Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 14 (1941)

Heft: III

Artikel: Das Ultrarotspektrum von Glutarsäure und die oszillierenden

Eigenschaften von Kettenmolekülen

Autor: Wehrli, M. / Fichter, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111178

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Das Ultrarotspektrum von Glutarsäure und die oszillierenden Eigenschaften von Kettenmolekülen

von M. Wehrli und R. Fichter*).

(24. IV. 1941.)

Inhalt: Es wird ein Ultrarotspektrometer konstruiert und damit im Wellenzahlbereiche 680—3800 cm $^{-1}$ das Absorptionsspektrum von kristallisierter Glutarsäure COOH(CH $_2$) $_3$ COOH gemessen. Die meisten Banden können speziellen Normalschwingungen oder Gruppenfrequenzen der Kristall-Moleküle zugeordnet werden.

Kohlrausch und Köppl haben in den Ramanspektren von Flüssigkeiten mit Kettenmolekülen festgestellt, dass einzelne Frequenzen im Gebiete 800 bis 1000 cm⁻¹ mit steigender Zahl der C-Atome hin und her pendeln oder oszillieren. Die entsprechende Oszillation der Bandenfrequenzen wird auch in den Ultrarotspektren der festen Dikarbonsäuren gefunden und als eine typische Eigenschaft von Kettenschwingungen der Moleküle gedeutet.

§ 1.

Homologe, organische Substanzen mit Kettenmolekülen weisen oft Eigenschaften auf, die mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome nicht monoton, sondern oszillatorisch ändern. Zum Beispiel haben die Mono- und Dikarbonsäuren mit gerader C-Zahl höhere Schmelzpunkte als die benachbarten mit ungerader C-Zahl. Analog verhalten sich die Kristallisationswärmen und die Molvolumen im kristallinen Zustande, wie W. GARNER¹) bei den Monokarbonsäuren gezeigt hat. K. W. F. Kohlrausch und F. Köppl²) haben an eigenem und anderm Versuchsmaterial festgestellt, dass die Paraffine und eine Reihe ihrer Derivate Ramanfrequenzen im Wellenzahlbereich 800—1000 cm⁻¹ besitzen, die mit wachsender C-Zahl ebenfalls hin und her pendeln. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob auch in den Ultrarotspektren eine analoge Oszillation der Bandenfrequenzen vorhanden ist. Geeignetes Versuchsmaterial zur Beantwortung dieser Frage scheint nicht vorhanden zu sein. Der eine von uns (R. F)³)

¹⁾ W. GARNER, J. Chem. Soc. 125, 881, 1924; 127, 720, 1925.

²) K. W. F. Kohlrausch und F. Köppl, Z. S. physikal. Chemie B **24**, 370, 1934.

³⁾ R. FICHTER und M. WEHRLI, H.P.A. 13, 217, 1940. — R. FICHTER, H.P.A. 13, 309, 1940. Im folgenden als Arbeit I zitiert.

^{*)} z. Z. in Neuhausen.

hat kürzlich die Ultrarotspektren der drei einfachsten Dikarbonsäuren¹):

Oxalsäure HOOC—COOH, 2 C-Atome, Smp. 189,5° C (wasserfrei)

Malonsäure HOOC—CH₂—COOH, 3 C-Atome, Smp. 133° C Bernsteinsäure HOOC—(CH₂)₂—COOH, 4 C-Atome, Smp. 183° C

untersucht. Da die Oxalsäure nicht wasserfrei, sondern aus technischen Gründen als Dihydrat HOOC—COOH·H₂O untersucht worden ist, reichen auch diese Versuche zu einer Entscheidung obiger Frage nicht aus. Es musste deshalb zuerst das 4. Glied der Reihe die

Glutarsäure HOOC— $(CH_2)_3$ —COOH, 5 C-Atome, Smp. 97,5 C experimentell untersucht werden.

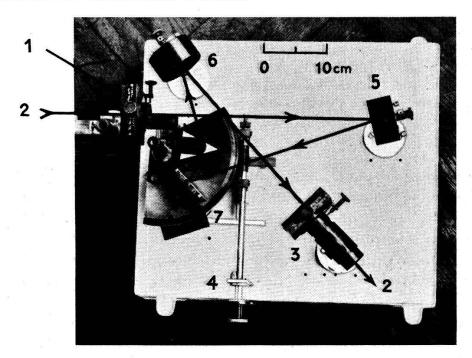


Fig. 1.
Prismenspektrometer.

1 Eintrittsspalt, 2—2 Strahlengang, 3 Austrittsspalt, 4 Schraube mit Skala, 5 und 6 Hohlspiegel, 7 Wadsworthspiegel.

§ 2. Apparatur und Messmethodik.

Die Fig. 1 zeigt das verwendete Ultrarotspektrometer, das in unserm Institut konstruiert worden ist¹). Zur Herabsetzung des Astigmatismus der Hohlspiegel 5 und 6 wird der von M. Czerny und V. Plettig²) empfohlene, gekreuzte Strahlengang benützt. Der

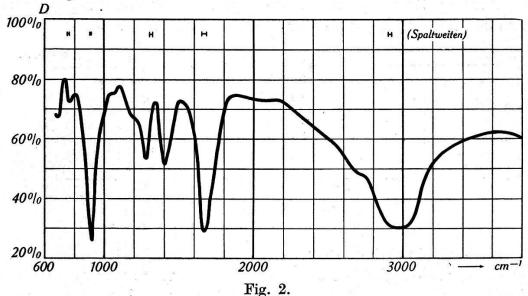
¹⁾ Unserm Mechaniker W. Lotz danken wir für tatkräftige Mithilfe bestens.

²⁾ M. CZERNY und V. PLETTIG, Z. S. f. Phys. 63, 590, 1930.

Wadsworthspiegel¹) 7, der mit der benachbarten Prismenfläche den Winkel 75° einschliesst, kann samt dem Prisma mit Schnecke und Zahntrieb, wie aus Fig. 1 ersichtlich, gedreht werden. Um Störungen durch die Wärme der Hand und der Skalenbeleuchtung zu vermeiden, ist der Drehgriff und die Mikrometerteilung möglichst aus dem Strahlengang herausgezogen. Der Apparat besitzt Bilateralspalte, Spiegel mit Brennweiten von 37,9, bzw. 30 cm und ein optimales Öffnungsverhältnis von 1:6. Er kann während des Gebrauches zur Fernhaltung des Wasserdampfes und des Kohlendioxydes mit einem Deckel zugedeckt werden. Als Prismen standen ein Quarz-Cornu-Prisma²) von 6 cm Höhe, 6,7 cm Kantenlänge und 60° 2′ Winkel, sowie ein NaCl-Prisma von 6 cm Höhe, 4,5 cm Kantenlänge und 59°50′ Winkel zur Verfügung. Letzteres ergab nur ein wirksames Öffnungsverhältnis von 1:9.

Die übrige Anordnung, wie Nernststift als Lichtquelle, Radiomikrometer als Strahlungsempfänger usw., war die gleiche wie in Arbeit I.

Die Herstellung der dünnen Kristallschichten von Glutarsäure (Reinstpräparat von Schering-Kahlbaum) geschah wiederum durch Verdunsten von geeigneten Lösungen, wobei absoluter Alkohol und Äther als Lösungsmittel genommen wurden. Auch die Messmethodik war genau die in Arbeit I beschriebene.



Durchlässigkeit D von Glutarsäure als Funktion der Wellenzahlen (cm⁻¹).

§ 3. Die Messergebnisse.

Fig. 2 enthält die Durchlässigkeit in Prozent als Funktion der Wellenzahl in cm⁻¹, erhalten an zwei voneinander unabhängig

¹) Die drei Spiegel sind von der Firma Kern, Aarau, geschliffen und bei uns veraluminisiert worden.

²⁾ der Firma L'OPTIQUE SCIENTIFIQUE, Paris.

angefertigten Kristallschichten, die identische Resultate ergaben. Die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima und die zugehörigen Intensitäten der Banden, errechnet nach dem in Arbeit I angegebenen Verfahren, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei ist die Intensität der Bande 1665 cm⁻¹ willkürlich als 10 angenommen.

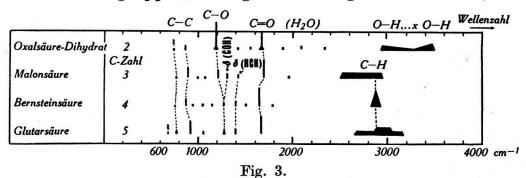
Tabelle	e 1.	
Absorptionsbanden	\mathbf{der}	Glutarsäure.

Wellenzahl cm ⁻¹	Intensität	Wellenzahl cm ⁻¹	Intensität	
690	0 ?	1400 ± 4		
$764\pm2\\914\pm2$	$(5-10) \sim 7$	$egin{array}{c} 1665 \pm 5 \ 2660 - 3175 \end{array}$	3 10*	
$1053 \\ 1278 + 3$	0 ? 3 b	mit Hauptabsorption von 2890—3035	} 34	

b =breites Absorptionsgebiet, ? = unsicher, * = Annahme.

§ 4. Diskussion.

Die Fig. 3 enthält schematisch die Messergebnisse der vier bis jetzt untersuchten Dikarbonsäuren. Übernimmt man aus Arbeit I die Zuordnung der Banden zu Schwingungsfrequenzen spezieller Atomgruppen, so ergibt sich folgendes:



Ultrarotbanden der Dikarbonsäuren.

Das Oxalsäure-Dihydrat enthält noch die Banden des Kristallwassers bzw. des Hydroxoniumions (H₃O)⁺, wozu sehr wahrscheinlich die Maxima bei 3440 cm⁻¹, 2085 cm⁻¹ und möglicherweise ein Teil der starken und breiten Banden 1680 oder 1192 cm⁻¹ gehören.

Die breiten von den Gruppen C—H und O—H...x (Wasserstoffbrücke)¹) herrührenden Absorptionsgebiete zwischen 2500 und 3200 cm⁻¹ sind sehr verschieden in ihrer Gestalt und Ausdehnung.

¹) R. Fichter, H. P. A. 13, 342, 1940.

Während bei der Malonsäure die Absorption von OH...x anscheinend bei kleinern Frequenzen liegt als diejenige von C—H, fällt bei Bernsteinsäure alles zusammen in ein relativ schmales Gebiet (Max. bei 2942 cm⁻¹). Bei der Glutarsäure ist der Bereich wieder viel ausgedehnter und erstreckt sich beidseitig weit über das Gebiet der normalen C—H-Frequenzen. Die Bande von 2660 bis 3175 cm⁻¹ besitzt ein ausgeprägtes Maximum von 2890 bis 3035 cm⁻¹.

Die C=O-Banden, deren Intensitäten stets 10 angenommen wurden, liegen alle im Bereich 1640 bis 1705 cm⁻¹. Die auffällig kleine Frequenz von 1641 cm⁻¹ bei Bernsteinsäure erfährt eine merkliche Erhöhung auf 1665 cm⁻¹ bei Glutarsäure. Dieser Befund kann darauf hinweisen, dass die O=C-Gruppe bei Glutarsäure schon wieder unsymmetrischer ist als bei der Bernsteinsäure, d. h. dass sich die Gruppe C=O von der Gruppe C—O stärker unterscheidet. Die Frequenz der Deformationsschwingung δ (HCH) liegt beim genau gleichen Wert 1400 cm⁻¹ wie bei Bernsteinsäure.

Die Bande bei 1278 cm⁻¹, deren Analogon der Bernsteinsäure bei 1275 cm⁻¹ liegt, muss anscheinend wieder als Kombination der Schwingungen (C—O) und δ (C—O—H) aufgefasst werden. Dies ist beim Übergang von Malonsäure zu Bernsteinsäure in Fig. 3 angedeutet.

§ 5. Die Oszillation der Bandenfrequenzen mit wachsender Zahl der Kohlenstoff-Atome.

Die Ramanfrequenzen, welche nach K. W. F. Kohlbausch und Köppl (l. c.) mit steigender C-Zahl der homologen Kettenmoleküle hin und her pendeln oder oszillieren, liegen im Wellenzahlbereiche 800—1000 cm⁻¹. Man erkennt in Fig. 3, dass die Bandenfrequenzen in den Ultrarotspektren der Dikarbonsäuren im Gebiete 700—1000⁻¹ das gleiche Verhalten zeigen. Sie oszillieren, wie die gestrichelten Linien anzeigen, derart hin und her, dass die Moleküle mit ungerader C-Zahl grössere Frequenzen haben als die benachbarten mit gerader C-Zahl.

Man kann diese Oszillation der Frequenzen, die sowohl in den Raman- als auch in den Ultrarotspektren auftritt, gut verstehen. In Arbeit I wurden die starken Banden bei 850 cm⁻¹ des Oxalsäure-Dihydrates, 894 cm⁻¹ der Malon- und 834 cm⁻¹ der Bernsteinsäure den "Gerüst-" oder Kettenschwingungen der Kristallmoleküle zugeordnet. Die Kettenschwingungen einfacher Kettenmoleküle müssen, wie E. Bartholomé und E. Teller

sowie R. Mecke¹) theoretisch gezeigt haben, gerade als eine typische Eigenschaft ein Hin- und Heroszillieren der Valenzschwingungsfrequenzen mit wachsender Zahl der Kettenglieder aufweisen. Bei den Paraffinen liegen diese Frequenzen im Wellenzahlgebiete 800—1000 cm⁻¹. Die Differenz benachbarter Eigenfrequenzen oder Energieniveaux eines bestimmten Kettenmoleküls wird mit wachsender Atomzahl kleiner. Deshalb nimmt im allgemeinen die Amplitude des Oszillierens der Frequenzen mit steigender Kettenlänge ab. Es mag hier erwähnt werden, dass alle bis jetzt experimentell gefundenen, oszillierenden Eigenschaften von Substanzen mit Kettenmolekülen dieses Abklingen der Amplitude mit wachsender Kettenatomzahl aufweisen. Oberhalb einer bestimmten Kettenglied-Zahl kann darum die Oszillation nicht mehr festgestellt werden. Im vorliegenden Falle der festen Dikarbonsäuren gehören, wie in einer folgenden Arbeit quantitativ gezeigt werden soll, nicht nur die drei erwähnten, sondern alle Banden der Fig. 3, die unterhalb 1000 cm⁻¹ liegen, mit Ausnahme der unsichern Bande bei 740 cm⁻¹ von Oxalsäuredihydrat, zu Kettenschwingungen. Dabei scheint es, dass die Valenzschwingungsfrequenzen dieser Kettenschwingungen nur wenig vom Drehwinkel der Atombindungen um die Valenzrichtung abhängen.

Aus Fig. 3 erkennt man im Wellenzahlgebiete 1600—1700 cm⁻¹ eine andere Oszillation der Bandenfrequenzen, bei der ebenfalls die Substanzen mit ungerader C-Zahl höhere Frequenzen als die benachbarten mit gerader C-Zahl aufweisen. Die entsprechenden Banden werden Schwingungen der endständigen COOH-Gruppen zugeordnet, speziell dem antisymmetrischen Schwingungstypus der O=C—O-Gruppen. Diese Oszillation kann deshalb nicht wie die oben erwähnte zwischen 700 und 1000 cm⁻¹ als normale Eigenschaft der Kettenschwingungsfrequenzen erklärt werden, sondern sie dürfte eher mit dem in § 1 erwähnten Oszillieren der Schmelzpunkte und Kristallisationswärmen zusammenhängen, d. h. mit der Oszillation der zwischenmolekularen Bindungskräfte. Mit weitern Schlüssen soll zugewartet werden, bis die Experimente an den höhern Dikarbonsäuren abgeschlossen sind.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. Hagen-Bach für die entgegenkommende Überlassung der Institutsmittel und der Ciba- und Brodbeck-Sandreuter-Stiftung, Basel, für finanzielle Unterstützung aufs beste zu danken.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

¹) E. BAUERMEISTER und W. WEIZEL, Phys. Z. S. **37**, 169, 1936. Zusammenfassender Bericht. — R. MECKE, Z. S. f. physikal. Chemie B **36**, 347, 1937.