-1	5	21	$T_z R_x R_y$	$M_z$

Nach Tab. 4 sind für die  $\beta$ -Form ( $D_{3d}$ ) nur die Typen  $A_{2u}$  und  $E_u$  aktiv. Man erkennt übrigens aus Fig. 12, dass sich für die andern Typen das Gesamtdipolmoment des Moleküls während der Schwin-

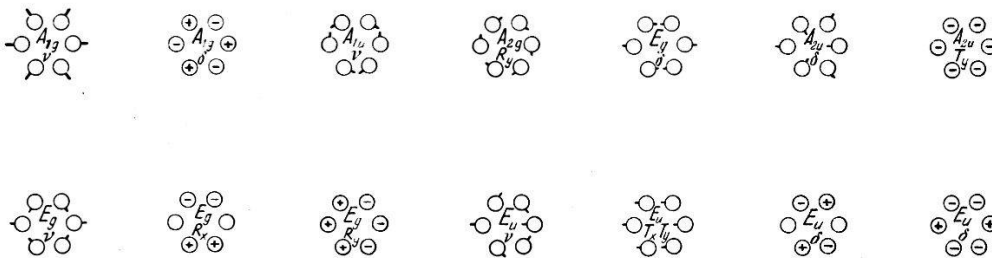


Fig. 11.  
 Normalschwingungen des  $C_6$ -Ringes.

gung nicht ändern kann. Bei der  $\alpha$ -Form dagegen, die die Symmetrie  $C_s$  oder  $C_2$  haben kann, werden alle Normalschwingungen aktiv. Im Falle von  $C_s$  ist an einem (Nr. 1 in Fig. 10), im Falle von  $C_2$  an zwei (Nr. 2 und 3 in Fig. 10) C-Atomen das Brom- mit dem Wasserstoff-Atom vertauscht. Wir fassen diese Vertauschung als Störung auf, so dass der Charakter der Schwingung erhalten bleibt, d. h. z. B. eine  $CH-\delta$ -Schwingung bleibt eine solche im gestörten



Molekül. Wenn diese Störung nicht allzu gross ist, wird die Frequenz der Schwingung nur wenig verschoben. Ebenso wird auch die Entartung der  $E_u$ - und  $E_g$ -Schwingungen nur schwach oder gar nicht aufgehoben sein. Das Experiment bestätigt diese Betracht-

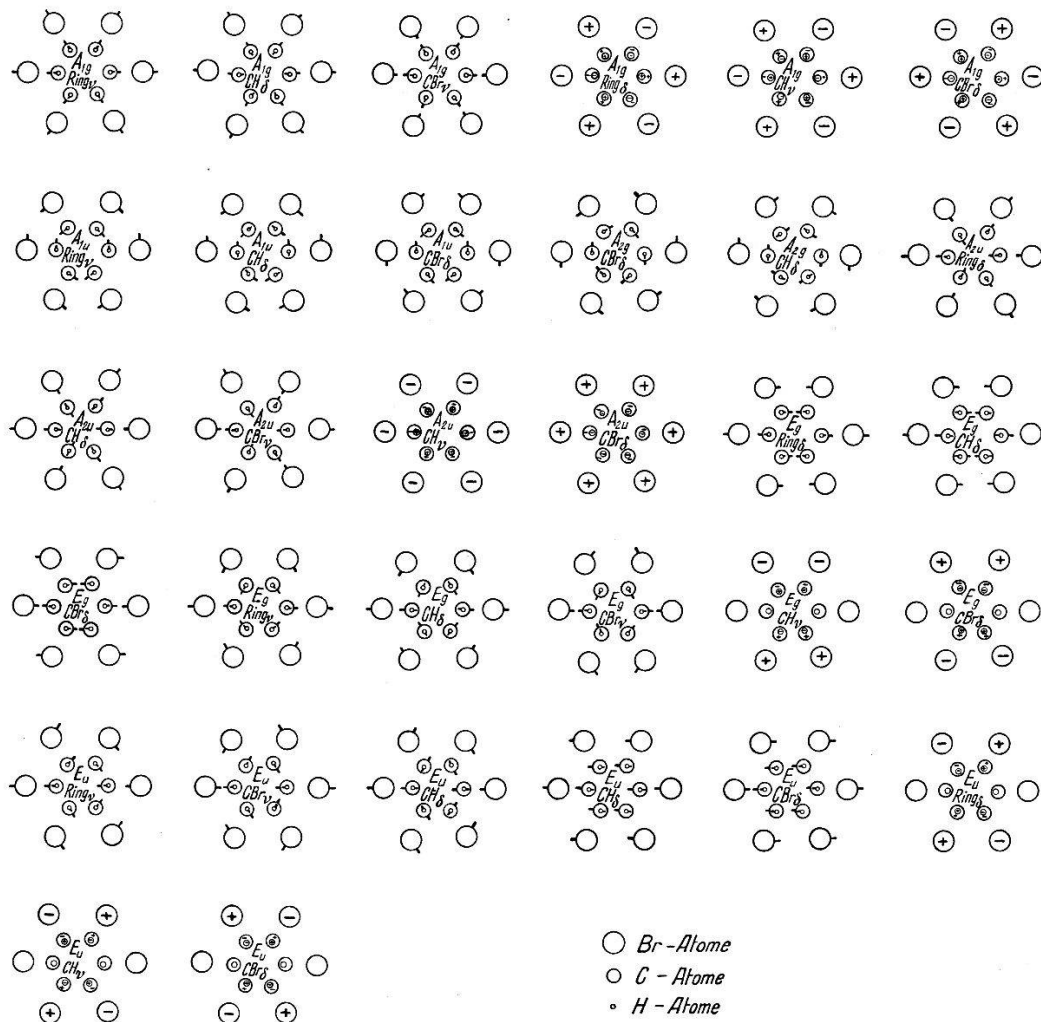


Fig. 12.

Normalschwingungen von  $\beta\text{-C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$ .

tung. Wir werden nämlich aus dem Spektrum sehen, dass die  $\alpha$ -Form nur 8 CH- $\delta$ -Banden (wie man es bei der Symmetrie  $D_{3d}$  erwarten würde) aufweist; bei Aufhebung der Entartung müssten es 12 sein.

Um aus der  $\beta$ -Form die  $\alpha$ -Form zu erhalten, muss an einem (für die Symmetrie  $C_s$ ), bzw. an zwei (für die Symmetrie  $C_2$ ) C-Atomen das Brom mit dem Wasserstoff vertauscht werden. Die Symmetrie wird dadurch erniedrigt, so dass im Falle von  $C_s$  noch eine Ebene, die mit der  $xy$ -Ebene zusammenfällt, im Falle von  $C_2$  noch eine zweizählige Achse in der  $z$ -Richtung übrig bleibt. Dadurch wird aber die Anzahl der Symmetrieklassen und -typen auf 2 reduziert.

Tabelle 7.

Charakteristische Eigenschwingungen	Symmetrietypen und ihre UR-Aktivität			MECKE $C_6H_6Cl_6$ 9)	Unsere Werte Brom-Isomere	
	$D_{3d}$	$C_2$	$C_s$		$\beta$	$\alpha$
$CH_\nu$ 2900 $cm^{-1}$	$A_{1g}$ —	$A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$	(2960)	—	(2900)
	$A_{2u}$ $M_y$	$B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$	(2900)	(2900)	(2900)
	$E_g$ — $E_g$ —	$A$ $M_z$ $B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	(2900)	—	(2900)
	$E_u$ $M_xM_z$ $E_u$ $M_xM_z$	$B$ $M_xM_y$ $A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	(2900)	(2900)	(2900)
$CH_\delta$ 1000— 1400 $cm^{-1}$	$A_{1g}$ —	$A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$	(1100)	—	1085
	$A_{1u}$ —	$A$ $M_z$	$A''$ $M_z$	(1345)	—	1331
	$A_{2g}$ —	$B$ $M_xM_y$	$A''$ $M_z$	?	—	1195
	$A_{2u}$ $M_y$	$B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$	1309	1297	1296
	$E_g$ — $E_g$ —	$A$ $M_z$ $B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	(1260)	—	1226
	$E_g$ — $E_g$ —	$A$ $M_z$ $B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	1027	—	1180
	$E_u$ $M_xM_z$ $E_u$ $M_xM_z$	$B$ $M_xM_y$ $A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	1230	1170 1152	1160 1154
	$E_u$ $M_xM_z$ $E_u$ $M_xM_z$	$B$ $M_xM_y$ $A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	1048	1028 1018	1021
Ring $\nu$ 700— 1000 $cm^{-1}$	$A_{1g}$ —	$A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$	790	—	712
	$A_{1u}$ —	$A$ $M_z$	$A''$ $M_z$	(950)	—	941
	$E_g$ — $E_g$ —	$A$ $M_z$ $B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	856	—	783 790
	$E_u$ $M_xM$ $E_u$ $M_xM$	$B$ $M_xM_y$ $A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	905	853	880
C—Br $\nu$ <700 $cm^{-1}$ bzw. C—Cl $\nu$ <750 $cm^{-1}$	$A_{1g}$ —	$A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$	670	—	?
	$A_{2u}$ $M_y$	$B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$	(750)	663	(680)
	$E_g$ — $E_g$ —	$A$ $M_z$ $B$ $M_xM_y$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	730	—	?
	$E_u$ $M_xM_z$ $E_u$ $M_xM_z$	$B$ $M_xM_y$ $A$ $M_z$	$A'$ $M_xM_y$ $A''$ $M_z$	755	?	?

() = Zuordnung unsicher.

? = ungedeutet oder Bande liegt nicht mehr im gemessenen Spektralgebiet.

Die Anzahl der Normalschwingungen bleibt dagegen erhalten, so dass bei der oben erwähnten Vertauschung der H- mit den Br-Atomen die Typen der Gruppe  $D_{3d}$  in diejenigen der Gruppe  $C_s$  oder  $C_2$  übergehen. Wie das im einzelnen geschieht, ist in Tab. 7 angegeben. (Wir erwähnen noch, dass eine entartete Schwingung der Gruppe  $D_{3d}$  im allgemeinen in zwei nicht entartete der Gruppe  $C_s$  oder  $C_2$  aufgespalten wird; die zwei Schwingungen gehören dann verschiedenen Symmetrietypen an.) Die Tabelle enthält eine Zusammenstellung aller echten Normalschwingungen, die in das Wellenlängengebiet von 2–15  $\mu$  fallen, geordnet nach charakteristischen Eigenschwingungen. Für die schon erwähnten Punktgruppen  $D_{3d}$ ,  $C_2$  und  $C_s$  sind die Auswahlregeln angegeben, d. h. die Richtung, in welcher das elektrische Dipolmoment schwingen kann. Weiter sind die durch R. MECKE<sup>9)</sup> zugeordneten Frequenzen von  $C_6H_6Cl_6$  aufgeführt. Die zwei letzten Kolonnen enthalten unsere Deutung der Spektren von  $\beta$ - und  $\alpha$ - $C_6H_6Br_6$ , die wir im nächsten Abschnitt erläutern werden.

### 5. Spektren.

Die Absorptionsspektren von  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ - $C_6H_6Br_6$  sind in Fig. 13a) und b) gegeben. Wir mischten die Kristalle im Verhältnis 1:1 mit Paraffinöl und mahlten sie zu einer Korngrösse von 1–2  $\mu$ . Dieses Gemisch wurde bei einer Schichtdicke von 0,05 mm zwischen zwei Steinsalzplatten aufgenommen. Die Paraffinabsorptionsbanden sind punktiert eingezeichnet.

#### 5.1. $\beta$ - $C_6H_6Br_6$ .

Das Molekül hat die Symmetrie  $D_{3d}$ , deshalb sind nur wenige Normalschwingungen UR-aktiv. Nach den Auswahlregeln in Tab. 7 erwartet man 2  $CH_\nu$ -, 3  $CH_\delta$ -, 1 Ring $\nu$ - und 2  $CBr_\nu$ -Absorptionsbanden. Es ist möglich, dass die beiden letzteren nicht im betrachteten Spektralbereich (650–4000  $cm^{-1}$ ) liegen. Die  $CBr_\delta$ - und die Ring $\delta$ -Schwingungen absorbieren ebenfalls bei Frequenzen kleiner als 600  $cm^{-1}$ . Die  $CH_\delta$ -Frequenzen fallen bei ca. 2900  $cm^{-1}$  zusammen.

Im Gebiete der CH-Schwingungen findet man tatsächlich 3 Absorptionsbanden; zwei davon sind doppelt. Ihre Zuordnung ist folgende:

$$\begin{array}{rcl}
 1297 \text{ cm}^{-1} & : & A_{2u} \\
 1028 \text{ cm}^{-1} & \left. \vphantom{1028} \right\} & E_u \\
 1018 \text{ cm}^{-1} & \left. \vphantom{1018} \right\} & \\
 1170 \text{ cm}^{-1} & \left. \vphantom{1170} \right\} & E_u \\
 1152 \text{ cm}^{-1} & \left. \vphantom{1152} \right\} & 
 \end{array}$$

Beim  $\beta$ -Chlorisomer sind die entsprechenden Frequenzen nach etwas grösseren Werten verschoben (vgl. Tab. 7). Die  $E_u$ -Banden bei 1230

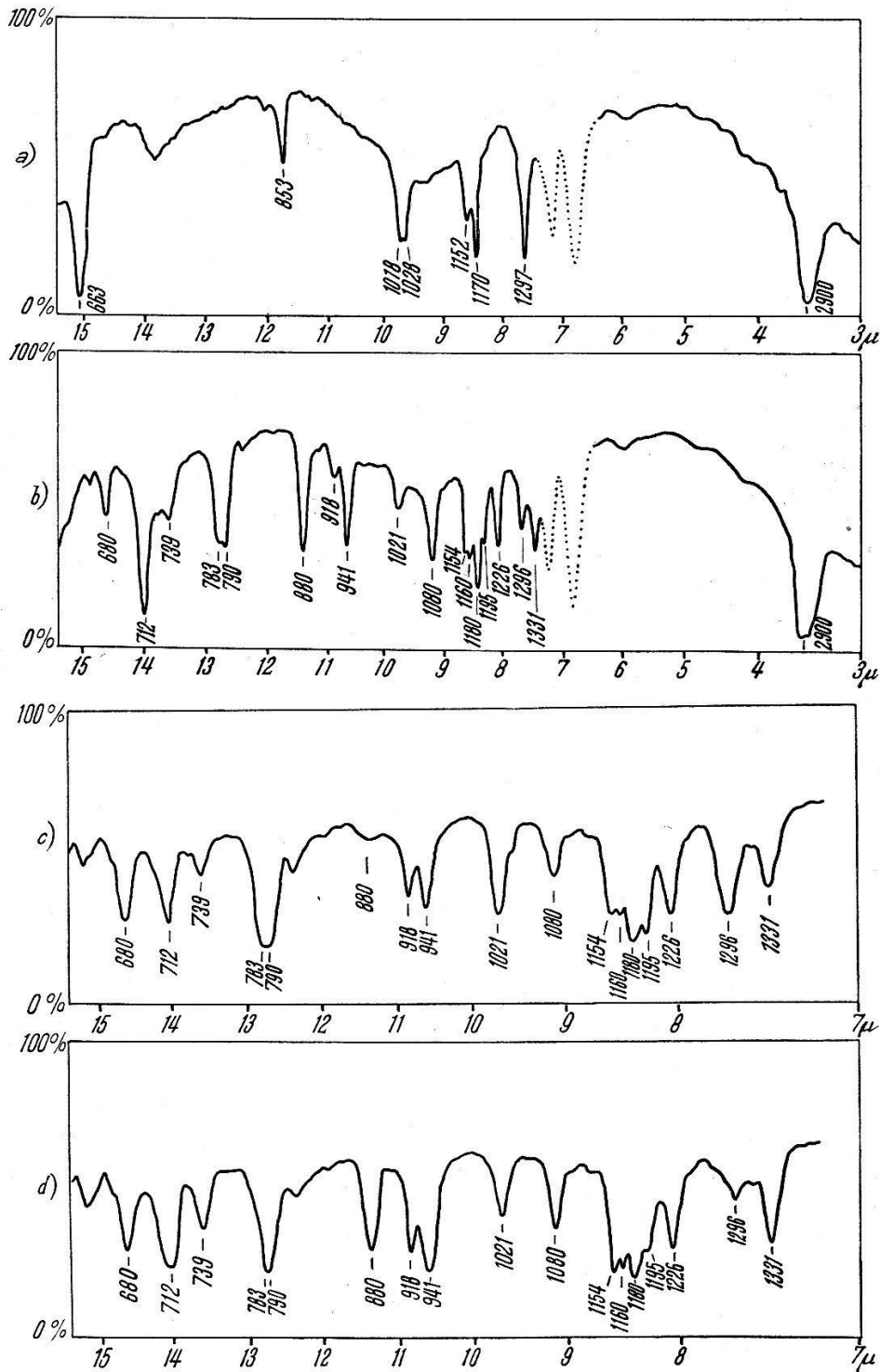


Fig. 13.

- Spektren von a)  $\beta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>;  
 b)  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>;  
 c)  $\alpha$ -Form, polarisierte Strahlung, elektrischer Feldvektor parallel zur  $y$ -Achse;  
 d) wie c), elektrischer Feldvektor parallel zur  $z$ -Achse.

\*

und  $1048\text{ cm}^{-1}$  sind dort einfach, was man auch erwartet, wenn das Molekül wirklich die Symmetrie  $D_{3d}$  besitzt. Die schwache Aufhebung der Entartung beim Bromisomer kann man sich nur dadurch erklären, dass wegen der grossen Bromatome die Moleküle im Kristallgitter schwach deformiert werden. Die  $E_u$ -Ring $_{\nu}$ -Schwingung liegt bei  $853\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei  $663\text{ cm}^{-1}$  kann nur zu einer CBr $_{\nu}$ -Schwingung gehören. Ihr Typ ist  $A_{2u}$ \*)).

### 5.2. $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>.

In den Punktgruppen  $C_2$  und  $C_s$ , die nach den Ausführungen in Abschnitt 3) für die  $\alpha$ -Form noch in Frage kommen, sind alle Normalschwingungen UR-aktiv. Nach Tab. 7 sollte das Molekül 6 (4) CH $_{\nu}$ -, 12 (8) CH $_{\delta}$ -, 6 (4) Ring $_{\nu}$ - und 6 (4) CBr $_{\nu}$ -Schwingungen besitzen. Infolge von Entartung ist bei der Symmetriegruppe  $D_{3d}$  diese Anzahl reduziert. Die Anzahl der Normalschwingungen ist durch die Zahlen in Klammern gegeben, wenn bei  $C_2$  und  $C_s$  dieselbe Entartung vorliegt wie bei der Gruppe  $D_{3d}$ . Im Spektrum finden wir tatsächlich nur 8 (Substanzen in CS<sub>2</sub> gelöst) bzw. 9 (feste Kristalle in Paraffinöl) CH $_{\delta}$ - und 4 (eine doppelt) Ring $_{\nu}$ -Absorptionsbanden. Bei der  $\alpha$ -Form ist also die Entartung nur schwach oder gar nicht aufgehoben, wie wir schon in Abschnitt 4 bemerkt haben. Die CH-Frequenzen können wir nicht diskutieren, da sie alle bei ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  zusammenfallen. Die einzige CBr $_{\nu}$ -Frequenz, die wir noch messen können, liegt bei  $680\text{ cm}^{-1}$ . Wir ordnen ihr wie bei der  $\beta$ -Form den Symmetrietyp  $A_{2u}$  zu (vgl. Anmerkung\*), doch müssen wir hier etwas vorsichtiger sein in bezug auf diese Zuordnung, da die Br-Atome im  $\alpha$ -Isomer keinen Sechsering bilden. Die Zahl 680 ist deshalb in Tabelle 7 eingeklammert.

Durch Vergleich mit dem Spektrum der  $\beta$ -Form, den Zuordnungen der Absorptionsbanden des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> durch R. MECKE<sup>9)</sup> (Tab. 7) und unter Anwendung der in der Anmerkung\*) angeführten Regel, können wir folgende 5 CH $_{\delta}$ - und alle Ring $_{\nu}$ -Absorptionsbanden ihren Schwingungstypen zuordnen (wir beziehen uns trotz der Symmetrie  $C_2$  oder  $C_s$  auf die entsprechenden Typen

\*) Es gilt ganz allgemein, dass bei einem stumpfwinkligen Ringsystem diejenige charakteristische Schwingung (z. B. Ring $_{\nu}$ ) mit der höchsten Symmetrie ( $A_{1g}$ ) die kleinste Frequenz, diejenige mit der niedrigsten Symmetrie ( $A_{2u}$ ) die höchste Frequenz besitzt. Die Frequenzen der entarteten Schwingungen liegen dazwischen. Bei einem spitzwinkligen Ringsystem (Dreieck) ist es gerade umgekehrt. Diese Regel sieht man leicht ein, wenn man für einen Ring die Normalschwingungen ausrechnet, unter der Annahme von charakteristischen Bindungsfrequenzen und dass nur zwischen benachbarten Atomen eine Kopplung bestehe.

der Gruppe  $D_{3d}$  (vgl. Seite 138 oben), weil nur dadurch eine genügende Differenzierung der Normalschwingungen möglich ist):

CH <sub>δ</sub> : 1331 cm <sup>-1</sup> : A <sub>1u</sub>	Ring <sub>ν</sub> : 712 cm <sup>-1</sup> : A <sub>1g</sub>
1296 cm <sup>-1</sup> : A <sub>2u</sub>	783 cm <sup>-1</sup> } : E <sub>g</sub>
1160 cm <sup>-1</sup> } : E <sub>u</sub>	790 cm <sup>-1</sup> }
1154 cm <sup>-1</sup> }	880 cm <sup>-1</sup> : E <sub>u</sub>
1085 cm <sup>-1</sup> : A <sub>1g</sub>	941 cm <sup>-1</sup> : A <sub>1u</sub>
1021 cm <sup>-1</sup> : E <sub>u</sub>	

Bei dieser Zuordnung haben wir die Banden der gleichen Frequenz im Spektrum der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form miteinander identifiziert. Das ist nicht zum vorneherein zulässig, denn es könnten ja Frequenzverschiebungen zwischen den beiden Formen auftreten. Dies scheint nun allerdings für die CH<sub>δ</sub>-Schwingungen nicht der Fall zu sein. Das Doublett 1160 und 1154 cm<sup>-1</sup> entspricht sicher demjenigen von 1170 und 1152 cm<sup>-1</sup> der  $\beta$ -Form; denn im Spektrum einer CS<sub>2</sub>-Lösung der  $\alpha$ -Form findet man an dieser Stelle nur eine einfache Absorptionsbande bei 1154 cm<sup>-1</sup>. Eine Deformation des Moleküls im Kristallgitter vermag also für beide Formen die Entartung aufzuheben. Die Aufspaltung, bzw. die Deformation, ist bei der  $\beta$ -Form grösser als bei der  $\alpha$ -Form. Der Grund ist wohl der, dass die Moleküle im Kristall der  $\beta$ -Form kleinere Abstände haben. Die Dichte beträgt nämlich für das  $\beta$ -Isomer 3,197 g/cm<sup>3</sup> <sup>1)</sup>, für die  $\alpha$ -Form dagegen nur 2,78 g/cm<sup>3</sup>.

Von den CH<sub>δ</sub>-Banden bleiben nur noch diejenigen bei 1180, 1195 und 1226 cm<sup>-1</sup> ungedeutet. Die eindeutige Zugehörigkeit der einzelnen Frequenzen zu den 3 noch übrig bleibenden Typen werden wir aus den Spektren mit polarisiertem UR bestimmen können.

### 5.3. Spektren von $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> mit polarisiertem UR.

Die Anzahl der charakteristischen Banden ist nach Tabelle 7 für die Gruppen  $C_s$  und  $C_2$  gleich. Man kann also aus dieser Anzahl nicht auf die eine oder andere Symmetrie schliessen. Dagegen werden wir aus den Spektren mit polarisiertem UR von Einkristallen zwischen der Symmetrie  $C_2$  und  $C_s$  unterscheiden können. Dies ist allerdings nur möglich, wenn in bezug auf die Orientierung der Moleküle im Einkristall eine Richtung ausgezeichnet ist. Von  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> haben wir für diese Untersuchung dünne Einkristalle von 1–2 mm<sup>2</sup> Fläche und ca. 40  $\mu$  Dicke gezüchtet, die — alle gleich orientiert — mit einer sehr dünnen Bienenwachsschicht auf eine Steinsalzplatte gekittet wurden.



Die Kristalle sind monoklin-holoedrisch, d. h. die Symmetrieelemente sind eine zweizählige Achse  $C_2$  und eine Ebene  $\sigma$ . Fig. 14 zeigt die Form eines Kristallplättchens. Wir wählen ein Koordinatensystem so, dass die  $yz$ -Ebene mit der Zeichenebene (= NaCl-Platte) und mit  $\sigma$  zusammenfällt. Der Kristall ist optisch zweiachsig. Die eine der optischen Achsen fällt mit der  $x$ -Achse und mit  $C_2$  zusammen, die andere liegt irgendwie in der  $xz$ -Ebene. Die Kristalle weisen eine sehr gute Spaltbarkeit in der  $zy$ - und in der  $xy$ -Ebene auf. Die Fig. 13c und d sind die Spektren, aufgenommen mit polarisierter Strahlung, wobei der elektrische Feldvektor parallel zur  $y$ - bzw. zur  $z$ -Achse schwingt. Wie man aus den Spektren sieht, sind die Kristalle noch etwa dreimal zu dick, denn schwache Absorptionsbanden in 13b wie z. B. diejenigen bei 739 und 918  $\text{cm}^{-1}$  (die wir für irgendwelche Ober- oder Kombinations-Schwingungen halten) werden jetzt ziemlich intensiv; die starken Banden der

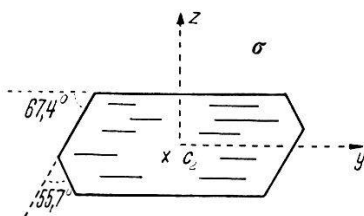


Fig. 14.

Kristall von  $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$ .

Grundschiwingungen werden verbreitert. Leider war es experimentell nicht möglich, Plättchen von nur 10–15  $\mu$  Dicke herzustellen. Trotzdem kann man aber aus den Spektren 13c) und d) entscheiden, welcher Symmetriegruppe die  $\alpha$ -Form angehört. Wenn in der Anordnung der Moleküle im Kristall eine Richtung ausgezeichnet ist, so müssen bei verschiedener Polarisationsrichtung die Spektren Unterschiede zeigen. Nach den Auswahlregeln in Tab. 7 verhalten sich die Banden vom selben Symmetriotyp gleich. Für die in Abschnitt 5.2. zugeordneten Banden ergibt sich für die Gruppen  $C_2$  und  $C_s$  folgendes Bild:

Symmetrie $C_2$	Symmetrie $C_s$
$\left. \begin{array}{l} A_{1g} \ 1085 \ \text{cm}^{-1} \\ A_{1u} \ 1331 \ \text{cm}^{-1} \\ A_{1g} \ 712 \ \text{cm}^{-1} \\ A_{1u} \ 941 \ \text{cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{Typ } A \ (M_z)$	$\left. \begin{array}{l} A_{1g} \ 1085 \ \text{cm}^{-1} \\ A_{2u} \ 1296 \ \text{cm}^{-1} \\ A_{1g} \ 712 \ \text{cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{Typ } A' \ (M_x, M_y)$
$A_{2u} \ 1296 \ \text{cm}^{-1} \ \text{Typ } B \ (M_x, M_y)$	$\left. \begin{array}{l} A_{1u} \ 1331 \ \text{cm}^{-1} \\ A_{1u} \ 941 \ \text{cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{Typ } A'' \ (M_y)$



Hat das Molekül z. B. die Symmetrie  $C_2$ , so müssen sich die 4 Absorptionsbanden vom Typ  $A$  bei Änderung der Polarisationsrichtung im gleichen Sinne ändern; die Bande vom Typ  $B$  verhält sich umgekehrt wie die Banden vom Typ  $A$ . Das Analoge gilt für die Symmetriegruppe  $C_s$ , die die Typen  $A'$  und  $A''$  besitzt. Im Spektrum 13c absorbieren die Schwingungen bei 1085, 1331, 712 und 941  $\text{cm}^{-1}$  stärker und diejenige bei 1296  $\text{cm}^{-1}$  schwächer als im Spektrum 13d. Daraus folgt eindeutig, dass die ersten 4 erwähnten Schwingungen zum selben Typ gehören. *Das  $\alpha$ - $C_6H_6Br_6$ -Molekül besitzt folglich die Symmetrie  $C_2$ . Es hat also wie  $\alpha$ - $C_6H_6Cl_6$  die Konfiguration Nr. 3 in Tabelle 3.* Von den drei noch ungedeuteten Banden (siehe Seite 141) verhält sich bei Änderungen der Polarisationsrichtung diejenige bei 1195  $\text{cm}^{-1}$  gleich wie die schon zugeordnete  $A_{2u}$ -Schwingung bei 1296  $\text{cm}^{-1}$ ; denn im Spektrum 13c ist sie viel stärker als in 13d. Deshalb kommt für diese Bande von den noch ungedeuteten Typen nur  $A_{2g}$  für die Gruppe  $D_{3d}$  und  $B$  für die Gruppe  $C_2$  in Frage. Die beiden restlichen Banden bei 1180 und 1226  $\text{cm}^{-1}$  können nur die zwei noch nicht zugeordneten  $E_g$ -Schwingungen sein. Dies ist auch aus dem Verhalten der beiden Banden klar, denn sie ändern ihre Intensität nicht bei einer Änderung der Polarisationsrichtung der Strahlung. Bei den in der Gruppe  $D_{3d}$  entarteten Schwingungen kann beim Übergang zu  $C_2$  das Dipolmoment in allen drei Koordinatenrichtungen schwingen, so dass aus dem Verhalten der  $E_u$  und  $E_g$ -Absorptionsbanden für die Orientierung der Moleküle im Kristall im allgemeinen keine Schlüsse gezogen werden können.

Die Intensität der  $E_u$ -Ring-Schwingung bei 880  $\text{cm}^{-1}$  ist sehr stark abhängig von der Polarisationsrichtung, wie die Spektren 13c und 13d zeigen. Das bedeutet, dass diese Schwingung nicht in allen drei Koordinatenrichtungen absorbiert, wie man es nach Tabelle 7 erwarten würde. Dieses Verhalten können wir folgendermassen verstehen: die Bande ist nämlich auch bei der  $\beta$ -Form aktiv, und zwar absorbiert sie in Richtung der  $x$ - und  $z$ -Achse des Moleküls (vgl. Fig. 10). Bei der  $\alpha$ -Form scheint die  $D_{3d}$ -Symmetrie des  $C$ -Rings nicht erheblich gestört zu sein, so dass auch dort das Molekül noch im wesentlichen in der  $x$ - und  $z$ -Richtung absorbiert.

Da die Kristallgitterstruktur der  $\alpha$ -Form nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, die genaue Orientierung der Moleküle im Kristallgitter anzugeben. Wären z. B. alle gleich orientiert, und würde das Koordinatensystem des Moleküls (Fig. 10) mit demjenigen des Kristalls (Fig. 14) übereinstimmen, so müssten in 13c die  $A_{1u}$ -,  $A_{1g}$ - und  $E_u$ -Ring-, in 13d die  $A_{2u}$ - und  $A_{2g}$ -Absorptionsbanden

ganz verschwinden. Dies ist nicht der Fall, doch werden sie wesentlich geschwächt, d. h. die Moleküle besitzen *teilweise* die oben erwähnte Orientierung im Kristall.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. HUBER ausgeführt. Herr Prof. Dr. R. MECKE (Institut für physikalische Chemie, Freiburg i. Br.) war mir bei der Deutung der Spektren behilflich. Während der letzten drei Jahre hatte ich Gelegenheit, mit Herrn Dr. E. GANZ viele fruchtbare Diskussionen zu führen. Ihnen allen möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Weiter danke ich Herrn Dr. M. BRENNER, der mir bei der Herstellung der Substanzen behilflich war, sowie Herrn cand. phil. H. SCHWANDER, welcher im Mineralogischen Institut die Kristallstruktur von  $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$  bestimmt hat.

Für die finanzielle Hilfe möchte ich noch der Kommission des Bundes zur Förderung wissenschaftlicher Forschung meinen besten Dank aussprechen.

#### Literaturverzeichnis.

- 1) R. G. DICKINSON and C. BILICKE, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 764 (1928).
  - 2) W. R. ORNDORFF and V. A. HOWELLS, Am. Chem. Journal **18**, 312 (1896).
  - 3) S. B. HENDRIKS and C. BILICKE, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 3007 (1926).
  - 4) A. STUART, Zeitschrift Phys. Chem. B **27**, 350 (1934).
  - 5) K. C. KAUER, R. B. DUVALL and F. N. ALQUIST, Ind. a. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947).
  - 6) E. LIND, M. E. HOBBS and P. M. GROSS, Journ. Am. Chem. Soc. **72**, 4474 (1950).
  - 7) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond (1940).
  - 8) Vgl. z. B. G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra.
  - 9) R. MECKE, LANDOLT-BORNSTEIN (Tabellenwerk) 1. Bd., 2. Teil, Springer 1951, Ergänzungsblatt.
-