

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 20ΗΣ ΟΚΤΩΒΡΙΟΥ 1966

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΚΩΝΣΤ. ΤΣΑΤΣΟΥ

ΠΡΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΝΤΕΠΙΣΤΕΛΛΟΝΤΟΣ ΜΕΛΟΥΣ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Ueber die kernmagnetischen Resonanzspektren adsorbierter Molekuele *, von *G. Karagounis* und *M. Gutbrod***.

In Anlehnung an fruere Versuche ueber die IR- bzw. Ramanspektren adsorbierter Molekuele¹⁾ haben wir uns die Frage vorgelegt, inwiefern die KMR-Spektren von adsorbierten Molekuelen durch den Adsorptionsvorgang beeinflusst werden, und ob man aus der Art der Beeinflussung Rueckschluesse auf den adsorbierten Zustand selbst ziehen kann. In einer kurzen Mitteilung²⁾ haben wir bereits darueber berichtet, dass an SiO₂ adsorbiertes Mesithylen, trotz der festen Konsistenz des Adsorbates, wohl Resonanzsignale liefert, die eine mit der Belegungsdichte variiierende Breite besitzen (Fig. 1). Dieser Befund macht die, aus vielen Gegebenheiten der physikalischen Chemie der Grenzflaechen, bekannte Tatsache recht evident, dass sowohl gittereigene als auch gitterfremde Atome an Grenzflaechen eine grosse Beweglichkeit besitzen³⁾.

Wir haben eine Reihe von Substanzen auf SiO₂ grosser spezifischer Oberflaeche (650 m²/g), das im Hochvakuum (10⁻⁶ mm) mehrere Stunden lang

* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και Μ. ΓΟΥΤΒΡΟΔ, Φάσματα πυρηνικού συντονισμού μορίων εν προσοψησει.

** Physikalisch-Chemisches Institut des Universität Freiburg i. B.

1) G. Karagounis und O. Peter, Z. f. Elektrochem. 61 827, 1094 (1957).

G. Karagounis und R. Issa, Z. f. Elektrochem. 66 874 (1962).

2) G. Karagounis, Nature 201, 604, (1964).

3) Andrew E.R. NMR p. 233.

ausgeheizt wurde, aus der Dampfphase adsorbieren lassen und die KMR-Spektren der Adsorbate aufgenommen. Da die spezifische Oberfläche des

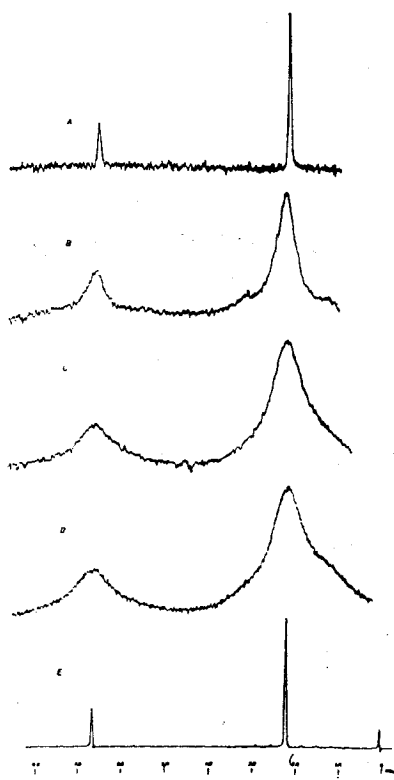


Fig. 1.—KMR - Spektren von adsorbiertem Mesithylen als Funktion der Belegungsdichte.

SiO₂, bestimmt nach der Impfmethode¹⁾, genau bekannt war, konnten die Belegungsdichten von untermolekular ($n=0,5$) bis zu mehreren Molekuellagen variiert werden. Aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren wurden die Halbwertsbreiten der KMR - Signale als Funktion der Temperatur ermittelt. Wie Fig. 2 und 3 zeigen, ändern sich die Halbwertsbreiten proportional mit der Wurzel des Molekulargewichtes der adsorbierten Substanz und proportional der reziproken Wurzel aus der absoluten Temperatur, d.h.:

$$H_{1/2} = C \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}$$

Die experimentellen Daten ergeben fuer C konstante Werte mit einer maximalen Abweichung von 18% vom Mittelwert. Diese Abhaengigkeiten beweisen, dass die Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche fuer die Bandenbreite der Adsorbate verantwortlich zu machen ist.

Bekanntlich haegt die Verweilzeit τ eines adsorbierten Molekueles am Adsorptionszentrum nach dem Boltzmannschen Satz mit der Platzwechselenergie E_p am Gitter und mit der absoluten Temperatur T zusammen:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

wobei τ_0 die Verweilzeit bei $E_p=0$ bzw. $T=\infty$ ist, d.h. wenn keine Adsorptionskraefte wirksam sind. Setzt man fuer den Quotienten das Verhaeltnis der Halbwertsbreiten der KMR-Signale im adsorbierten Zustand zu den in Loesung ein, so ist es moeglich, die Platzwechselenergie von adsorbierten Mo-

1) G. Karagounis, Helv. Chim. Acta, 36 282 (1953).

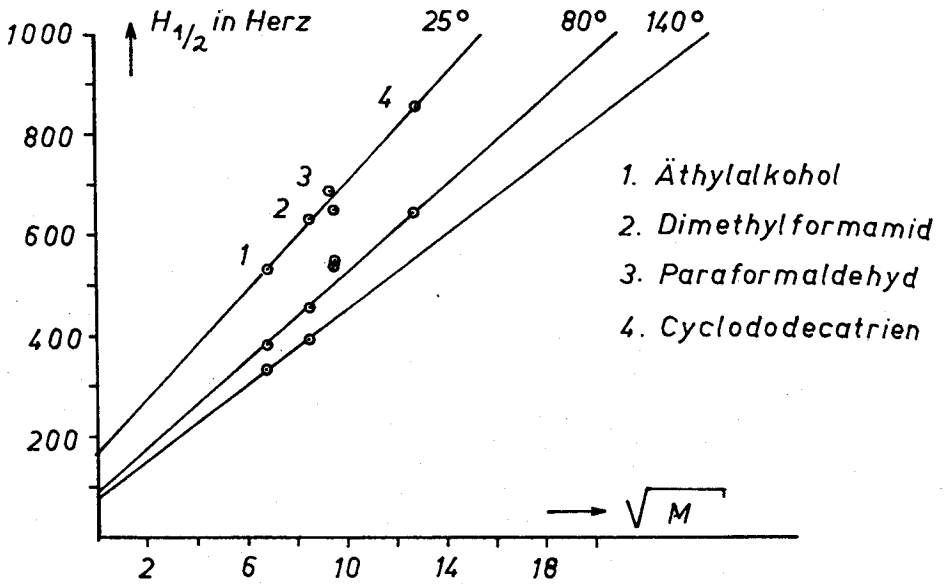


Fig. 2.— Abhängigkeit der Halbwertsbreite von Molekulargewicht bei verschiedenen Temperaturen.

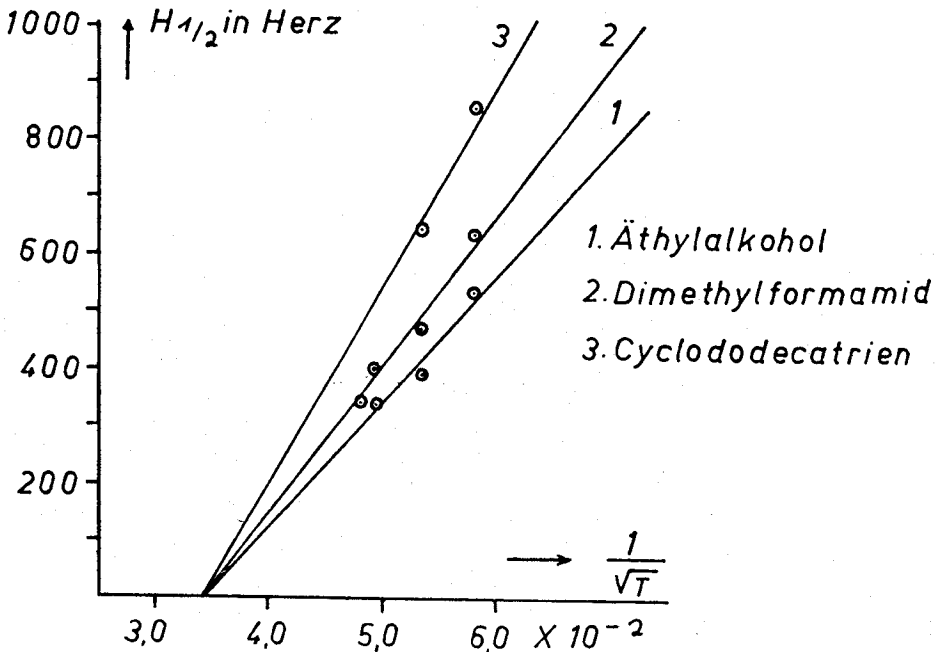
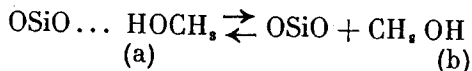


Fig. 3.— Abhängigkeit der Halbwertsbreite der KMN-Signale adsorbierter Moleküle von der Temperatur.

lekuelen zu berechnen. Fuer Aethylalkohol ergibt sich bei Zimmertemperatur der Wert der Aktivierungsenergie fuer einen Platzwechsel zu 3,7 Kcal/Mol.

Das KMR-Spektrum des adsorbierten Methanols (Fig. 4) zeigt recht interessante Zuege. Bei Zimmertemperatur erscheint das CH_3 -Signal um das Mehrfache gegenueber dem Signal der Loesung verbreitert. Das OH-Signal ist bei Zimmertemperatur nicht sichtbar. Geht man jedoch zu tieferen Temperaturen ueber, so erscheint in einem Abstand von ca. 150 Hz in Richtung kleinerer Feldstaerke in Bezug auf das CH_3 -Signal, der OH-peak, dessen Lage und Intensitaet mit der Temperatur variiert. Die Lage des OH-Signals des adsorbierten Methanols ist gegenueber der Loesung um ca. 350 Hz nach kleinerer Feldstaerke verschoben. Bei noch tieferen Temperaturen als -60° nimmt die wahrnehmbare Intensitaet der Signale durch allgemeine Verbreiterung wieder ab. Diese Beobachtungen koennen durch die Annahme einer wasserstoffbrueckenaehnlichen Bindung des OH-Protons mit den O-Atomen der SiO_2 -Oberflaeche erklart werden. Bei jeder Temperatur besteht auf der Oberflaeche ein Gleichgewicht in Sinne von:



bei welchem die beiden Protonenarten (a) und (b) durch einen chemical shift Δ von einander getrennt sind. Das Erscheinen der neuen Bande erfolgt bei den Temperaturen -40° bzw. -50° bei welchen die Geschwindigkeit des Protonenaustausches zwischen den Arten (a) und (b) vergleichbar ist mit der Zeit $\tau = 1/2\pi\Delta$. Die Frequenzlage dieser Bande entspricht einem Mittelwert der beiden um Δ von einander getrennten Frequenzlagen von (a) und (b). Das Auftreten den beiden konkreten Protonenfrequenzen bei noch tieferen Temperaturen wird hier durch die allgemeine Verbreiterung im festen Zustand, bedingt durch die Abnahme der Beweglichkeit der adsorbierten Molekuele, verdeckt. Diese Deutung soll noch, durch Messungen bei hoeheren Temperaturen, erweitert werden.

Im adsorbierten Paraformaldehyd entspricht die Signalbreite der CH_2 -Protonen, nach der erwaehten Abhaengigkeit, von der Molekuelmasse, einem Molekulargewicht 90. Dies erlaubt den Schluss, dass auf der Oberflaeche des SiO_2 , dem Paraformaldehyd die trimere Form $(\text{CH}_2\text{O})_3$ zukommt, aehnlich der bekannten cyklischen Formel des Paraacetaldehydes. Mit steigender Temperatur erscheinen links vom Hauptsignal in Richtung kleinerer Feldstaerke eine neue Bande (Fig. 5), welche ihrer Lage nach dem monomeren Formal-

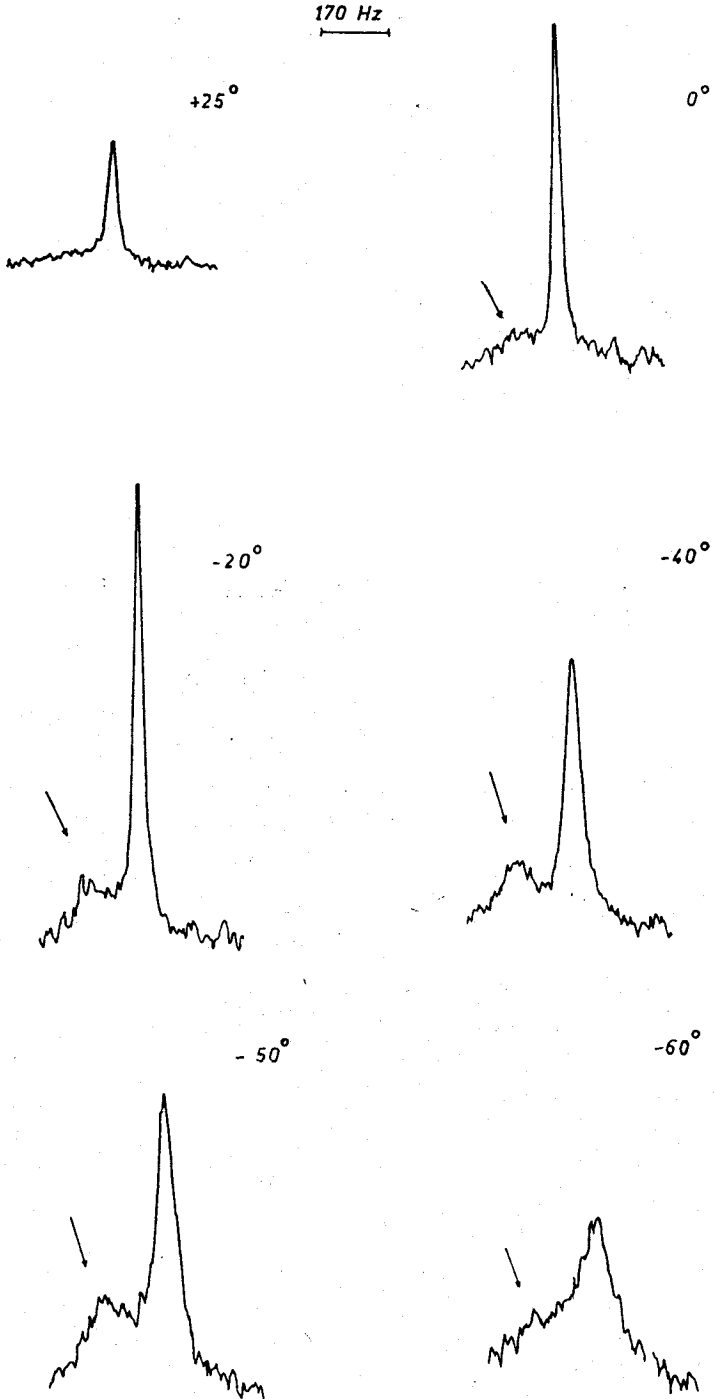


Fig. 4.— NMR -Spektren des Methanols, adsorbiert an SiO_2 , bei verschiedenen Temperaturen. Belegungsdichte $n = 3$.

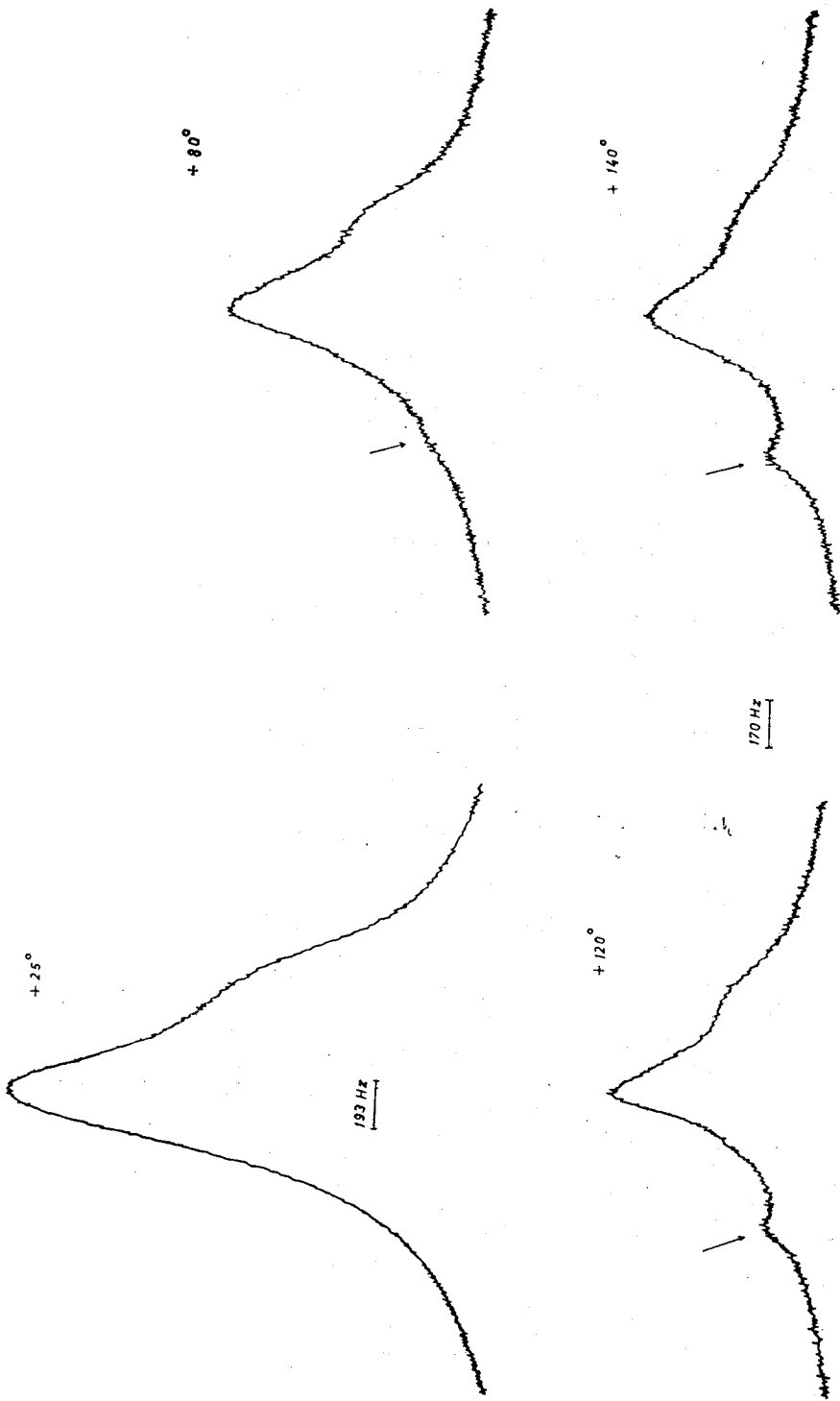
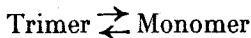


Fig. 5.— NMR - Spektren von Paraformaldehyd an SiO₂, adsorbiert, bei verschiedenen Temperaturen. Belegungsdichte $n = 0,5$.

dehyd mit freier Aldehydgruppe zukommen kann. Die Intensitaet dieser Bande nimmt mit der Temperatur zu, waehrend die des Hauptsignals abnimmt. Aus dem Verhaeltnis der Intensitaeten laesst sich ein Dissoziationsgrad von 15,9% bei 120° und von 29,5% bei 140° bestimmen. Daraus errechnen sich die Gleichgewichtskonstanten fuer die Umwandlung



bei den genannten Temperaturen und aus diesen die molare Polymerisationswaerme auf der Oberflaeche des SiO_2 . Sie betraegt 34,0 Kcal pro Mol.

Wir moechten der deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der MaxBuchner Forschungsstiftung auch an dieser Stelle fuer die gewaehrte Sachbeihilfe bestens danken. Fr. Thuemen danken wir fuer ihre Hilfe bei der Herstellung der Adsorbate.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Η Σ

Ἡ μέθοδος πυρηνικοῦ συντονισμοῦ ἐφηρμόσθη πρὸς λήψιν τῶν φασμάτων μορίων ἐν καταστάσει προσροφῆσεως.

Αἰ παρὰ πᾶσαν προσδοκίαν παρατηρηθεῖσαι γραμμαὶ εἰς τὸ φάσμα συντονισμοῦ ἐπιτρέπουσιν τὴν διαπίστωσιν δύο κανονικοτήτων:

- 1) Ἐξάρτησις τοῦ εὗρους τῶν γραμμῶν ἀπὸ τὴν τετραγωνικὴν ρίζαν τοῦ μοριακοῦ βάρους τῆς προσροφουμένης οὐσίας.
- 2) Ἐξάρτησις τοῦ εὗρους τῶν γραμμῶν ἀπὸ τὸ ἀντίστροφον τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας.

Ἐξ αὐτῶν συνάγεται, ὅτι ἡ εὐκινησία τῶν μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ὀρίζει τὸ εὖρος τῶν γραμμῶν.

Τὸ φάσμα πυρηνικοῦ συντονισμοῦ τῆς προσροφημένης μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἶναι διάφορον τοῦ φάσματος αὐτῆς ἐν διαλύσει.

Συνάγονται συμπεράσματα περὶ ὑπάρξεως δεσμῶν διὰ γεφυρῶν ὕδρογόνου.

Ἡ παραφορμαλδεΐδη εἰς τὴν κατάστασιν προσροφῆσεως εὐρίσκεται ἐν τριμερεῖ πολυμερισμῷ.

Διὰ λήψεως τῶν φασμάτων πυρηνικοῦ συντονισμοῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καθίσταται δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς διαστάσεως τῆς τριαλδεΐδης, ὡς καὶ τῆς μοριακῆς θερμότητος πολυμερισμοῦ τῆς μονοαλδεΐδης ἐν καταστάσει προσροφῆσεως.