



Doctoral Thesis

## Beiträge zum Verständnis der Absorption polarer Flüssigkeiten im fernen Infrarot

**Author(s):**

Porchet, Jean-Pierre

**Publication Date:**

1971

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093462> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Diss. Nr. 4767**

**Beiträge zum Verständnis der Absorption  
polarer Flüssigkeiten im Fernen Infrarot**

**ABHANDLUNG**  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

**JEAN-PIERRE PORCHET**

dipl. Chem. ETH

geboren am 12. Februar 1942  
von Corcelles-le-Jorat (Kt. Waadt)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent  
Prof. Dr. R. Ernst, Korreferent

oku-Fotodruck  
Zürich  
1971

So findet man z.B. für das Rotationsspektrum von HCl ein Maximum bei ca.  $110 \text{ cm}^{-1}$  (entspricht einem  $J = 4.5$ ) (Krefeld (26)) anstatt bei  $74 \text{ cm}^{-1}$  ( $J = 2.7$ ), wie aus der Boltzmannverteilung zu erwarten wäre.

Bei Molekülen mit grösseren Trägheitsmomenten verschwindet bei konstantem  $\tau$  die Rotationsstruktur zusehends, wie die Beispiele in Figur 12 zeigen. Da  $\tau$  ja nichts anderes als die reziproke Linienbreite ist, folgt dies unmittelbar daraus.

### 533. Einführung des $\varphi$ -Faktors

Es ist nun interessant abzuklären, ob zwischen dem Absorptionsmaximum, erhalten aus einer durch die Boltzmannstatistik und dem Trägheitsmoment berechneten Rotationsenveloppe und den gemessenen Werten dieser Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln (als Vergleichsbasis dient in dieser Arbeit n-Hexan oder n-Heptan) ein Zusammenhang besteht.

Das Maximum der Rotationsenveloppe eines linearen Moleküls berechnet sich zu

$$\tilde{\nu}_{\max} = 1.18\sqrt{BT} + B \approx 20\sqrt{B} + B \quad [73]$$

bei Zimmertemperatur (293 K)

Das Verhältnis  $\varphi$  aus dem experimentell bestimmten Absorptionsmaximum und  $\tilde{\nu}_{\max}$  aus [73], d.h.

$$\varphi = \frac{\tilde{\nu}_{\text{exp}}}{20\sqrt{B} + B} \quad \text{kann nun Aufschluss über den}$$

Grad des rotatorischen Verhaltens geben. Im Idealfall,

wenn die gemessene Bande in der Flüssigkeit identisch mit der Rotationsenveloppe ist, wäre  $\varphi = 1$ . Mit wachsendem  $\varphi$  nimmt der rotatorische Charakter der Bande offensichtlich ab. Die Tabelle 4 zeigt den Zusammenhang zwischen  $\varphi$  und der Grösse des Moleküls, die in diesem Fall, nicht immer ganz zutreffend, durch die Rotationskonstante charakterisiert ist.

Tabelle 4: Der  $\varphi$ -Faktor in Abhängigkeit der Molekülgrösse

Molekül	B [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (293K)	$20\sqrt{B} + B$	$\varphi$	Herkunft der exp. Daten
HCl	10.59	107	75	1.44	(7)
NH <sub>3</sub>	9.44 *)	110	71	1.33	(7)
DCI	5.445	75	52	1.44	(7)
ND <sub>3</sub>	5.14 *)	85	50.5	1.6	(7)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.06 *)	48.6 §)	21.6	2.25	diese Arbeit
CH <sub>3</sub> CN	0.306 *)	43.7	11.4	3.84	diese Arbeit
OCS	0.202	25 †)	9.1	2.75	(25)
CHCl <sub>3</sub>	0.06 *)	38.4 §)	4.9	7.8	diese Arbeit
		32.0	4.9	6.5	(23)
Benzonitril	0.046 *)	20	4.3	4.6	(7)

\*) nur Over-All Rotation

§) in Dekalin gelöst; der Wert in n-Hexan müsste etwas tiefer liegen

†) als reine Flüssigkeit gemessen; in n-Hexan müsste das Maximum höher liegen.

Alle Werte von  $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$  sind, wenn nichts anderes vermerkt, aus Messungen in n-Hexan erhalten worden.

Wie zu erwarten, ist das rotatorische Verhalten für die kleinen Moleküle am ausgeprägtesten. Das geht auch eindeutig aus dem Vergleich der beiden Isotope HCl und DCl hervor: Das Verhältnis der theoretisch zu erwartenden Werte von  $\tilde{\nu}_{\max} = 20\sqrt{B} + B$ , d.h.

$$\tilde{\nu}_{\max}(\text{HCl}) / \tilde{\nu}_{\max}(\text{DCl}) = 1.44$$

entspricht genau dem Verhältnis der gemessenen Werte;

nämlich  $\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\text{HCl}) / \tilde{\nu}_{\text{exp}}(\text{DCl}) = 1.43$ .

Bedenkt man weiter, dass die tatsächlich gemessenen Maxima der Rotationsenveloppen im Gaszustand höher als  $20\sqrt{B} + B$  liegen, so ergibt sich

$$\rho(\text{HCl}) = \rho(\text{DCl}) \approx 1.$$

Das Anwachsen von  $\rho$  bei grösseren Molekülen deutet darauf hin, dass dort das rotatorische Verhalten immer weniger ausgeprägt wird. Die relative Frequenzerhöhung des gemessenen Absorptionsmaximums lässt darauf schliessen, dass sich die Bewegung dieser Moleküle eher durch eine Art Gitterschwingung in der Flüssigkeit beschreiben lässt.