

Der Nachweis der Kettenschwingungen fester Dikarbonsäuren im Ultrarotspektrum

Autor(en): **Wehrli, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

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

Heft VII

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111192>

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.

Der Nachweis der Kettenschwingungen fester Dikarbonsäuren im Ultrarotspektrum

von M. Wehrli.

(25. X. 1941.)

Inhalt: An Hand der Theorie der Kettenschwingungen können die zwischen 650 und 950 cm^{-1} beobachteten Wellenzahlen oder Frequenzen von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure quantitativ gedeutet und bestimmten Kettenschwingungen der Kristallmoleküle zugeordnet werden.

Der Valenzwinkel von Malonsäure ergibt sich zu 108° . Bei Bernsteinsäure liegen die 4 C-Atome in Übereinstimmung mit den Röntgenstrahl-Versuchen an den Ecken eines schiefen Tetraeders mit den Valenzwinkeln 72° . Die Valenzschwingungsfrequenzen hängen dabei nur wenig von Verdrehungen um die C-C-Richtungen ab. Die Bindungskonstanten f der C-C-Bindungen beider Moleküle sind $3,9 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

Die Verschiebung des ganzen Kettenfrequenzbandes der Valenzschwingungen vom Bereiche $750\text{—}1050 \text{ cm}^{-1}$ der flüssigen Paraffine zum Bereiche $680\text{—}950 \text{ cm}^{-1}$ der kristallisierten Dikarbonsäuren rührt im wesentlichen von der Massendifferenz der endständigen Gruppen CH_3 und COOH her und weniger vom verschiedenen Aggregatzustande.

§ 1. Die organischen Kettenmoleküle weisen im allgemeinen zwei Arten von Schwingungen auf, die Kettenschwingungen und die Gruppenschwingungen. Die letztern sind Normalschwingungen, bei denen im wesentlichen nur eine oder mehrere meist gleiche Atom-Gruppen, z. B. eine CO-Gruppe oder die CH_2 -Gruppen, an der Schwingung teilnehmen. Da viele Moleküle die gleichen Gruppen oder Radikale enthalten, treten dieselben Gruppenfrequenzen in verschiedenen Molekülen auf. Sie sind deshalb nicht typisch für ein bestimmtes Molekül. Im Gegensatz dazu schwingt bei den *Kettenschwingungen* die ganze Kette, welche auch verzweigt sein kann, ziemlich gleich stark. Dabei beteiligen sich an der Schwingung in erster Näherung einzelne Atomgruppen oft als Ganzes, sie bilden dann Kettenglieder. Die Kettenschwingungsfrequenzen sind für ein bestimmtes Molekül typisch. Sie geben Auskunft über die Form und die Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts, über die Zahl der Kettenglieder und die Zahl der Verzweigungen im Molekül, sowie über die Stärke der C-C-Bindungen. Gemeinsam mit FICHTER¹⁾ wurde kürzlich festgestellt,

¹⁾ M. WEHRLI und R. FICHTER: H.P.A. **13**, 217, 1940; **14**, 189, 1941 und R. FICHTER: H.P.A. **13**, 309, 1940. Im Folgenden als Arbeiten I zitiert.

dass gewisse Bandenfrequenzen in den Ultrarotspektren der festen Dikarbonsäuren mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome hin- und herpendeln. Diese Oszillation der Schwingungsfrequenzen, die im Wellenzahlgebiete $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ liegen, wird verständlich, falls die entsprechenden Normalschwingungen zu Kettenschwingungen der Kristallmoleküle gehören. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die einzelnen experimentell gefundenen Frequenzen quantitativ zu deuten und ganz bestimmten Kettenschwingungen der Moleküle im Festkörper zuzuordnen.

§ 2. Über die *Theorie der Kettenschwingungen* liegen für harmonische Schwingungen schon eine Reihe von Untersuchungen vor. Speziell mit den Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle befassen sich die Arbeiten von BARTHOLOMÉ, TELLER und MECKE, die in einem Bericht von BAUERMEISTER und WEIZEL¹⁾ zusammengefasst wurden. Danach lassen sich die Frequenzen oder Wellenzahlen ω_i der Valenzschwingungen homogener, gewinkelter, unverzweigter Ketten in erster Näherung darstellen durch die Formeln:

$$\omega_i^2 = \omega_0^2 \left(1 + \cos \alpha \cos \frac{i \pi}{N} \right) \quad i = 1, 2, 3 \dots N - 1 \quad (1)$$

und

$$\omega_0^2 = \frac{2f}{m} \quad (2)$$

ω_0 Frequenz der zweiatomigen Kette, m Masse der Kettenatome oder Kettenglieder, f Feder- oder Bindungskonstante zwischen 2 benachbarten Kettengliedern, α der in Fig. 1 angegebene Valenzwinkel, N Zahl der Kettenglieder, i Laufzahl der $N-1$ Normalschwingungen.

Die Ketten werden dabei als eben vorausgesetzt und die Kopplungen mit den Deformationsschwingungen nicht berücksichtigt. Wegen dieser Vernachlässigungen sollen die Grössen ω_0 und $\cos \alpha$ vorerst, wie das MECKE getan hat, als rein phänomenologische Konstanten für die ganze homologe Reihe der Dikarbonsäuren angesehen werden. Das ist umsomehr angebracht, da die Dikarbonsäuren $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ endständige Gruppen COOH aufweisen, die wesentlich schwerer als die übrigen Kettenglieder CH_2 sind.

Man versteht nach Formel (1) sofort die oben erwähnte experimentell gefundene Oszillation der Schwingungsfrequenzen ω_i

¹⁾ E. BAUERMEISTER und W. WEIZEL: Phys. ZS. **37**, 169, 1936. Neuere Lit. bei K. W. F. KOHLRAUSCH: Der Smekal-Ramaneffekt, Ergänzungsband, und bei E. ROSENBAUM, J. Chem. Phys. **9**, 294, 1941.

mit steigender Zahl N der Kohlenstoff-Atome. Zum Beispiel tritt die Lösung $\omega_i = \omega_0$ für $i = n$ immer auf, wenn N gerade, d. h. $2n$ ist, dagegen nie, wenn N ungerade ist. Dadurch entsteht ein Hin- und Herpendeln der Frequenzen ω_i um den Wert ω_0 . Den allgemeinen Sachverhalt, der auch andere Oszillationen zulässt, erkennt man aus der Fig. 1. In diese Figur sind unterhalb der hori-

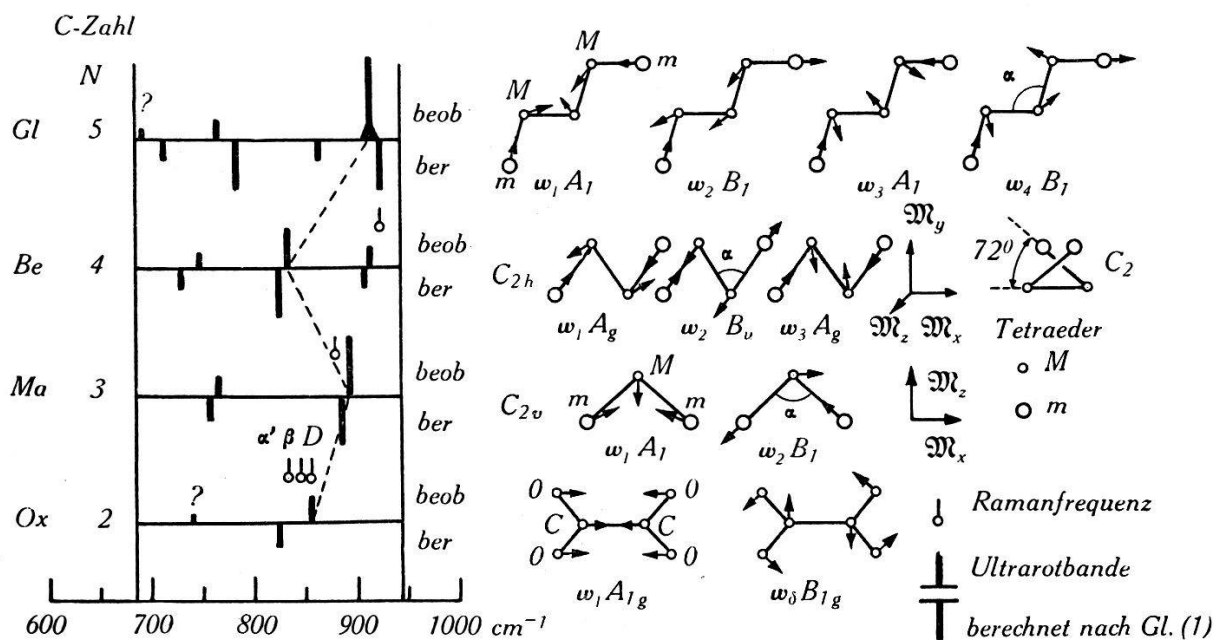


Fig. 1.

Berechnete und beobachtete Kettenfrequenzen ω_i mit ihren Schwingungsformen. α' =Wasserfreie α -Form. β =Wasserfreie β -Form. D =Dihydrat. C_{2h} , C_{2v} , C_2 =Punktgruppen. A_1 , B_1 , A_g , B_u , A_{1g} , B_{1g} =Schwingungstypen nach PLACZEK. \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y , \mathcal{M}_z =Momente nach Tabelle 1.

zontalen Linien die nach Gl. (1) berechneten ω_i für die 4 einfachsten Dikarbonsäuren Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure eingetragen. Die Konstanten ω_0 und $\cos \alpha$, die den Experimenten möglichst angepasst wurden, haben die Werte 823 cm^{-1} und $\pm 0,31^1$). Die Kettenschwingungsfrequenzen der ganzen Reihe homologer Moleküle liegen dann gemäss Formel (1) im Bereiche zwischen $\sqrt{0,69} \omega_0 = 684 \text{ cm}^{-1}$ und $\sqrt{1,31} \omega_0 = 942 \text{ cm}^{-1}$. Es mag hier erwähnt werden, dass nach BARTHOLOMÉ und TELLER irgendeine Schwingungsfrequenz, z. B. eine Gruppenfrequenz, die ausserhalb dieses Wellenzahlbereiches liegt, von den Ketten nicht aufgenommen werden kann.

Für lineare Ketten, $\alpha = 180^\circ$, sind die Schwingungen nach Gl. (1) entweder symmetrisch s oder antisymmetrisch as und dementsprechend Raman-erlaubt und Ultrarot-verboten oder Ultrarot-erlaubt und Raman-verboten. Die kleinsten Frequenzen gehören

¹⁾ Gl. (1) gibt für positives und negatives $\cos \alpha$ die gleichen ω_i -Werte.

bei allen Ketten zum symmetrischen Typus, und in der einzelnen Kette haben 2 benachbarte Frequenzen stets verschiedene Symmetrie. Die Auswahlregeln der gewinkelten Ketten sind nach der Bezeichnungsweise von KOHLRAUSCH (l. c.) in der Tabelle 1 zu-

Tabelle 1.

Auswahlregeln ebener Kettenmoleküle.

Symmetrie (Punktgruppe)	linear			gewinkelt (Zickzackform)					
	$D_{\infty h} (C_{2v}, C_{2h})$			N gerade		C_{2h}, i	N ungerade C_{2v}		
	Typus	Ultrarot	Raman	Typus	Ultrarot	Raman	Typus	Ultrarot	Raman
s	A_g	verboten	$p \rightarrow A_g$	verboten		p	A_1	\mathfrak{M}_z	p
as	A_u	\mathfrak{M}_z	verboten $\rightarrow B_u$	\mathfrak{M}_{\perp}		verboten	B_1	\mathfrak{M}_x	dp

A_g, A_1, A_u, B_u und B_1 Schwingungstypen nach PLACZEK, s. Fig. 1, p polarisiert, dp depolarisiert, $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_z, \mathfrak{M}_{\perp}$ ultrarotaktiv, Moment in Richtung x, z oder \perp zu letzterer. i Symmetriezentrum.

sammengestellt. Beim stetigen Übergang von der linearen zur gewinkelten Zickzackkette zerfallen danach die Auswahlregeln in 2 Gruppen, je nachdem die Kettengliederzahl N gerade oder ungerade ist. Im ersten Falle bleibt das Alternativverbot sowie A_g erhalten, während A_u in B_u übergeht¹⁾. Im zweiten Falle geht A_g in A_1 und A_u in B_1 über. Damit sind die Auswahlregeln aller Schwingungen ω_i der Gl. (1) festgelegt. In Fig. 1 wurden die berechneten B -Frequenzen länger gezeichnet als die A -Frequenzen, die bei geradem N im Ultrarotspektrum verboten sind.

§ 3. Die experimentellen Daten über die Frequenzen ω_i sind in Fig. 1 und in Tabelle 2 mit den berechneten zusammengestellt. Man erkennt daraus, dass die Beobachtungen in qualitativer Hinsicht die Gl. (1) gut erfüllen. Die Frequenzoszillation, welche in Fig. 1 gestrichelt angedeutet ist, die Zahl und Abstände der Banden und die Tatsache, dass alle im Ultrarot intensiven Banden in der Nähe von berechneten B -Frequenzen liegen, entsprechen weitgehend der theoretischen Erwartung. Quantitativ ist es so, dass die ω_i -Abstände oder Differenzen, die im wesentlichen von $\cos \alpha$ abhängen, befriedigend übereinstimmen, dagegen weniger die Absolutwerte, die durch das ω_0 festgelegt sind²⁾. Es lässt sich jedoch, abgesehen von

¹⁾ Man erkennt das leicht, wenn man bedenkt, dass die Symmetrie in bezug auf die zweizähligen Achsen erhalten bleibt und relativ zur Molekülebene stets symmetrisch ist.

²⁾ Rein phänomenologisch lässt sich deshalb eine wesentlich bessere Anpassung erreichen, wenn man in Gl. (1) für jedes Molekül ein anderes ω_0 wählt, dagegen für alle Moleküle $\cos \alpha = \pm 0,31$ setzt.

der schwachen Bande 740 (0?) der Oxalsäure, jeder beobachteten eine berechnete Frequenz ω_i eindeutig zuordnen, wodurch sich Gl. (1) als ein zweckmässiges Hilfsmittel erweist. Die zwischenmolekularen Bindungen in organischen Kristallen scheinen demnach die Gültigkeit der Gl. (1) nur wenig zu beeinflussen.

Tabelle 2.

Berechnete und beobachtete Kettenfrequenzen ω_i fester Dikarbonsäuren.

Molekül	Berechnet für ebene Ketten nach Gl. (1)				beobachtet im			
	<i>N</i>	<i>i</i>	ω_i cm ⁻¹	Typ	Ultrarot nach Arbeiten I		Ramanspektrum	
					ω_i cm ⁻¹	Δ	ω_i cm ⁻¹	Δ
Oxalsäure HOOC—COOH	2	1	823	<i>A_g</i>	855(3) <i>D</i>	- 32	854(6)Mittel <i>D</i> ²) ³)	- 31
							833(5) α 847(4) ³) β	-10 -24
Malonsäure HOOC-CH ₂ -COOH	3	1	757	<i>A₁</i>	765(0)	- 8	—	—
	3	2	885	<i>B₁</i>	894(6)	- 9	879 ¹)	6
Bernsteinsäure HOOC—(CH ₂) ₂ — COOH	4	1	728	<i>A_g</i>	747(0)	- 19	—	—
	4	2	823	<i>B_u</i>	834(4)	- 11	—	—
	4	3	908	<i>A_g</i>	918(1)	- 10	924 ¹)	- 16
Glutarsäure HOOC—(CH ₂) ₃ — COOH	5	1	711	<i>A₁</i>	690(0?)	21	—	—
	5	2	782	<i>B₁</i>	764(1)	18	—	—
	5	3	861	<i>A₁</i>			—	—
	5	4	921	<i>B₁</i>	914(9)	7	—	—

Bezeichnungen wie in Gl. (1) und Tabelle 1. Eingeclammert (Intensität). *D* Dihydrat HOOC—COOH · 2 H₂O. Δ ber. — beob. α wasserfreie α -Form. β wasserfreie β -Form. Beobachter der Ramanfrequenzen: ¹) ANAND, ²) ANAND, ANGUS und LECKIE, RAO, HIBBEN, ANANTHAKRISHNAN, CANALS, ³) KAHOVEC, KOHLRAUSCH und WAGNER. Zeitschr. f. physikal. Chemie B 49, 145, 1941. Literaturangaben in dieser Arbeit und in den Arbeiten I.

Einen Schritt weitergehend, kann man sich fragen, ob die beiden Konstanten $\omega_0 = 823$ cm⁻¹ und $\cos \alpha = \pm 0,31$ plausible Werte haben. Für α ergibt sich 72° oder 108°, ein Valenzwinkel, der fast mit dem Tetraederwinkel 109½° übereinstimmt, also dem entspricht, was bei freien Molekülen erwartet werden müsste. ω_0 gibt nach Gl. (2) Auskunft über die Bindungskonstante *f*. Da aber die Dikarbonsäuren keine homogenen Ketten sind, sondern solche, deren 2 Endglieder COOH eine wesentlich grössere Masse als die Zwischenglieder CH₂ haben, soll das *f* unter Berücksichtigung dieser Massenverschiedenheit aus den bekannten, allgemeineren Frequenzgleichungen berechnet werden. Damit wird gleichzeitig die nach Gl. (1) erfolgte Zuordnung überprüft.

§ 4. *Oxalsäure*: Die grösste Abweichung von der Gl. (1) besteht bei der Oxalsäure. Sie beträgt nach Tabelle 2 bei der wasserfreien α -Form -10 und steigt beim Dihydrat bis -31 cm^{-1} , d. h. das Kristallwasser beeinflusst die innern Schwingungen merklich. Eine analoge Abweichung hat MECKE¹⁾ bei Aethan C_2H_6 festgestellt. Er findet aus den Ramanfrequenzen der Paraffine mit 3 bis 6 Kettengliedern nach Gl. (1) ein ω_0 von 908 cm^{-1} , während bei Aethan ein ω von 990 cm^{-1} beobachtet wird. Diese Diskrepanz von -82 cm^{-1} wird erklärt durch eine Versteifung der C-C-Bindung bei Aethan gegenüber Propan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Letzteres weist nach KOHLRAUSCH (l. c.) eine Bindungskonstante f von $3,8 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$ auf, die sich bei Aethan auf $4,3 \cdot 10^5$ erhöht. Man kann bei Oxalsäure eine analoge Versteifung annehmen. Setzt man in Gl. (2) entsprechend der COOH-Gruppe $m = 45$ und $\omega = 833 \text{ cm}^{-1}$ (wasserfreie α -Form), so erhält man $f = 9,1 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$, während bei Malonsäure nach § 5 nur $4,1 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$ gefunden wird. Eine derart grosse Zunahme der Bindungsstärke dürfte schwer verständlich sein. Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn man nach KAHOVEC, KOHLRAUSCH und WAGNER (l. c.) die ω_1 -Frequenz mit der A_{1g} -Form nach Fig. 1 gar nicht der Frequenz $833 (5)^2$, sondern zwei schwächeren Ramanlinien zuordnet, die bei Oxalsäuredihydrat den Wert $484 \text{ cm}^{-1} (0)$ und bei der wasserfreien β -Form den Wert $491 (1)$ haben. Man erhält dann nach Gl. (2) für f nur $3,2 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$, d. h. im Gegensatz zu den Paraffinen eine Lockerung der Bindung beim Übergang von Malonsäure zu Oxalsäure. Der Frequenz $833-854 \text{ cm}^{-1}$ ordnen obige Autoren die in Fig. 1 abgebildete Deformationsschwingung ω_δ der Form B_{1g} zu. Weshalb diese Frequenz ω_δ im Gegensatz zum Verhalten von Aethylen $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ soviel höher liegt als das ω_1 , wird nicht erklärt und bedarf zur Abklärung, wie die Verfasser selbst anregen, weiterer Versuche.

§ 5. *Malonsäure*: Für das symmetrisch gewinkelte Dreimassensystem gelten nach LECHNER die Gleichungen:

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_\delta^2 = 2f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) + 2d \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) \quad (3)$$

und

$$\omega_\delta^2 = 2f \cdot d \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \right) \frac{1}{\omega_1^2} \quad (4)$$

Es bedeuten: ω_1 und ω_2 die beiden bekannten Valenzschwingungsfrequenzen 765 und 894 cm^{-1} , ω_δ die unbekannte Deformationsfrequenz, f und d die Bindungs- und Deformationskonstanten, m die endständigen Massen 45 , M die mittleren mit dem Werte 14 und α den Valenzwinkel nach Fig. 1.

¹⁾ R. MECKE, Zeitschr. f. physikal. Chemie B **36**, 347, 1937.

²⁾ Siehe Tabelle 2.

Vernachlässigt man d neben f und ω_3^2 neben $(\omega_1^2 + \omega_2^2)$, so erhält man aus Gl. (3) für die $C-C$ -Bindungen in erster Näherung ein f von $4,3 \cdot 10^5$ Dyn/cm gegen die bekannten Daten $3,8 \cdot 10^5$ bei $H_3C-CH_2-CH_3$, $3,6 \cdot 10^5$ bei H_3C-CH_2-OH und $3,9 \cdot 10^5$ Dyn/cm bei H_3C-CH_2-Cl . Der Wert f von Malonsäure liegt demnach etwa 10% zu hoch, was aber bei der vereinfachten Rechnung durchaus tragbar erscheint. Die Deformationskonstante d ist nämlich keineswegs sehr klein, da sie nach KOHLRAUSCH (l. c.) bei Propan $0,35 \cdot 10^5$ Dyn/cm beträgt. Von den beiden Valenzschwingungsfrequenzen ist die grössere 894 cm^{-1} ultrarotaktiver¹⁾, und sie gehört deshalb zur B_1 -Form. Daraus folgt nach Gl. (1) und Tabelle 1, dass $\cos \alpha$ negativ ist, womit sich der Valenzwinkel α zu 108° ergibt. Die Malonsäure hat also auch im festen Zustande den Tetraederwinkel. Setzt man in den Gl. (3) und (4) $\alpha = 109^\circ$ und $d = 0,35 \cdot 10^5$ Dyn/cm, so erhält man als verbesserten Wert für die $C-C$ -Bindung:

$$f = 4,1 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm.}$$

§ 6. *Bernsteinsäure*: Für das ebene Viermassensystem sind von LECHNER die Frequenzgleichungen der Zickzack- oder Sesselform und der Wannensform berechnet worden. Für die Zickzackform gilt nach Tabelle 1, da N gerade ist, das Alternativverbot, das den Beobachtungen nicht entspricht. Es bleibt deshalb nur die Wannensform mit der Symmetrie C_{2v} , oder eine nicht ebene Form, die tatsächlich nach den Röntgenstrahluntersuchungen von DUPRÉ LA TOUR, YARDLEY, VERWELL und MCGILLARVRY²⁾ vorliegen soll. Die 4 C -Atome liegen danach wie bei der Weinsäure an den Ecken eines schiefen Tetraeders, so dass die beiden Valenzwinkel nicht dem Tetraederwinkel $109\frac{1}{2}^\circ$ entsprechen können, sondern kleiner als 90° sein müssen. Dieser Befund steht nicht im Widerspruch mit den Ultrarotspektren, sondern ergibt lediglich, dass in Gl. (1) $\cos \alpha$ positiv und α deshalb 72° ist. Bei Weinsäure, die mit der Bernsteinsäure nahe verwandt ist, wurde mit Röntgenstrahlen wirklich ein Winkel von 74° festgestellt. Das schiefe Tetraeder mit der Symmetrie C_2 entsteht aus den in Fig. 1 gezeichneten Zickzackformen durch Aufklappen einer $m-M$ -Bindung um die $M-M$ -Richtung. Dabei ändern sich sowohl die Frequenzgleichungen als auch die Auswahlregeln, deren Änderung der Tabelle 3 entnommen werden kann. Der A_g -Schwingungstypus geht in den A - und der B_u in den B -Schwingungstypus über.

¹⁾ Siehe Tabelle 2.

²⁾ Literaturangaben in den Arbeiten I.

Vernachlässigt man die Deformationskonstanten d neben den f , so führen die Frequenzgleichungen für die 3 Valenzschwingungen auf die Beziehung:

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \right) \quad (5)$$

Bezeichnungen siehe in Fig. 1.

Diese vereinfachte Formel, die den Valenzwinkel nicht enthält, gilt für die ebene Zickzack- und die Wannenform. Sie dürfte deshalb in erster Näherung auch für das räumliche Tetraedermodell gelten. Die beobachteten ω_i -Werte der Tabelle 2 ergeben aus Gl. (5) für die $C-C$ -Bindung $f = 3,7 \cdot 10^5$ Dyn/cm, das mit den oben angegebenen, bekannten Werten $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^5$ gut übereinstimmt. Die 3 Valenzschwingungsfrequenzen hängen demnach nur wenig von Verdrehungen um die $C-C$ -Richtung ab.

§ 6. *Glutarsäure*. Dabei sind neben der ebenen Form der Fig. 1 noch zwei spezielle, räumliche Formen möglich. Die eine entsteht durch gleichstarkes Aufklappen beider $M-m$ -Bindungen nach oben. Sie hat die Punktgruppe C_{1h} , deren Auswahlregeln in Tabelle 3

Tabelle 3.

Entstehung der Auswahlregeln nicht ebener Kettenmoleküle.

Ebene Formen Symmetrie (Punktgruppe)	Räumliche Formen						Ebene Formen Symmetrie (Punktgruppe)
	C_2 (Schiefes Tetraeder)			$C_{1h} = C_s$			
C_{2h}	Typ.	U.R.	Raman	U.R.	Raman	Typ.	C_{2v}
$A_g \longrightarrow$	A	\mathfrak{M}_z	p	\mathfrak{M}_\perp	p	A'	$\longleftarrow A_1$
$B_u \longrightarrow$	B	\mathfrak{M}_\perp	dp	\mathfrak{M}_z	dp	A''	$\longleftarrow B_1$

Bezeichnungen wie in Tabelle 1.

angegeben sind. Der A_1 -Schwingungstypus geht dabei in den A' - und der B_1 -Typus in den A'' -Typus über. Dreht sich von der ebenen Form ausgehend die erste $M-m$ -Bindung nach oben, die zweite aber nach unten, so entsteht die andere räumliche Form mit der Punktgruppe C_2 und den Auswahlregeln nach Tabelle 3 links. Die starke Bande bei 914 cm^{-1} gehört zu einem Schwingungstypus B_1 , B oder A'' .

Der Vergleich der Ergebnisse an den Dikarbonsäuren mit denen an den *Paraffinen* zeigt, dass sich das ganze Kettenfrequenz-Gebiet der Valenzschwingungen vom Bereiche $750-1050 \text{ cm}^{-1}$ der Paraffine zum Bereiche $680-950 \text{ cm}^{-1}$ der Dikarbonsäuren verschiebt, da ω_0 der Gl. (1) von 908 nach 823 cm^{-1} abfällt. Diese

*

Verschiebung beruht, wie mit den Gl. (3)—(5) berechnet worden ist, hauptsächlich auf der Zunahme der endständigen Massen m , die von 15 auf 45 ansteigen und weniger auf dem Umstande, dass die Paraffine flüssig, die Dikarbonsäuren dagegen fest untersucht wurden.

§ 7. *Zusammenfassend* ergibt sich im wesentlichen folgendes: Die beobachteten Frequenzen in Tabelle 1 gehören wirklich zu Kettenschwingungen der Kristallmoleküle, speziell zu den Valenzschwingungen. Diese treten also nicht nur im flüssigen, sondern auch im festen Zustande ziemlich ungestört auf. Da sie im Gegensatz zu den Gruppenfrequenzen für den räumlichen Aufbau des C-Gerüsts organischer Moleküle typisch sind, eignen sie sich zum spektroskopischen Nachweis bestimmter Moleküle und zur getrennten Beobachtung isomerer Formen. Die Ramanspektren flüssiger Substanzen werden zu diesem Zwecke schon weitgehend verwendet.

Zur Untersuchung fester Substanzen dürften die Ultrarotspektren oft günstiger sein. Bei den für Ramanspektren von Kristallen notwendigen langen Belichtungszeiten von 30 bis 60 Stunden mit intensivsten Quecksilberlampen kann eine Zersetzung der Substanzen besonders an der Oberfläche eintreten, die bei Ultrarotbestrahlung unmöglich ist. Das Raman-Streulicht rührt aber oft gerade von der Oberfläche her, während die Absorption im Ultrarot ein Volumeneffekt ist. Dazu kommt, dass zur Herstellung von Ultrarotspektren recht kleine Substanzmengen genügen, da man zum Beispiel bei Glutarsäure, wie speziell untersucht wurde, nur 0,5 mg Substanz benötigt.

Für anregende Diskussionen bin ich Herrn P.-D. Dr. M. FIERZ zu bestem Dank verpflichtet.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.
