

# Über die Streuspektren und Schwingungen der Di- und Tetradeuteriobenzole

Von

O. REDLICH und W. STRICKS

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 1. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 2. 7. 1936)

Die vorliegende Mitteilung, in der wir in Fortsetzung früherer Untersuchungen<sup>1, 2</sup> über *o*- und *m*-Dideuteriobenzol berichten, bildet den Abschluß der Messungen der Streuspektren der Dideuteriobenzole. Da für die Deutung dieser Spektren auch Messungen an Tetradeuteriobenzol von Interesse sind, wurde auch das Gemisch der drei isomeren Tetradeuteriobenzole aufgenommen. Von einer Bearbeitung der Trideuteriobenzole sahen wir ab, da dieselbe inzwischen von anderer Seite<sup>3</sup> vorbereitet worden ist. Im Hinblick auf das Endziel dieser Untersuchungsreihe, welches in der weiteren Aufklärung der Schwingungen des Benzols besteht, wurden einige theoretische Überlegungen durchgeführt, die jedoch das vorliegende experimentelle Material noch keineswegs ausschöpfen.

In unserer letzten Mitteilung wiesen wir schon darauf hin, daß näher zu prüfen sei, ob man nicht bei der trockenen Destillation der Calciumsalze einer mehrwertigen Benzolcarbonsäure mit  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  ein Gemisch der betreffenden isomeren Deuteriobenzole erhält; da für diese Herstellungsart eine höhere Temperatur (300—400° C) erforderlich ist, lag diese Möglichkeit nahe. Wir haben deshalb zunächst ein Dideuteriobenzol aus Calcium*iso*phthalat hergestellt und erhielten dabei tatsächlich dasselbe Spektrum wie von dem aus Calciumphthalat gewonnenen Produkt, über welches wir in der letzten Mitteilung berichteten. Dieses Ergebnis und überdies der Vergleich der im folgenden angege-

<sup>1</sup> O. REDLICH u. W. STRICKS, Mh. Chem. **67** (1936) 213 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 77.

<sup>2</sup> O. REDLICH u. W. STRICKS, Mh. Chem. **68** (1936) 47 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 267.

<sup>3</sup> L. H. P. WELDON u. C. L. WILSON, Nature **137** (1936) 70.

benen Spektren zeigen also, daß man auf diesem Wege nur zu Gemischen der Isomeren kommt. Das in unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>2</sup> für *o*-Dideuteriobenzol angegebene Spektrum bezieht sich daher nicht auf die reine Orthoverbindung, sondern auf ein Gemisch der drei Isomeren; tatsächlich läßt sich dieses Spektrum durch Überlagerung der bei den drei reinen Dideuteriobenzolen gefundenen Spektren darstellen. Hingegen folgt unmittelbar aus den nachstehend angeführten Spektren, daß die Herstellung über die GRIGNARDsche Verbindung bei Zimmertemperatur isomerenfreie Substanzen ergibt.

### Herstellung.

Da die Herstellung des *o*-Dideuteriobenzols aus *o*-Dijodbenzol über die Magnesiumverbindung, wie bereits früher<sup>2</sup> erwähnt, zu einem nicht hinreichend reinen Produkt geführt hatte, wurde dieses einer sorgfältigen Reinigung unterzogen: Schütteln mit Kaliumjodidlösung, Natriumbisulfidlösung, Natronlauge (sämtlich unter Eiskühlung), Tierkohle; es folgte Vakuumdestillation, Trocknung mit Chlorcalcium, Stehenlassen über Tierkohle, Destillation, Trocknung mit Natrium, mehrmalige Destillation. Die gereinigte Substanz ( $0.15 \text{ cm}^3$ ) lieferte ein ausgezeichnetes Spektrum.

Das *m*-Dideuteriobenzol wurde in gleicher Weise wie die Orthoverbindung aus  $10 \text{ g}$  *m*-Dijodbenzol hergestellt und gereinigt; in den Reinigungsvorgang wurde überdies Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure eingeschaltet. Ausbeute  $0.2 \text{ cm}^3$  reine Substanz.

Wie bei früherer Gelegenheit<sup>1</sup> ausgeführt, gibt *p*-Dibrombenzol in ätherischer Lösung glatt die GRIGNARDsche Verbindung; diese Beobachtung steht in Widerspruch mit einer Bemerkung von V. GRIGNARD<sup>4</sup>.

Das Gemisch der Tetradeuteriobenzole wurde durch Erhitzen von Calciumpyromellitat mit  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  in der früher angegebenen Weise hergestellt.

### Messungen.

#### $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ . (2 Aufnahmen.)

(3)  $601 \pm 1$  (*e, f, o, p, q*); (1)  $781 \pm 2$  (*e, q*); (2*b*)  $851 \pm 1$  (*e, k, q*); (8)  $975.5 \pm 0.5$  (*e, f, i, k, o, q*); (10)  $981.3 \pm 0.5$  (*e, f, g, i, k, o, p, q*); (4)  $992.7 \pm 0.5$  (*e, f, k, p, q*); (6)  $1008.0 \pm 0.5$  (*e, f, i, k, o, p*); (1)  $1032 \pm 2$  (*e, i, k*); (1)  $1133 \pm 3$  (*e, f, k*); (2)  $1157 \pm 1$  (*e, f, o, q*); (2)  $1176.5 \pm 1$  (*e, o, q*); (3)  $1574.5 \pm 2$  (*e, k, o, p, q*); (4)  $1592.5 \pm 1$  (*e, k, o, p, q*); (4*b*)  $2270.5 \pm 2$  (*e, i, k, o, p, q*); (0)  $2377 \pm 3$  (*p, q*); (3*b*)  $3041 \pm 2$  (*i, k, o*); (7)  $3054 \pm 2$  (*i, k, o, p*); (6)  $3067 \pm 2$  (*i, k, o, p*); (1)  $3167 \pm 2$  (*k, o, p*); (1)  $3184 \pm 2$  (*k, p, q*).

<sup>4</sup> V. GRIGNARD, C. R. Acad. Sci. Paris 198 (1934) 625.

**m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub>. (2 Aufnahmen.)**

(0) 478 ± 3 (o, p, q); (1) 526? (p, q); (1) 536? (p, q); (2b) 599 ± 1 (e, f, o, p, q); (0) 781 ± 2 (e, p, q); (1) 838 ± 3 (e, k, o, q); (1) 855 ± 3 (e, k, o, q); (9) 970'0 ± 1 (e, f, i, k, o, q); (9) 981'1 ± 0'5 (e, f, i, k, o, p, q); (2) 993'0 ± 0'5 (e, i, k, p, q); (6) 1006'5 ± 0'5 (e, i, k, o, p); (0) 1108 ± 2 (e, k); (0) 1118 ± 2 (e, k, q); (0) 1146 ± 2 (e, k); (1) 1160 ± 3 (e, o, p, q); (1) 1178 ± 3 (e, o, q); (1) 1568? (e); (2b) 1587 ± 2 (e, k, o, p, q); (1) 2250 ± 2 (e, k, o, q); (3) 2268 ± 2 (e, k, o, p, q); (3) 2283 ± 2 (k, o, p, q); (1) 2437 ± 2 (o, q); (1) 2447 ± 2 (o, p, q); (1) 2461 ± 2 (p, q); (1) 2469 ± 2 (k, p); (1) 2477 ± 2 (k, p); (7b) 3060 ± 1 (i, k, o, p); (2) 3167 ± 3 (k, o, p); (2) 3185 ± 3 (k, p, q).

**C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>D<sub>4</sub>. (Gemisch der 3 Isomeren; 2 Aufnahmen.)**

(3b) 592'5 ± 3 (e, f, k, p, q); (1) 662 ± 2 (e, k, q); (1) 770 ± 2 (e, p, q); (0b) 841 ± 4 (e, i, k, q); (0) 885 ± 1 (p, q); (5) 950'3 ± 1 (e, f, i, k, o, q); (2) 959'2 ± 1 (e, i, k, o, q); (6) 965'2 ± 1 (e, i, k, o, p, q); (4) 978'5 ± 1 (e, f, g, i, k, o); (3) 990'6 ± 1 (e, f, i, k, p, q); (2) 1004'1 ± 0'2 (e, k, o); (1) 1096 ± 4 (e, k, o, p); (3) 1565 ± 3 (k, o, q); (3) 1575 ± 3 (e, k, o, p, q); (3) 1587 ± 2 (k, o, q); (4) 2268'2 ± 1 (e, k, o, p, q); (5b) 2286'0 ± 1 (e, f, i, k, o, p, q); (6b) 3054'0 ± 1 (i, k, o, p).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse unserer bisherigen Messungen an Deuteriobenzolen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Wellenzahlen der Deuteriobenzole in  $cm^{-1}$ .

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> D	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub>	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> D <sub>4</sub>
—	—	—	(0) 478; (1) 526?	—	—
—	—	—	(1) 536?	—	—
(3) 608	(3) 603	(3) 601	(2b) 599	(3) 601	(3b) 592'5
—	—	—	—	(1) 638	(1) 662
—	—	(1) 781	(0) 781	—	(1) 770
(2) 850'5	(2) 851	(2b) 851	(1) 838; (1) 855	(2) 848	(0b) 841
—	—	—	—	—	(0) 885
—	—	(8) 975'5	(9) 970'0	—	(5) 950; (2) 959'2
—	(8) 980	(10) 981'3	(9) 981'1	(8) 979	(6) 965'2; (4) 978'5
(10) 993	(1) 992	(4) 992'7	(2) 993'0	(1) 992	(3) 990'6

$C_6H_6$	$C_6H_5D$	$o-C_6H_4D_2$	$m-C_6H_4D_2$	$p-C_6H_4D_2$	$C_6H_2D_4$
—	(4)1007	(6)1008'0	(6)1006'5	(2)1008	(2)1004'1
—	—	(1)1032	(0)1108; (0)1118	—	(1)1096
—	—	(1)1133	(0)1146	—	—
—	—	(2)1157	(1)1160	—	—
(3)1177	(3)1177	(2)1176'5	(1)1178	(3)1173	—
(3)1586'6	(2)1574	(3)1574'5	(1)1568?	(2)1569	(3)1565; (3)1575
(2)1605'5	(3)1593	(4)1592'5	(2b)1587	(4)1589	(3)1587
—	(3)2270	(4b)2270'5	(1)2250; (3)2268	—	(4)2268'2
—	—	—	(3)2283	(5)2280	(5b)2286'0
(0)2453	(0)2453	(0)2377	(1)2437; (1)2447	(0)2453	—
—	—	—	(1)2461; (1)2469	—	—
—	—	—	(1)2477	—	—
(3)2951	—	—	—	—	—
(1)3049	—	(3b)3041	—	—	—
(5)3063	(5)3059	(7)3054	(7b)3060	(5)3055	(6b)3054'0
—	—	(6)3067	—	—	—
(0)3166	(0)3165	(1)3167	(2)3167	(0)3165?	—
)3188'6	(0)3185	(1)3184	(2)3185	(0)3185?	—

## Erörterung der Messungsergebnisse.

Tabelle 2 enthält die Symmetrieklassen von *o*- und *m*-Di-deuteriobenzol in ähnlicher Weise, wie sie früher für die Para-Verbindung angegeben wurden (Nummern der Schwingungen nach WILSON<sup>5</sup>). In den mit II bezeichneten Spalten ist das nach einer seinerzeit angegebenen Beziehung berechnete Produkt aus den Verhältnissen der Frequenzen der betreffenden Klasse zu den entsprechenden Frequenzen von  $C_6H_6$  verzeichnet. Diese Produkte werden bei Zuordnung von Schwingungen und Berechnung von nichtbeobachtbaren Frequenzen zu verwenden sein.

Bei der Untersuchung der Deuteriobenzole hatten wir von vornherein als ein wesentliches Ziel die Aufsuchung jener Schwingungsfrequenzen ins Auge gefaßt, welche beim gewöhnlichen Benzol infolge der hohen Symmetrie nicht beobachtbar sind. Tatsächlich findet sich in den Spektren der Dideuterioverbindungen eine größere Zahl neuer Frequenzen. Diese den theoretisch vor-

<sup>5</sup> E. B. WILSON jr., *Physic. Rev.* **45** (1934) 706.

auszusehenden Schwingungen zuzuordnen, stellt naturgemäß die nächste Aufgabe vor.

Tabelle 2.

Symmetrieklassen von o- und m-Dideuteriobenzol.

Nr.	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> (C <sub>2v</sub> )		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (D <sub>6h</sub> )	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> (C <sub>2v</sub> )	
	Klasse	II	Klasse	Klasse	II
12, 13	—	—	B <sub>1u</sub>	A <sub>1</sub>	0'5069
1, 2	A <sub>1</sub>	0'5069	A <sub>1g</sub>		
6—9			E <sub>g</sub> <sup>+</sup> (E <sub>2g</sub> )		
18—20			E <sub>u</sub> <sup>-</sup> (E <sub>1u</sub> )		
14, 15			B <sub>2u</sub>	B <sub>1</sub>	0'5232
3	B <sub>1</sub>	0'5245	A <sub>2g</sub>		
6—9			E <sub>g</sub> <sup>+</sup> (E <sub>2g</sub> )		
18—20			E <sub>u</sub> <sup>-</sup> (E <sub>1u</sub> )		
12, 13			B <sub>1u</sub>	—	—
10	A <sub>2</sub>	0'7194	E <sub>g</sub> <sup>-</sup> (E <sub>1g</sub> )	A <sub>2</sub>	0'7426
16, 17			E <sub>u</sub> <sup>+</sup> (E <sub>2u</sub> )		
4, 5			B <sub>2g</sub>	B <sub>2</sub>	0'7283
11	B <sub>3</sub>	0'7512	A <sub>2u</sub>		
10			E <sub>g</sub> <sup>-</sup> (E <sub>1g</sub> )		
16, 17			E <sub>u</sub> <sup>+</sup> (E <sub>2u</sub> )		

In dem von WILSON<sup>5</sup> abgeleiteten und von KOHLRAUSCH<sup>6</sup> für C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> numerisch durchgerechneten Valenzkraftmodell hofften wir eine Grundlage für eine solche Zuordnung zu finden. Wir befaßten uns zunächst mit der Anwendung dieses Modells auf die Schwingungen 1, 2, 6—9 von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Eine Neuberechnung der Formeln führte für die Determinante der Schwingungen 6—9 zu dem folgenden Ergebnis, welches bezüglich der Koeffizienten von *d* mit WILSONS Angaben nicht übereinstimmt (*F* und *f* sind die Konstanten der Valenzkräfte für C—C und C—H, *D* und *d* die Konstanten für die Deformation der Winkel C—C—C und

<sup>5</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 30 (1936) 305; vgl. Physik. Z. 37 (1936) 58.

C—C—H; in der Bezeichnung von WILSON:  $K$ ,  $q$ ,  $k$ ,  $H$ ;  $m_1$  und  $m_2$  sind die Massen von C und H;  $a$  und  $b$  sind die Seitenlängen des Kohlenstoffsechseckes und des Wasserstoffsechseckes;  $\omega$  = Kreisfrequenz):

$$\omega^2 \begin{vmatrix} -f & 0 & 0 \\ \frac{F}{4} + \frac{27D}{4} + f + \frac{9(b-a)^2 d}{2a^2} - m_1 \omega^2 & \frac{3(b-a)d}{2a} & -\frac{3}{4} \left( F + 3D + \frac{2b(b-a)d}{a^2} \right) \\ \frac{3(b-a)d}{2a} & 2d - m_2 \omega^2 & -\frac{(3a+b)d}{2a} \\ -\frac{3}{4} \left( F + 3D + \frac{2b(b-a)d}{a^2} \right) & -\frac{(3a+b)d}{2a} & \frac{9F}{4} + \frac{3D}{4} + \frac{(3a^2 + b^2)d}{2a^2} - m_1 \omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Die Konstanten  $F$  und  $f$  sind nach WILSONS Formeln aus den Frequenzen 1 und 2 zu ermitteln;  $d$  wurde unter Verwendung einer von TOMPA<sup>7</sup> angegebenen Beziehung aus den Differenzen der Quadrate der Frequenzen 6—9 von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> berechnet,  $D$  ergibt sich am einfachsten aus den Produkten dieser Frequenzen. Mit den Werten  $F=7'58$ ;  $f=5'09$ ;  $D=0'513$ ;  $d=0'371$  (sämtlich mal 10<sup>5</sup>) wurden die Wellenzahlen in der Weise rückberechnet, daß der Reihe nach verschiedene Zahlenwerte für  $\omega^2$  in die Determinante eingesetzt wurden; durch Interpolation ergibt sich jener Wert von  $\omega^2$ , mit welchem die Determinante verschwindet. Die berechneten Beträge der Wellenzahlen sind in Tabelle 3 unter der Bezeichnung „Valenzkr.“ angegeben. Die Abweichungen von den beobachteten Wellenzahlen sind immerhin so groß, daß das Valenzkraftsystem nicht zur Erfassung jener feineren Unterschiede verwendet werden kann, welche für eine Zuordnung der Schwingungen der Dideuteriobenzole zu berücksichtigen sind.<sup>8</sup>

Wir mußten also zu einem weniger vereinfachten Kraftsystem greifen und stellten vorerst die Beziehungen auf, welche

<sup>7</sup> H. TOMPA, Nature, 137 (1936) 951.

<sup>8</sup> Da sich einerseits im Laufe der Rechnung zeigte, daß die Abänderung der WILSONSchen Determinante zwar die Zahlenwerte von  $D$  und  $d$ , nicht aber die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Wellenzahlen merklich beeinflußt, andererseits KOHLRAUSCH recht gute Übereinstimmung der nach WILSON berechneten Wellenzahlen mit den Messungsergebnissen erhielt, vermuteten wir zunächst einen Fehler in unseren Rechnungen. Indessen stellte sich heraus, daß das von KOHLRAUSCH zur Rückberechnung der Wellenzahlen verwendete Verfahren nicht hinlänglich scharf war und daß die mit dessen Kraftkonstanten nach WILSONS Formeln berechneten Wellenzahlen — wie erwartet — etwa ebenso sehr von den Messungsergebnissen abweichen wie die von uns nach der abgeänderten Formel ermittelten.

zwischen den oben genannten Frequenzen von  $C_6H_6$ ,  $p-C_6H_4D_2$ ,  $1, 2, 4, 5-C_5H_2D_4$  und  $C_6D_6$  bestehen, wenn bloß harmonischer Schwingungscharakter und Gleichheit der entsprechenden Kraftkonstanten vorausgesetzt wird. In der folgenden Determinante, deren Ableitung in allgemeinerem Zusammenhang demnächst in einem Aufsatz von einem der Verfasser und H. TOMPA mitgeteilt werden soll, bedeuten die  $B_{ij}$  Kraftkonstanten,  $m_2''$  die Masse jener Wasserstoffe, die sich in Parastellung befinden,  $m_2'$  die Masse der übrigen vier Wasserstoffe;  $r = (m_2'' + 2m_2')/3$ ;  $s = (m_2'' - m_2')$ .  $\sqrt{2}/3$ ;  $t = (2m_2'' + m_2')/3$ .

$$\begin{vmatrix} B_{11} - m_1 \omega^2 & B_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ B_{12} & B_{22} - r \omega^2 & -s \omega^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -s \omega^2 & B_{77} - t \omega^2 & B_{67} & B_{79} & B_{78} \\ 0 & 0 & B_{67} & B_{66} - m_1 \omega^2 & B_{69} & B_{68} \\ 0 & 0 & B_{79} & B_{69} & B_{99} - m_2' \omega^2 & B_{89} \\ 0 & 0 & B_{78} & B_{68} & B_{89} & B_{88} - m_1 \omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Für  $C_6H_6$  und  $C_6D_6$  ist  $m_2'' = m_2'$ ,  $s = 0$ ; die Determinante zerfällt dementsprechend in zwei Stufen, eine für die Klasse  $A_{1g}$  und eine für die Klasse  $E_g^+$ .

Da es wünschenswert war, die  $B_{ij}$  aus den Frequenzen von  $C_6H_6$  und  $C_6D_6$  allein zu bestimmen, war zur Verminderung der Zahl der zu berechnenden Konstanten eine Zusatzannahme einzuführen. Es wurde vorausgesetzt, daß die Schwingungen 6 und 7 reine Radial-, die Schwingungen 8 und 9 reine Tangentialschwingungen seien; daraus folgt  $B_{68} = B_{69} = B_{78} = B_{79} = 0$ . Diese Annahme hat den Vorteil, daß sich leicht übersehen läßt, inwieweit sie zutrifft; wie man der Determinante entnimmt, sollen nämlich ihr zufolge die Frequenzen 8 und 9 bei  $C_6H_6$  und bei  $p-C_6H_4D_2$  entsprechend gleich sein; gefunden wurde 1596 und 1176 bzw. 1579 und 1173, so daß die gewählte Zusatzannahme brauchbar erscheint.

Für die übrigen Konstanten ergab sich nunmehr in einfacher Rechnung:  $B_{11} = 13.53$ ;  $B_{12} = -5.36$ ;  $B_{22} = 4.98$ ;  $B_{66} = -8.96$ ;  $B_{67} = -5.48$ ;  $B_{77} = 4.95$ ;  $B_{88} = 17.12$ ;  $B_{89} = -0.42$ ;  $B_{99} = 0.882$  (sämtlich mal  $10^5$ ). Mit Hilfe dieser Werte wurden die Wellenzahlen in der oben beschriebenen Weise rückgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt; in diese ist auch die Schwingung 10 aufgenommen, für welche die Rechnung trivial ist.

Tabelle 3.

		Berechnete Wellenzahlen.						
Nr.		1	2	6	7	8	9	10
$C_6H_6$ . . . . .	beob.	993	3062	607	3049	1596	1176	850
	ber.	997	3059	610	3049	1576	1203	852
(Valenzkr.)	ber.	993	3081	600	3073	1789	1068	—
$p-C_6H_4D_2$ . . . .	beob.	979	3055	601	2280	1579	1173	848
	ber.	980	3057	589	2275	1576	1203	852
1, 2, 4, 5- $C_6H_2D_4$	beob.	965	3054	593	2268	1575	885	662
	ber.	962	3053	600	2271	1565	854	662
$C_6D_6$ . . . . .	beob.	946	2292	582	2266	1558	870	664
	ber.	942	2294	579	2267	1565	854	662

Auf Grund des Ergebnisses der Rechnung konnte die in der Tabelle vorweggenommene Zuordnung der betreffenden Frequenzen von 1, 2, 4, 5- $C_6H_2D_4$  aus den Messungsergebnissen an dem Gemische der isomeren Tetradeuterioverbindungen durchgeführt werden. Auffällig ist die geringe Erniedrigung der Schwingung 2, an welcher den Symmetriebedingungen zufolge immerhin 4 Deuteriumatome beteiligt sein können; tatsächlich ergibt die Berechnung des wirklichen Schwingungsbildes, daß die Deuteriumatome an der Schwingung praktisch nicht teilnehmen. Die Zuordnung der Schwingung 8 ist nicht ganz sicher, es hängt dies mit dem noch nicht völlig geklärten Dublettcharakter dieser Schwingung bei  $C_6D_6$  zusammen.

Bei der Beurteilung der Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Wellenzahlen ist einerseits zu berücksichtigen, daß nicht weniger als 10 Konstanten aus den Frequenzen von  $C_6H_6$  und  $C_6D_6$  berechnet wurden. Andererseits ist keine bessere Übereinstimmung zu erwarten, da schon die allgemeiner gültige Produktformel, offenbar weil die Voraussetzung harmonischen Schwingungscharakters nicht genau erfüllt ist, zu Abweichungen von ungefähr der gleichen Größe führt. Das Ergebnis kann daher als entsprechend angesehen werden.

Aus den Kraftkonstanten  $B_{ij}$  kann man nach bekannten Methoden die wirklichen Schwingungsformen und die Amplituden bestimmen. Die Schwingungsformen lassen sich näherungsweise als Gleich- und Gegentaktschwingungen der CH-Gruppen beschreiben; doch sind die Abweichungen merklich. Bei dieser Ge-

legenheit sei — der Kürze halber ohne Beweis — bemerkt, daß die Annahme von Gleich- und Gegentaktschwingung mit der gleichzeitigen Voraussetzung der Gleichheit der Kraftkonstanten von isotopen Molekeln und harmonischen Schwingungscharakters ganz allgemein unverträglich ist.

Die Aufgabe der Deutung der gemessenen Linien ist damit nur zu einem kleinen Teil gelöst. Weitere Ergebnisse hoffen wir teilweise durch Erweiterung des eben geschilderten Rechenverfahrens, teilweise durch Vergleich der umfangreichen, insbesondere von KOHLBAUSCH, an Benzolderivaten erhaltenen Ergebnisse mit den vorliegenden Experimentaldaten zu gewinnen.

### Zusammenfassung.

1. Die Ramanspektren von o- und m-Dideuteriobenzol und eines Gemisches der isomeren Tetradeuteriobenzole werden mitgeteilt.

2. Die Darstellung von Deuteriobenzolen durch Erhitzung des Calciumsalzes einer mehrwertigen Benzolcarbonsäure mit  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  führt zu einem Gemisch von Isomeren.

3. Durch das Valenzkraftmodell werden die Ramanfrequenzen des Benzols nur mit erheblichen Abweichungen (bis  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) wiedergegeben.

4. Durch ein allgemeineres Modell lassen sich je 7 Ramanfrequenzen von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ ; 1, 2, 4, 5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit befriedigender Näherung darstellen.