

Die Schwingungsspektren von Phenylphosphin, Phenylarsin, Diphenylphosphin und Diphenylarsin

H. STENZENBERGER und H. SCHINDLBAUER

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

(Received 30 June 1969)

Abstract—The Raman- and infrared spectra of phenylphosphine, phenylarsine, diphenylphosphine and diphenylarsine have been measured and the assignments have been made on the basis of C_{2v} -symmetry. However, the spectra indicate that phenylphosphine and phenylarsine, as was to be expected, have lower symmetry than C_{2v} ; the depolarisation measurements of the Raman lines associated with the PH_2 - and AsH_2 -group suggests that they are both C_s -molecules.

EINFÜHRUNG

Im Zuge unserer Arbeiten über phosphor- und arsenorganische Verbindungen wurde es notwendig die Schwingungsspektren der Verbindungen Phenylphosphin, Phenylarsin, Diphenylphosphin und Diphenylarsin zu kennen. Mit Ausnahme des Phenylphosphinspektrums [1] ist in der Literatur über die vollständigen Spektren der anderen Verbindungen noch nicht berichtet worden. Aus diesem Grunde haben wir die Infrarotspektren im Bereich zwischen $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ und die Ramanspektren zwischen $100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Diskussion der Spektren erfolgte unter Berücksichtigung der im Ramaneffekt bestimmten Depolarisationsgrade.,

Die unseres Wissens vollständigsten Diskussionen über die charakteristischen Grundschrwingungen der monosubstituierten Benzole finden sich bei RANDLE und WHIFFEN [2] und WHIFFEN [3]. Dort werden monosubstituierte Benzolderivate unter den Gesichtspunkten der Punktgruppe C_{2v} diskutiert. Dies setzt voraus, daß der Substituent auf der zweizähligen Achse (C_2) des Modells $\text{C}_6\text{H}_5\text{—X}$ liegt, die durch zwei aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen gebildet wird. Daraus leiten sich vier Schwingungsrasen ab; die Schwingungen der Rasse A_1 , die zu beiden Symmetrieebenen symmetrisch sind und zu polarisierten Ramanlinien führen und die Schwingungen der Rassen B_1 , B_2 und A_2 , die zu depolarisierten Ramanbanden Anlaß geben, wobei die Schwingungen der Rasse A_2 zu beiden Ebenen asymmetrisch sind und die Schwingungen der Rassen B_1 und B_2 zu je einer Ebene symmetrisch bzw. asymmetrisch sind. Von den 30 Grundschrwingungen des Modells $\text{C}_6\text{H}_5\text{—X}$ (X = einatomiger Substituent) gehören elf der Rasse A_1 , drei der Rasse A_2 , zehn der Rasse B_1 und sechs der Rasse B_2 an. Fünf Grundschrwingungen stellen C—H Valenzschrwingungen dar, die um 3050 cm^{-1} liegen. Weiters finden RANDLE und WHIFFEN [2], daß 19 der restlichen 25 Grundschrwingungen unabhängig von der Natur des Substituenten sind, und nur die verbleibenden 6 Grundschrwingungen durch den Substituenten beeinflusst werden.

Für die Bezeichnungsweise der einzelnen Schwingungsformen haben sich in der

[1] R. L. AMSTLER und N. B. COLTHUP, *Spectrochim. Acta* **19**, 1849 (1963).

[2] R. R. RANDLE und D. H. WHIFFEN, *Molecular Spectroscopy*, S. 111. Institute of Petroleum (1955).

[3] D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.* 1350 (1956).

Tabelle 1. Die Grundschrwingungen von C_6H_5-X und deren Bezeichnungsweisen

HERZBERG [4]	WILSON [5]	RANDLE und WHIFFEN [2]	C_{2v}	Schwingungsform	Wellenzahl (cm^{-1})
1	2	z_1	a_1	$\nu C-H$	~ 3062
2	1	r	a_1	$\nu C-H$	650-800
3	3	e	b_1	$\beta C-H$	1270
4	11	f	b_2	$\gamma C-H$	751
5	13	z_2	a_1	$\nu C-H$	~ 3060
6	12	p	a_1	αCCC	1001
7	5	j	b_2	$\gamma C-H$	982
8	4	v	b_2	$\delta C-C$	697
9	14	o	b_1	$\nu C-C$	1324
10	15	d	b_1	$\beta C-H$	1072
11	10 a	g	a_1	$\gamma C-H$	837
11'	10 b	i	b_2	$\gamma C-H$	908
12	20 a	q	a_1	$\nu C-X$	1050-1220
12	20 b	z_4	b_1	$\nu C-H$	~ 3080
13	19 a	m	a_1	$\nu C-C$	1499
13'	19 b	n	b_1	$\nu C-C$	1451
14	18 a	b	a_1	$\beta C-H$	1029
14'	18 b	u	b_1	$\beta C-X$	200-400
15	7 b	z_5	b_1	$\nu C-H$	~ 3047
15'	7 a	z_3	a_1	$\nu C-H$	~ 3047
16	8 b	l	b_1	$\nu C-C$	1588
16'	8 a	k	a_1	$\nu C-C$	1606
17	9 b	c	b_1	$\beta C-H$	1156
17'	9 a	a	a_1	$\beta C-H$	1177
18	6 b	s	b_1	αCCC	620
18'	6 a	t	a_1	αCCC	250-525
19	17 a	h	a_2	$\gamma C-H$	962
19'	17 b	y	b_2	$\gamma C-X$	450-500
20	16 a	w	a_2	νCC	406
20'	16 b	x	b_2	νCC	150-250

Literatur mehrere Systeme eingebürgert, vor allem die von HERZBERG [4], WILSON [5], sowie RANDLE und WHIFFEN [2], was leicht zu Verwechslungen führen kann. Aus diesem Grunde haben wir diese drei Bezeichnungsweisen unter den Gesichtspunkten für die C_{2v} -Symmetrie in Tabelle 1 einander gegenübergestellt unter Angabe der zu erwartenden Wellenzahlen für die 30 Grundschrwingungen des monosubstituierten Benzols. Die Erwartungswerte stützen sich auf die Arbeiten von WHIFFEN [3]. Für die Bezeichnungsweise der einzelnen Schwingungsformen wurde im folgenden das System von HERZBERG [4] gewählt. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 1 angegebenen Wellenzahlen ist es relativ leicht die 24 substituentenunabhängigen Grundschrwingungen in den Spektren der hier untersuchten Substanzen zuzuordnen. Schwieriger war die Zuordnung der sechs substituentenabhängigen Schwingungen $\nu_{12}(\nu C-X)$ a_1 , $\nu_2(\nu C-X)$ a_1 , $\nu_{14}'(\beta C-X)$ b_1 , $\nu_{18}'(\alpha CCC)$ a_1 , $\nu_{19}'(\gamma C-X)$ b_2 , und $\nu_{20}'(\delta CC)$ b_2 , da alle mit Ausnahme von $\nu_{12}(\nu C-X)$ a_1 im Bereich zwischen 100-700 cm^{-1} liegen.

EXPERIMENTELLES

1. Die Substanzen

Alle hier untersuchten Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt. Da alle Verbindungen äußerst empfindlich gegen Sauerstoff sind, wurde stets

[4] G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand (1945).

[5] E. B. WILSON JR., *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934).

unter Stickstoff als Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Zur Reinigung wurde jeweils 2 bis 3 mal im Vakuum fraktioniert und anschließend direkt in die Streurohre eindestilliert. Auf diese Weise wurden praktisch untergrundfreie Ramanspektren erhalten.

Phenylphosphin wurde nach KUCHEN und BUCHWALD [6] durch Reduktion von Phenyldichlorphosphin mit LiAlH_4 in ätherischer Lösung bereitet. Ausbeute 41% d.Th., Kp_9 : 38–38,5°C.

Diphenylphosphin war über Diphenylchlorphosphin durch Reduktion mit LiAlH_4 in ätherischer Lösung zugänglich [7]. Ausbeute 60% d.Th., Kp_{14} : 152–154°C.

Phenylarsin wurde durch Reduktion von Phenylarsonsäure mit Zink und Salzsäure dargestellt [8]. Ausbeute 35% d.Th., Kp_{10} : 49–50°C.

Diphenylarsin wurde nach ISSLEIB und TZSCHACH [9] durch Spaltung von Triphenylarsin mit Kalium in Dioxan erhalten. Ausbeute 50% d.Th., Kp_{11} : 149–151°C.

2. Die Spektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem IR 12 Gerät der Firma Beckman im Bereich zwischen 400–4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden in Form eines Flüssigkeitsfilms zwischen NaCl-Fenstern aufgenommen. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einer Apparatur der Fa. Optische Werke C. A. Steinheil Söhne, GmbH., München, wobei als Anregungseinheit die Ramanlampe RQ 1500 W der Quarzlampengesellschaft, Hanau (ein wassergekühlter Niederdruckbrenner mit automatischer Kühlung und Zündung) diente. Der hier verwendete Universalspektrograph G.H. mit drei Prismen ist mit dem "mittleren" Kameraarm ausgestattet. Die Kamerabrennweite beträgt 640 mm und die Kollimatorbrennweite 650 mm. Die Registrierung der Spektren erfolgte photoelektrisch. Zur Anregung der Ramanspektren wurde ausschließlich die e -Linie des Quecksilberspektrums bei 4358 Å herangezogen. Zu diesem Zweck ist das Streurohr mit einer Durchlaufküvette (1 cm Schichtdicke) umgeben, durch die eine thermostatisierte (25°C) gesättigte Natriumnitritlösung als Filtersubstanz umgepumpt wird.

Die Bestimmung der Depolarisationsgrade erfolgte mit natürlichem Erregerlicht in der Weise, daß das Streurohr nacheinander mit zwei Polarisationsfolien (Polarex-Folientyp P-W 64, 0,3 mm der Fa. Käsemann, Oberndorf am Inn) umgeben wird, deren Schwingungsrichtungen senkrecht bzw. parallel zur Streurohrachse liegen. Die Spektren wurden nun in üblicher Weise, zeitlich unmittelbar aufeinanderfolgend unter Beibehaltung der Registrierbedingungen, aufgenommen. Dadurch können alle eventuell notwendigen Korrekturen an den beobachteten Intensitäten durch die Verhältnisbildung eliminiert werden. Die so bestimmten Depolarisationsgrade wurden nun nach RANK und KAGARISE [10] korrigiert.

[6] W. KUCHEN und H. BUCHWALD, *Chem. Ber.* **91**, 2296 (1958).

[7] W. KUCHEN und H. BUCHWALD, *Chem. Ber.* **91**, 2871 (1958).

[8] CH. PALMER und W. DEHN, *Chem. Ber.* **34**, 3598 (1901).

[9] K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, *Angew. Chem.* **73**, 26 (1961).

[10] J. BRANDMÜLLER und H. MOSER, *Einführung in die Ramanspektroskopie*. Steinkopf (1955).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. *Phenylphosphin*

Über das Schwingungsspektrum des Phenylphosphins wurde von AMSTLER und COLTHUP [1] berichtet. Phenylphosphin wurde von uns noch einmal aufgenommen, da dieses Spektrum als Grundlage für die Diskussion des Diphenylphosphinspektrums dient. Die erhaltenen Wellenzahlen der Infrarot- und Ramanspektren und die getroffenen Zuordnungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie schon oben darauf hingewiesen wurde, sind die meisten der substituentenunabhängigen Phenylschwingungen durch den Vergleich mit den in Tabelle 1 angegebenen Erwartungsfrequenzen leicht zuzuordnen. Die höchste substituentenabhängige Phenylschwingung der Rasse a_1 ν_{12} wurde der intensiven polarisierten (0,19) Ramanlinie bei 1117 cm^{-1} zugeordnet. $\nu_{12}(a_1)$ liegt im IR-Spektrum mit 1107 cm^{-1} etwas tiefer. $\nu_2(a_1)$ wird in den Spektren des Phenylphosphins von $\nu_8(b_2)$ überdeckt (692 cm^{-1}). Die beobachtete Intensität und der gemessene Depolarisationsgrad von 0,16 sprechen jedoch für die getroffene Zuordnung. ν_{18}' , die niedrigste substituentenabhängige Phenylschwingung der Rasse a_1 ist hier der intensitätsstarken Ramanbande bei 392 cm^{-1} (0,12) zugeordnet worden. Die äquivalente IR-Bande bei 390 cm^{-1} ist sehr intensitätsschwach. Die beiden b_2 -Schwingungen ν_{19}' und ν_{20}' liegen bei 443 (dp) und 176 cm^{-1} (0,86) und stimmen gut mit den Erwartungswerten (Tabelle 1) überein. ν_{14}' , die niedrigste b_1 -Schwingung wird von uns bei der gleichen Wellenzahl (249 cm^{-1}) wie von AMSTLER und COLTHUP [1] gefunden, ist jedoch bei uns wesentlich intensitätsschwächer.

Die Schwingungen der Rasse a_2 unter C_{2v} -Symmetrie sollten im IR-Spektrum des Phenylphosphins nicht zu finden sein. $\nu_{11}(a_2)$ (850 cm^{-1}) und $\nu_{18}(a_2)$ (968 cm^{-1}) sind jedoch vorhanden, was auf eine Minderung der Symmetrie infolge des nichtebenen Substituenten (PH_2 -) schließen läßt. Die dritte a_2 -Schwingung ν_{20} , die um 400 cm^{-1} erwartet wird, ist nicht zu finden, möglicherweise ist sie durch die intensitätsstarke $\nu_{18}'(a_1)$ bei 392 cm^{-1} überdeckt.

Zusätzlich zu den 30 Grundschiwingungen des Modells $\text{C}_6\text{H}_5\text{—X}$ werden im Phenylphosphinspektrum sechs Schwingungen des nichtebenen Substituenten PH_2 - erwartet. In Analogie zum Methylphosphinspektrum [11] liegen die P—H Valenzschwingungen bei 2288 cm^{-1} . Diese Ramanbande ist polarisiert, wodurch sie der symmetrischen P—H Valenzschwingung zuzuordnen ist. Eine Aufspaltung dieser Bande in zwei, infolge der möglichen symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung, ist nicht vorhanden. Für die H—P—H Deformationsschwingung kommt nur eine polarisierte Ramanlinie in Frage, die um 1070 cm^{-1} [11] erwartet wird. In unserem Ramanspektrum liegt bei 1073 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität mit einem Depolarisationsgrad von 0,63, was den Schluß zuläßt, daß $\nu_{10}(b_1)$ von der H—P—H Deformationsschwingung überlagert ist. Die intensitätsstarke Ramanlinie bei 823 cm^{-1} mit einem Depolarisationsgrad von 0,26 wurde schon von AMSTLER und COLTHUP [1] der PH_2 -Schaukelschwingung zugeordnet. Auf Grund des Depolarisationsgrades gehört diese Schwingung der totalsymmetrischen Klasse an, wodurch für das Gesamtmolekül nur die Punktgruppe C_s in Frage kommt. Damit ist auch das Auftreten von $\nu_{11}(a_2)$ und $\nu_{18}(a_2)$ im IR-Spektrum erklärbar.

[11] H. R. LINTON und E. R. NIXON, *Spectrochim. Acta* **15**, 146 (1959).

Die beiden noch fehlenden PH_2 -Schwingungen ("twisting- and rocking" model waren in unseren Spektren nicht zu finden.

2. Phenylarsin

Die Zuordnungen für die substituentenunabhängigen Phenylschwingungen des Phenylarsins gelangen wieder leicht mit Hilfe der in Tabelle 1 angegebenen Erwartungswerte; sie sind denen des Phenylphosphins weitgehend gleich. Die substituentenabhängigen Phenylschwingungen $\nu_{12}(a_1)$, $\nu_2(a_1)$, $\nu_{18}'(a_1)$, $\nu_{19}'(b_2)$, $\nu_{20}'(b_2)$ und $\nu_{14}'(b_1)$ liegen in den Spektren des Phenylarsins durchwegs bei kleineren Wellenzahlen als in denen des Phenylphosphins infolge der größeren Substituentenmasse der AsH_2 -Gruppe.

$\nu_{12}(a_1)$ liegt bei 1087 cm^{-1} mit einem Depolarisationsgrad von 0,18. Die äquivalente IR-Bande findet sich bei 1088 cm^{-1} und hat mittlere Intensität. $\nu_2(a_1)$ findet sich im Phenylarsinspektrum bei 670 cm^{-1} und ist von $\nu_8(b_2)$ klar getrennt, während im Phenylphosphinspektrum $\nu_2(a_1)$ und $\nu_8(b_2)$ als nicht trennbares Linienpaar bei 692 cm^{-1} auftreten. Am Beispiel dieser Zuordnung zeigt sich wie wertvoll der Vergleich der beiden "isotopen" Spektren für die Schwingungszuordnung ist. Die niedrigste substituentenabhängige a_1 -Schwingung ν_{18}' ist im Ramanspektrum besonders intensiv und liegt bei 282 cm^{-1} . Die beiden b_2 -Schwingungen ν_{19}' und ν_{20}' finden sich bei 437 cm^{-1} bzw. 165 cm^{-1} . Beide Ramanbanden sind eindeutig depolarisiert. Die niedrigste b_1 -Schwingung ν_{14}' ist sehr intensitätsschwach und liegt bei 237 cm^{-1} . Wie beim Phenylphosphin sind auch hier die beiden a_2 -Schwingungen ν_{11} und ν_{19} mit 842 bzw. 964 cm^{-1} im IR-Spektrum vorhanden. Nicht registriert konnte ν_{20} werden, die um 400 cm^{-1} zu erwarten war. Die hier erhaltenen Wellenzahlen für $\nu_{12}(a_1)$ und $\nu_{18}'(a_1)$ stimmen sehr gut mit denen für Phenyldimethylarsin [12] überein (Phenyldimethylarsin: $\nu_{12}(a_1)$ 1084 cm^{-1} , $\nu_2(a_1)$ 669 cm^{-1} und $\nu_{18}'(a_1)$ 298 cm^{-1}).

Die inneren Schwingungen der AsH_2 -Gruppe des Phenylarsins sollten weitgehend mit denen des Methylarsins [13] vergleichbar sein. Für die symmetrische und asymmetrische As—H-Valenzschwingung wurde die Wellenzahl 2085 gefunden. Auch im Methylarsin [13] wurde für beide Schwingungen nur eine Bande bei 2079 cm^{-1} gefunden. Die H—As—H-Deformationsschwingung liegt im Phenylarsinspektrum bei 965 cm^{-1} . Hier ist diese Bande jedoch von der C—H-Deformationsschwingung aus der Ebene $\nu_{11}(a_2)$ überlagert. Für die AsH_2 -Schaukelschwingung kommt in unseren Spektren nur die polarisierte Ramanbande bei 710 cm^{-1} in Frage. Die analoge Frequenz des Methylarsins liegt bei 675 cm^{-1} [13]. Es ist hier jedoch zu beachten, daß diese Schaukelschwingung in den Spektren des Methylarsins mit einer gleichrassigen Methyl-Deformationsschwingung koppelt, und daher bei einer niedrigeren Wellenzahl liegt wie im Spektrum des Phenylarsins. Da die AsH_2 -Schaukelschwingung des Phenylarsins eindeutig polarisiert ist, folgt für Phenylarsin analog dem Phenylphosphin die Punktgruppe C_s .

[12] J. H. S. GREEN, W. KYNASTON und G. A. RODLEY, *Spectrochim. Acta* **24A**, 853 (1968).

[13] H. B. HARVEY und M. K. WILSON, *J. Chem. Phys.* **44**, 3535 (1959).

3. Diphenylphosphin

Das Schwingungsspektrum des Diphenylarsins wurde von STEGER und STOPPERKA [14] beschrieben, doch fehlen in dieser Arbeit die Frequenzen unter 400 cm^{-1} und die Depolarisationsgradmessungen an den Ramanlinien. Die beiden Autoren verwendeten die Hg-c Linie bei 5461 Å zur Anregung, wodurch keine untergrundfreien Spektren erhalten wurden. Uns gelang es mittels Hg-e Erregung vollständig untergrundfreie Ramanspektren zu erhalten.

Die substituentenunabhängigen Phenylschwingungen sind mit Ausnahme einiger Aufspaltungen ($\nu_4(b_2)$ $723, 740\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{11}(b_2)$ $915, 885\text{ cm}^{-1}$) denen des Phenylphosphins weitgehend analog. $\nu_{19}(a_2)$ liegt mit 942 cm^{-1} etwas tiefer als beim Phenylphosphin (968 cm^{-1}). Die Aufspaltungen der C—H-Deformationsschwingung sind wahrscheinlich auf eine Minderung der Symmetrie des Gesamtmoleküls infolge einer Verdrehung der Phenylringe zurückzuführen. Eine derartige Verdrehung der Phenylringe wurde im Triphenylphosphin durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt [15].

Die höchste substituentenabhängige Schwingung der Rasse a_1 liegt bei 1110 cm^{-1} . $\nu_2(a_1)$ findet sich wie im Spektrum des Phenylphosphins bei 691 cm^{-1} und wird auch hier von $\nu_8(b_2)$ überlagert. Für die tiefste a_1 -Schwingung ν_{18}' finden sich in unseren Ramanspektren mit 391 und 257 cm^{-1} zwei Banden. Die Bande bei 257 cm^{-1} ist sehr intensitätsstark und polarisiert, wodurch sie nicht $\nu_{14}'(b_1)$ zugeordnet werden kann. Die Aufspaltung von $\nu_{18}'(a_1)$ in zwei Banden ist auf die Anwesenheit von zwei P—C-Bindungen zurückzuführen, da ja ν_{18}' Anteile der P—C-Valenzschwingung enthält.* $\nu_{14}'(b_1)$ ist im Diphenylphosphin spektrum nicht sichtbar; möglicherweise ist sie durch die intensitätsstarke $\nu_{18}'(a_1)$ bei 257 cm^{-1} überdeckt. Die substituentenabhängige Phenylschwingung der Rasse b_1 ν_{19}' liegt wie beim Phenylphosphin bei 448 cm^{-1} . ν_{20}' ist wie $\nu_{18}'(a_1)$ mit 173 und 203 cm^{-1} in zwei Banden aufgespalten. Beide Banden sind eindeutig depolarisiert, wodurch ihre Zuordnung zur Rasse b_2 gerechtfertigt ist. Die Frequenzen der inneren Schwingungen der P—H-Gruppe sind denen des Phenylphosphins analog.

4. Diphenylarsin

Die substituentenunabhängigen Phenylschwingungen zeigen wie beim Diphenylphosphin Aufspaltungen im Bereich der C—H-Deformationsschwingungen aus der Ebene, die wie dort auf eine Verdrehung der Phenylringe gegeneinander zurückgeführt werden.

Die beiden substituentenabhängigen a_1 -Schwingungen ν_{22} und ν_2 liegen wie beim Phenylarsin bei 1093 bzw. 670 cm^{-1} und sind polarisiert. $\nu_{18}'(a_1)$ gibt beim Diphenylarsin analog dem Diphenylphosphin Anlaß zu zwei polarisierten Ramanbanden (298 und 236 cm^{-1}) nahezu gleicher Intensität. Ebenfalls aufgespalten sind $\nu_{19}'(b_2)$ (439 und 473 cm^{-1}) und $\nu_{20}'(b_2)$ (165 und 188 cm^{-1}).

* Es ist hier zu beachten, daß im Modell X—CC₂ die C—X-Valenzschwingung mit der symmetrischen CC₂ Valenzschwingung und der symmetrischen CC₂ Deformationsschwingung koppelt. Es ist daher nicht sinnvoll in den Spektren der monosubstituierten Benzolderivate eine dieser drei in Resonanz stehenden Schwingungsformen [$\nu_{12}(a_1)$, $\nu_2(a_1)$ und $\nu_{18}'(a_1)$] ausschließlich einer X—C_a-Valenzschwingung zuzuordnen, vielmehr enthält jede Anteile der C_a—X-Valenzschwingung.

[14] E. STEGER und K. STOPPERKA, *Chem. Ber.* **94**, 3023 (1961).

[15] J. J. DALY, *Z. Kristallphys.* **118**, 332 (1963).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Infrarot und Ramanspektren der Verbindungen Phenylphosphin, Phenylarsin, Diphenylphosphin und Diphenylarsin wurden aufgenommen und die getroffenen Zuordnungen unter den Gesichtspunkten der C_{2v} -Symmetrie diskutiert. Auf Grund der Depolarisationsgradmessungen an den Ramanlinien der PH_2 - und AsH_2 -Gruppe wurde für Phenylphosphin und Phenylarsin die Punktgruppe C_2 abgeleitet.

Anerkennung—Wir danken dem Österreichischen Forschungsrat für die Beschaffung eines Teiles der Raman-apparatur.