

Das Ultrarotspektrum von Glutarsäure und die oszillierenden Eigenschaften von Kettenmolekülen

Autor(en): **Wehrli, M. / Fichter, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **14 (1941)**

Heft III

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111178>

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.

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 $\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 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. $189,5^{\circ}\text{C}$ (wasserfrei)

Malonsäure $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$, 3 C-Atome, Smp. 133°C

Bernsteinsäure $\text{HOOC—(CH}_2)_2\text{—COOH}$, 4 C-Atome, Smp. 183°C

untersucht. Da die Oxalsäure nicht wasserfrei, sondern aus technischen Gründen als Dihydrat $\text{HOOC—COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{HOOC—(CH}_2)_3\text{—COOH}$, 5 C-Atome, Smp. $97,5^{\circ}\text{C}$ experimentell untersucht werden.

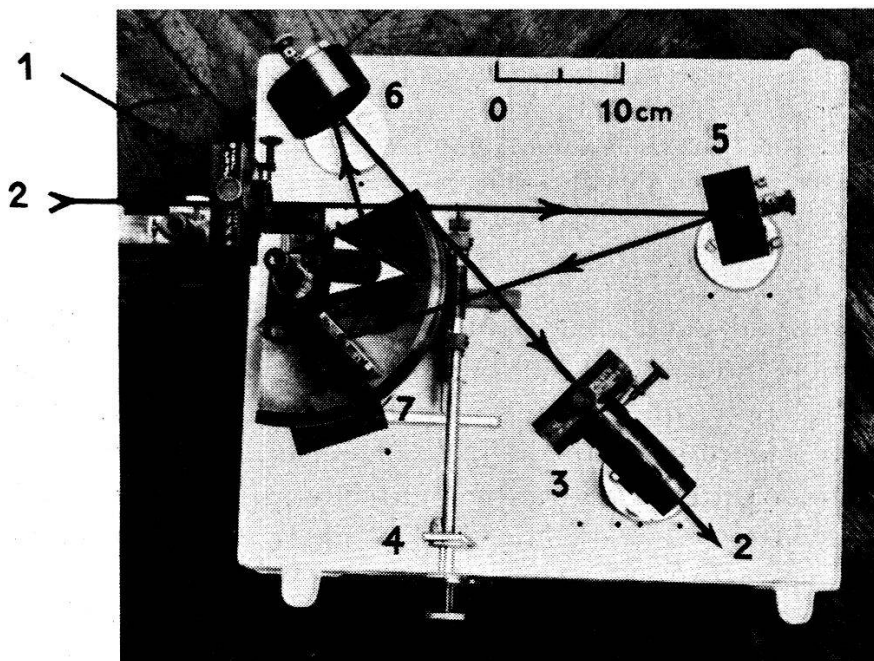


Fig. 1.

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 $60^\circ 2'$ Winkel, sowie ein NaCl-Prisma von 6 cm Höhe, 4,5 cm Kantenlänge und $59^\circ 50'$ 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 Messmethode war genau die in Arbeit I beschriebene.

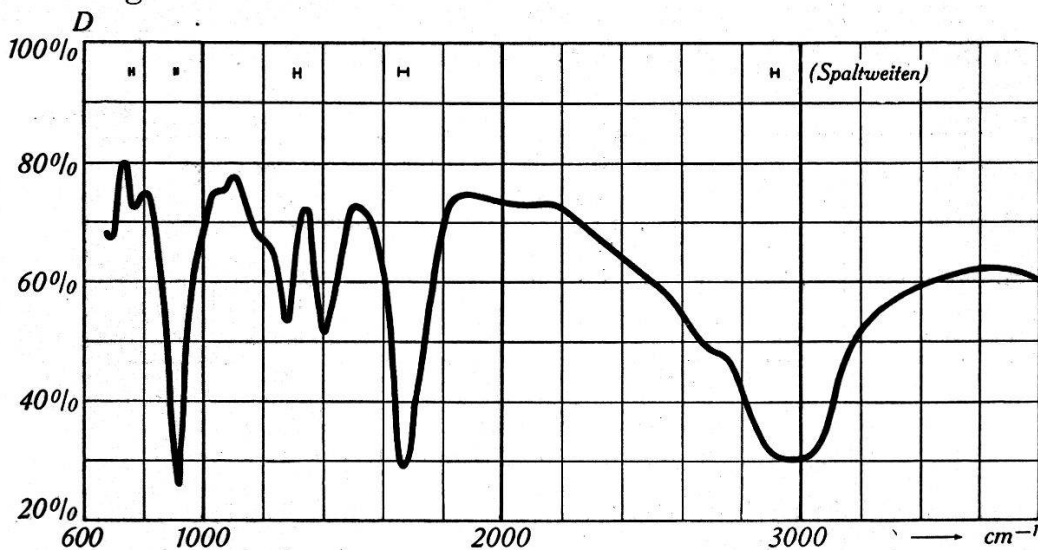


Fig. 2.

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 unabhängigen

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 1.
Absorptionsbanden der Glutarsäure.

Wellenzahl cm^{-1}	Intensität	Wellenzahl cm^{-1}	Intensität
690	0 ?	1400 ± 4	
764 ± 2	1	1665 ± 5	3
914 ± 2	(5—10) ~ 7	2660—3175	10*
1053	0 ?	mit Hauptabsorption von	} 34
1278 ± 3	3 b	2890—3035	

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:

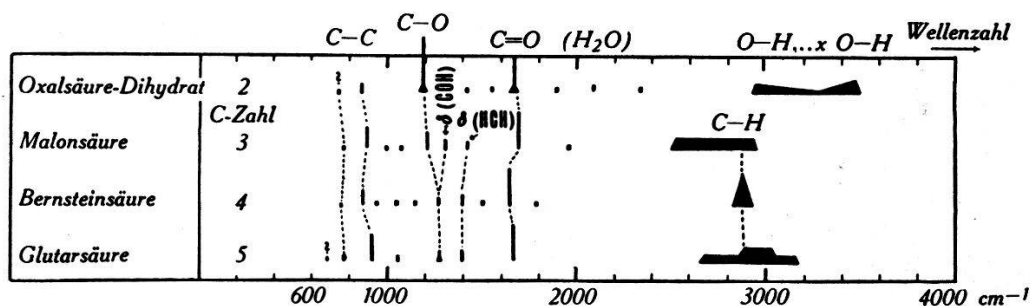


Fig. 3.

Ultrarotbanden der Dikarbonsäuren.

Das Oxalsäure-Dihydrat enthält noch die Banden des Kristallwassers bzw. des Hydroxoniumions (H_3O^+), 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 $\delta(\text{HCH})$ 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 $\delta(\text{C—O—H})$ 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. KOHLRAUSCH 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 cm^{-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 weiteren Schlüssen soll zugewartet werden, bis die Experimente an den höhern Dikarbonsäuren abgeschlossen sind.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. HAGENBACH 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.