

D_e und E sei auf die Arbeit von Lippincott und Schroeder und auf das Buch von Cottrell²²⁾ verwiesen. Die für die Berechnung erforderlichen Kernabstände wurden entweder der Literatur entnommen, oder aus den Kraftkonstanten nach der Badgerschen Regel berechnet. Der Vergleich der direkt gemessenen und der aus den Kraftkonstanten berechneten Energien zeigt, daß letztere durchaus im Bereich der Genauigkeit der kalorimetrischen Methode liegen, der sich ja bei den siliciumorganischen Verbindungen besondere Schwierigkeiten entgegenstellen.

Über Ergebnisse an vernetzten, verzweigten, anderweitig substituierten und ähnlichen Verbindungen soll demnächst berichtet werden.

Experimentelles

Darstellung der Substanzen: Hexamethyldisiloxan wurde durch Verseifen von $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}$ hergestellt, das sich gut reinigen läßt¹⁾.

²²⁾ T. L. Cottrell, *The Strengths of the Chemical Bonds*, Butterworths Scientific Publications, London 1954.

K_{p700} : 100 °C; n_D^{20} : 1,3779.

Hexamethyldisilazan stellten wir nach der Vorschrift von Sauer und Hasek²³⁾ durch Einleiten von NH_3 in in Benzol gelöstes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dar.

K_{p700} : 126 °C; n_D^{20} : 1,4069.

Heptamethyldisilazan wurde nach Angaben der gleichen Autoren aus Methylamin und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bereitet.

K_{p700} : 145 °C; n_D^{20} : 1,4181.

Hexamethyldisilthian wurde nach Champetier, Étienne und Kullmann²⁴⁾ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und H_2S unter Pyridinzusatz hergestellt.

K_{p700} : 164 °C; n_D^{20} : 1,4598.

Die für die spektroskopischen Untersuchungen verwendeten Fraktionen wurden im Vakuum in die Ramanküvette bzw. für die IR-Messung benutzten Lösungskolben destilliert. Aufnahmetechnik: Vgl. 1. Mitteilung¹⁾.

²³⁾ R. O. Sauer und R. H. Hasek, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 241 (1946).

²⁴⁾ G. Champetier, Y. Étienne und R. Kullmann, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 234, 1985 (1952).

Über das infrarote Spektrum organischer Substanzen in dünner Schicht

Von GEORG KARAGOUNIS und OTTOKAR PETER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. B.

(Vorgetragen von G. Karagounis anlässlich der 56. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V. in Kiel am 1. Juni 1957)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen wurde das IR-Spektrum von Benzoesäure, p-Benzochinon, Butindiol, und p-Chlorphenol im Zustand dünner, über AgJ ausgebreiteten Schichten gemessen und mit den IR-Spektren der festen Substanzen verglichen. Die festgestellten Unterschiede werden im Sinne einer Beeinflussung der Schwingungsvorgänge durch die polarisierende Wirkung der Unterlage gedeutet.

Vor einiger Zeit wurde über die Veränderungen berichtet¹⁾, welche das IR-Spektrum von Substanzen erfährt, wenn sie in sehr dünnen, molekularen Schichten auf ein heteropolares Gitter wie AgJ, bzw. auf fein verteiltes SiO_2 ausgebreitet sind. Es wurde festgestellt, daß durch die polarisierende Wirkung der Unterlage neben geringen Lageverschiebungen vor allem die Intensität gewisser Banden, welche für die untersuchten Fälle γ - bzw. I' -Schwingungen entsprachen, so stark vermindert wird, daß sie im Vergleich zu anderen Banden gar nicht mehr auftraten. Der Vorgang der Veränderung, bzw. Verminderung der Intensität, konnte schrittweise mit abnehmender Schichtdicke der ausgebreiteten Substanz bis zum vollständigen Verschwinden der Banden verfolgt werden. Im folgenden soll über eine Reihe neuer Fälle berichtet werden, wobei zuerst auf die Methode der Ausbreitung und der Bereitung der Preßlinge eingegangen wird.

Das Aufbringen bestimmter, genau bekannter Schichten der angewandten Substanzen auf das als feines Pulver benutzte heteropolare Gitter wird ermöglicht durch eine vorhergehende Bestimmung seiner spezifischen Ober-

fläche. Dabei wurde durchweg die früher beschriebene Impfmethode²⁾ angewandt, welche auf der Ermittlung der kritischen Belegung B_k beruht, bei welcher die ausgebreiteten Substanzen zuerst eine Keimaktivität bezüglich ihrer unterkühlten Schmelze aufweisen. Sie fällt zusammen mit der Substanzmenge, welche zur Bildung einer Monoschicht erforderlich ist und ermöglicht somit die Bestimmung der Oberfläche.

Zur Herstellung von AgJ-Preßlingen mit in ihrem Inneren molekular ausgebreiteten organischen Substanzen wird so vorgegangen, daß ein AgJ-Pulver, dessen spezifische Oberfläche bestimmt worden ist, mit der ätherischen Lösung bekannter Konzentration der auszubreitenden Substanz, deren IR-Spektrum ermittelt werden soll, zusammengebracht wird. Hierauf wird der Äther abgedampft und das Präparat unter ständigem Schütteln und Umrühren kurze Zeit über den Schmelzpunkt der Substanz erhitzt. Die nach dem Verdampfen des Äthers auf der Oberfläche der feinen AgJ-Körner verbleibende Substanz schmilzt beim Erhitzen, breitet sich über die AgJ-Körner aus und bildet auf deren Oberfläche, nach Maßgabe ihrer Menge, mono- bzw. poly-

¹⁾ G. Karagounis und O. Peter, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 61, 827 (1957).

²⁾ G. Karagounis, *Helv. chim. Acta*, XXXVI, 282 (1953); XXXVI, 1681 (1953); XXXVII, 805 (1954).

molekulare Filme oder bei Belegungen, welche kleiner als B_k sind, auch nicht kohärente Schichten.

Bekanntlich breitet sich eine Flüssigkeit auf der Oberfläche eines festen Körpers dann aus, wenn die Adhäsion der Flüssigkeit zur festen Unterlage, d.i. die Größe $\gamma_{\text{fest}} + \gamma_{\text{fl}} - \gamma_{\text{fest-fl}}$, größer ist als die Kohäsion der Flüssigkeitsmoleküle zueinander $2\gamma_{\text{fl}}$. Hierin bedeuten γ_{fest} die freie Oberflächenenergie je qcm der festen, γ_{fl} der flüssigen Phase und $\gamma_{\text{fest-fl}}$ die freie Energie der Grenzfläche fest-flüssig. Die Ausbreitungsbedingung ist somit:

$$\gamma_{\text{fest}} + \gamma_{\text{fl}} - \gamma_{\text{fest-fl}} > 2\gamma_{\text{fl}}$$

Da andererseits ein Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche dann im Gleichgewicht ist, wenn:

$$\gamma_{\text{fest}} = \gamma_{\text{fest-fl}} + \gamma_{\text{fl}} \cdot \cos \theta$$

worin θ den Kontaktwinkel, welchen der Flüssigkeitstropfen mit der festen Unterlage bildet, bedeutet, können wir als Ausbreitungsbedingung setzen:

$$2\gamma_{\text{fl}} > \gamma_{\text{fl}}(1 + \cos \theta)$$

Diese Ungleichung ist erst erfüllt, wenn der Kontaktwinkel $\theta = 0$ ist, woraus abgeleitet wird, daß Ausbreitung erfolgt, sobald der Kontaktwinkel Null wird, oder auch wenn die Ungleichung

$$\gamma_{\text{fest}} - \gamma_{\text{fest-fl}} > \gamma_{\text{fl}}$$

gilt.

Obwohl diese Voraussetzung bei organischen Flüssigkeiten mit ihrer niedrigen Oberflächenenergie (22 bis $30 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$) und einem festen heteropolaren Gitter wie AgJ mit einer Oberflächenenergie von schätzungsweise $600 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$ meistens erfüllt ist, ist eine tatsächliche Ausbreitung, da sie auch eine Aktivierungsenergie erfordert, schließlich auch eine Frage der Geschwindigkeit. Bei unserer Ausbreitungsmethode kommen wir diesem Umstand um so mehr entgegen, je feiner wir das Korn wählen und wir durch ständiges Durchrühren bei erhöhter Temperatur der Ausbreitung nachhelfen. Die so belegten AgJ-Pulver werden dann zu Pastillen gepreßt.

Der Unterschied im Zustande der Substanz in den Pastillen nach der hier beschriebenen Methode gegenüber der üblichen KBr-Methode, bei welcher die Substanz mit dem KBr-Pulver verrieben wird, wird am besten durch Abb. 1 veranschaulicht. Während man durch Verreiben der Substanz mit KBr und Pressen zu

Pastillen gelangt, bei welchen die Substanz als ganze Körnchen von, im besten Falle, 1μ Durchmesser in der Salzmasse eingebettet sind (a), erreicht man durch die Ausbreitung ein Überziehen der einzelnen Körner mit dünnen Substanzfilmen, so daß beim nachträglichen Pressen in den Pastillen eine molekulare Verteilung der Substanz in der Masse, mit Schichten von 5 bis 50 \AA je nach der Ausgangsbelegung, vorliegt. Im ersten Fall (a) liegt das Verhältnis des Volumens der Substanz zur Grenzfläche mit dem umgebenden heteropolaren Gitter zugunsten des Volumens, so daß man das Spektrum der festen Substanz mißt. Im zweiten, hier angewandten Falle hingegen (b), ist dieses Verhältnis sehr zugunsten der Grenzfläche verschoben, so daß die molekular ausgebreitete Substanz der unmittelbaren Wirkung des Salzgitters unterliegt, und man durch die polarisierende Wirkung des Gitters eventuell veränderte Spektren mißt. Das Verhältnis der Masse zur Grenzfläche ist somit von entscheidender Bedeutung.

Eine wesentliche Voraussetzung für das Erreichen dieses Zustandes ist ein sehr feinkörniges AgJ, über das die Substanz ausgebreitet wird, bevor sie zu Pastillen gepreßt wird. Zu dessen Herstellung wurde die AgJ-Fällung unter der dauernden Einwirkung von Ultraschall vorgenommen, wobei die KJ-Lösung im Überschub verwandt wurde, damit durch Adsorption von J^- ein sogenannter J-Körper entsteht. Es wird auf diese Weise die Absorption der NO_2^- -Ionen vermieden, welche in den uns interessierenden Spektralgebieten auftritt. Die spezifische Oberfläche der AgJ-Präparate schwankte zwischen 10 und $32 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Benzoessäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$: Beim Betrachten der IR-Spektren der Benzoessäure, Abb. 2, fällt es auf, daß bei niedrigen Belegungsdichten weitgehende Veränderungen in den Spektren auftreten. Die Bande bei $7,0 \mu$ (1429 cm^{-1}) verschwindet, während unmittelbar neben ihr bei $7,22 \mu$ (1385 cm^{-1}) eine neue breite Bande entsteht. Sie ist im festen Zustand nur als schwache Schulter geringster Intensität zu erkennen, und man kann ihr Anwachsen bei den molekularen Schichten schrittweise verfolgen. Bei der kleinsten Belegungsdichte von $B = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ist sie eine der stärksten noch zu beobachtenden Banden. Die „aus der Ebene“ OH-Deformationsschwingung bei $10,77 \mu$ (928 cm^{-1}) erleidet starke Intensitätsabnahme im Vergleich zu der benachbarten $\delta\text{-CH}$ $9,72 \mu$ (1029 cm^{-1}). Bei der Belegung von $B = 2,0 \cdot 10^{-4}$ ist das Intensitätsverhältnis dieser Banden um den Faktor 12 gegenüber dem Intensitätsverhältnis im festen Zustand verschoben. Die Bande bei $7,53 \mu$ (1328 cm^{-1}), welche nach dem Vorschlag von Mecke und Rossmys³⁾ auf Grund der Spektren der substituierten Phenole einer Koppelung der OH-Deformation mit einer „in der Ebene“-Schwingung des Benzolrings zugeschrieben wird, verschwindet bei den gleichen Belegungsdichten wie die OH-Deformationsbande bei 928 cm^{-1} . Auf die Möglichkeit, Kombinationsbanden zu erkennen auf Grund ihres gleichzeitigen Ausfallens durch die Wirkung der Unter-

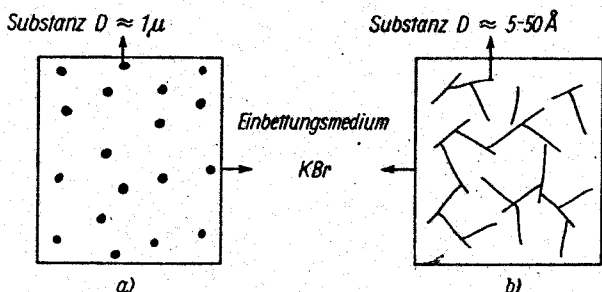


Abb. 1

³⁾ R. Mecke und G. Rossmys, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 866 (1955).

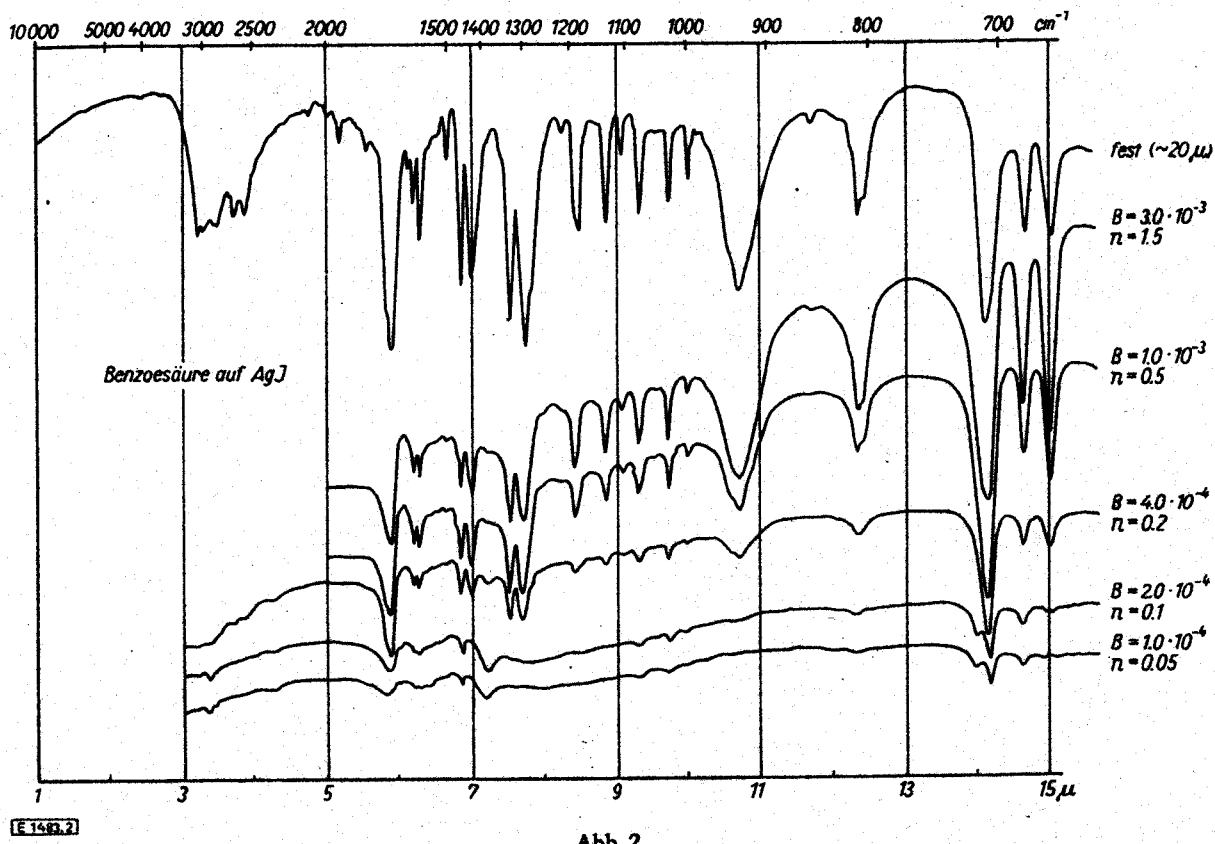


Abb. 2

lage zusammen mit Hauptbanden, aus welchen sie konstituiert sind, soll später ausführlicher eingegangen werden.

Die Bande bei $14,08 \mu$ (710 cm^{-1}), welche sehr wahrscheinlich einer γ -CH-Schwingung entspricht⁴⁾, ver-

schiebt sich um ein wenig nach tieferen Frequenzen ($14,18 \mu$) (705 cm^{-1}), während zugleich bei $13,98 \mu$ (715 cm^{-1}) eine neue Bande erscheint. Auch die Bande

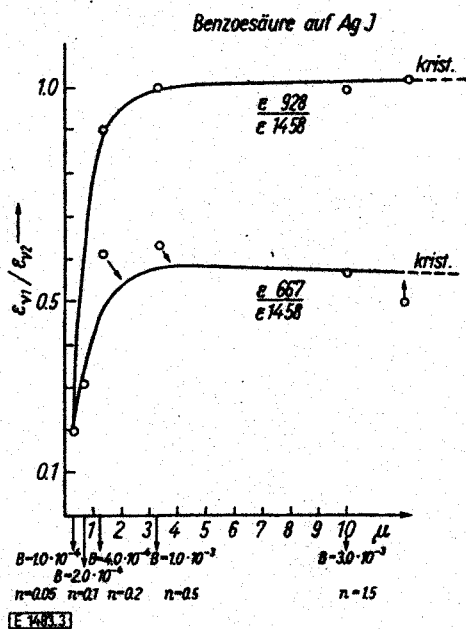


Abb. 3

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden der Benzoessäure ausgebreitet auf AgJ mit der inneren Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abhängigkeit von der Belegungsdichte

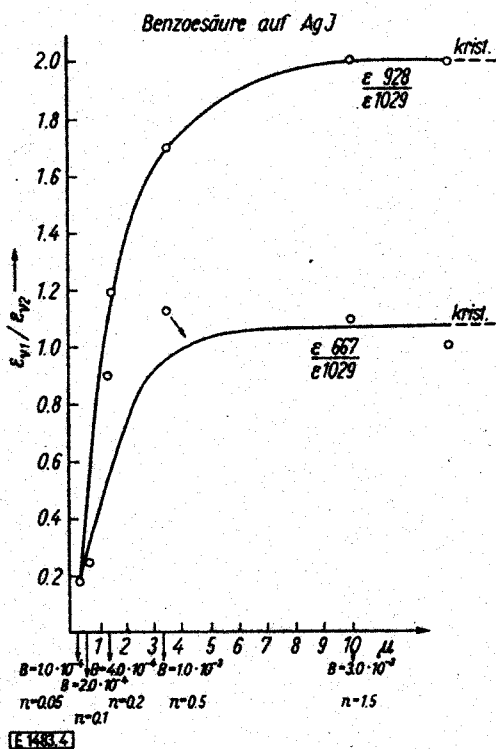


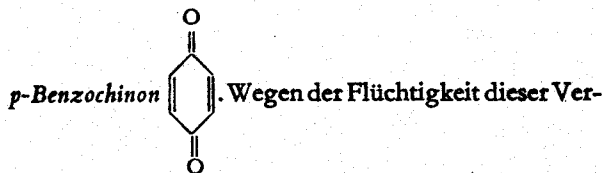
Abb. 4

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden der Benzoessäure ausgebreitet auf AgJ mit der inneren Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abhängigkeit von der Belegungsdichte

⁴⁾ J. L. Bellamy, J. chem. Soc. [London] 1955, 4221.

bei $15,00 \mu$ (667 cm^{-1}), eine innere -C=O -Deformationsschwingung, welche im festen Zustand ebenso stark ist wie beispielsweise die bei $9,72 \mu$ (1029 cm^{-1}), verschwindet fast vollkommen im ausgebreiteten Zustand bei kleinen Belegungsdichten. Die geschilderten Veränderungen sind in Abb. 3 und 4 als das Extinktionsverhältnis von je zwei Banden in Abhängigkeit von der Belegungsdichte dargestellt.

Die beobachteten Änderungen in den IR-Spektren der Benzoesäure decken sich zum Teil mit dem von Farmer⁵⁾ durch längeres Erhitzen an NaCl beobachteten Ausfall von Banden, welche jedoch von ihm in verschiedenem Sinne gedeutet werden. Da bei fortgesetztem Erhitzen eine Ausbreitung über die Oberfläche des von ihm verwandten NaCl stattfinden kann, glauben wir, daß durch unsere Versuche eine einheitliche



wurde die aufgebrauchte Menge an besonderen Proben erst nach ihrer Ausbreitung auf der Oberfläche des AgJ-Pulvers durch Titration des an KJ freigesetzten Jodes ermittelt. Die auffallendste Tatsache bei den Spektren des *p*-Benzochinons, Abb. 5, ist die Lagekonstanz der CO-Valenzfrequenz bei $6,01 \mu$ (1664 cm^{-1}) unabhängig vom Grad der Belegungsdichte bis weit unterhalb monomolekularer Belegung. Dagegen erweisen sich die Banden $10,60 \mu$ (943 cm^{-1}) und $11,05 \mu$ (905 cm^{-1}), welche einer $\Delta\text{-CC}$ - bzw. $\gamma\text{-CH}$ -Schwingung entsprechen⁷⁾, als sehr durch die AgJ-Unterlage beeinflussbar. Das Intensitätsverhältnis der Banden $10,60 \mu$

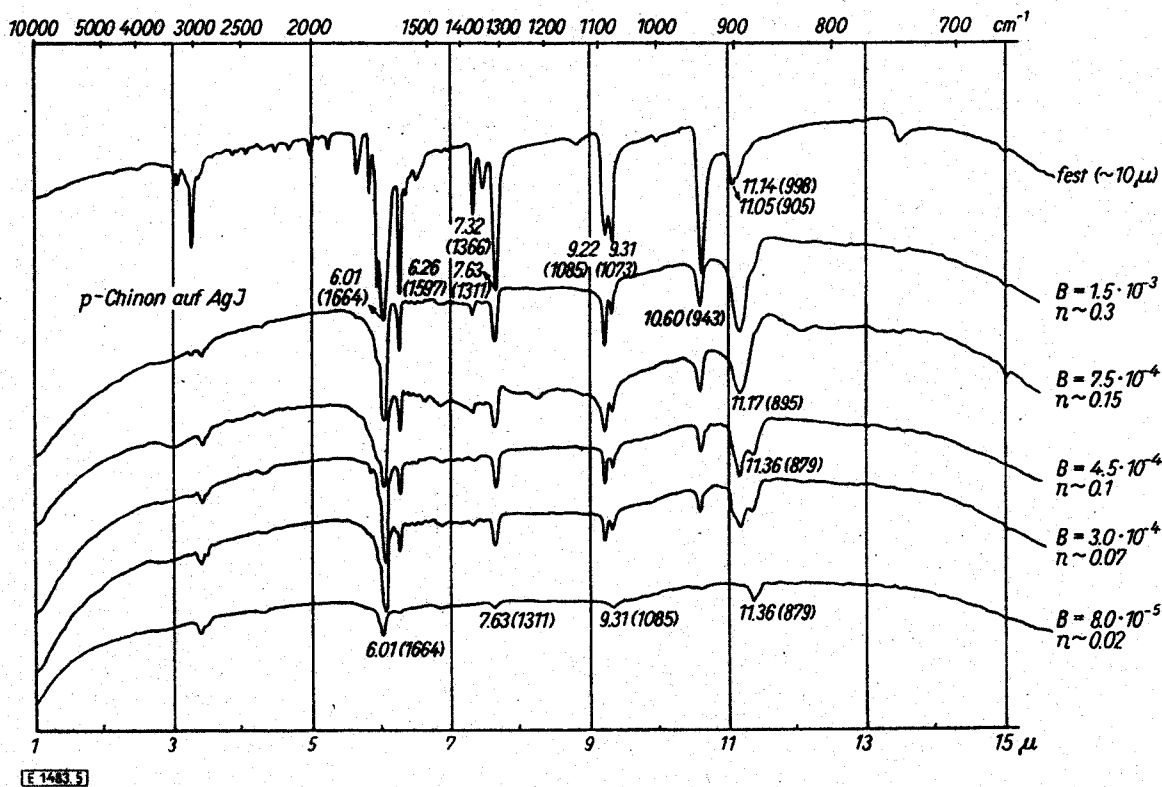


Abb. 5

Interpretation gegeben werden kann im Sinne einer polarisierenden Wirkung der Unterlage, welche zum Vorschein tritt, sobald das Verhältnis der Grenzfläche zum Inhalt der dünnen Schichten zugunsten der Oberfläche liegt. Und dieses um so mehr, als auch bei den Kohlenwasserstoffen Naphthalin und Biphenyl, bei welchen keine Dimerisation, wie eventuell bei der Benzoesäure, vorliegen kann, ähnliche Effekte beobachtet wurden⁶⁾.

(943 cm^{-1}) zu $11,05 \mu$, welche letztere sich bis $11,17 \mu$ (895 cm^{-1}) verschiebt, kehrt bei dünnen Schichten um (vgl. Abb. 6). Es ist gegenüber den früher bei Kohlenwasserstoffen untersuchten Fällen bemerkenswert, daß erst die stärkere $\Delta\text{-CC}$ -Bande bei $10,60 \mu$ (943 cm^{-1}) verschwindet und erst später bei den geringeren Belegungsdichten die $\gamma\text{-CH}$ $11,05 \mu$ (905 cm^{-1}) ihre Intensität verliert. Bei der äußersten Oberflächenverdünnung erscheinen die zwei genannten Banden nicht mehr, während die im festen Zustande ebenso starke C=O -

⁵⁾ V. C. Farmer, Spectrochimica Acta 6, 378 (1957).

⁶⁾ G. Karagounis und O. Peter, l. c.

⁷⁾ R. Zimmermann, Dissertation, Freiburg i. Br. 1957.

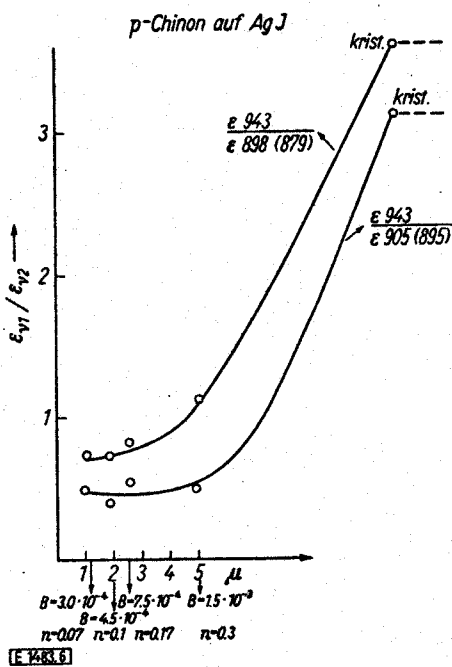


Abb. 6

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden des *p*-Chinons ausgebreitet auf AgJ mit der inneren Oberfläche von $15 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abhängigkeit von der Belegungsdichte

Bande noch sehr deutlich zu erkennen ist. Außerdem entsteht eine neue Bande bei $11,36 \mu$ (879 cm^{-1}), welche in der festen Phase eben noch als sehr schwache Schulter zu erkennen ist. Sie ist bis zu den kleinsten Belegungsdichten noch bequem meßbar. Die Deformationsfrequenz der Carbonylgruppe $\delta\text{-CO}$ bei 420 cm^{-1} erfährt durch die Belegung eine Steigerung ihrer Intensität

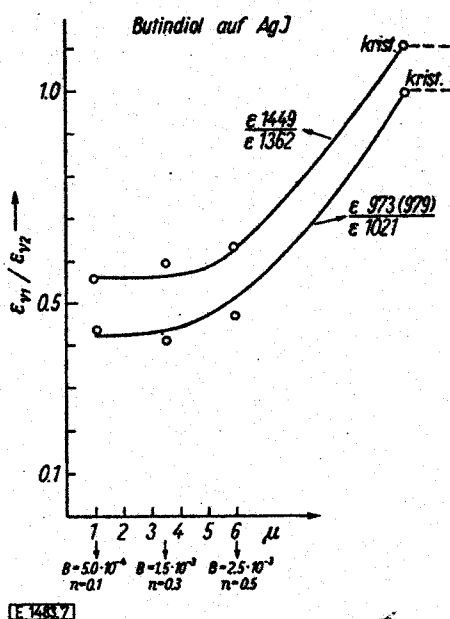


Abb. 7

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden des Butindiols auf AgJ mit der inneren Oberfläche von $15 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abhängigkeit von der Belegungsdichte

bis auf das 4fache (an den Zeichnungen nicht ersichtlich).

Butindiol ($\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$) und *p*-Chlorphenol $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$. Es erschien interessant, diese Verbindung wegen der dreifachen Bindung und der Anwesenheit von zwei OH-Gruppen auf die Beeinflussbarkeit ihrer Spektren durch das AgJ zu untersuchen. Die Lage der OH-Valenzschwingung liegt in der festen Substanz bei $3,20 \mu$ (3121 cm^{-1}) und wird durch die Ausbreitung auf dem AgJ um 190 Einheiten nach höheren Frequenzen bis $3,02 \mu$ (3310 cm^{-1}) verschoben. Wollte man die Lage der OH-Bande im festen Zustand als durch H-Brückenbildung verschoben betrachten, so müssen wir annehmen, daß die Spreitung des Moleküls auf der AgJ-Oberfläche die H-Brückenbildung weitgehend aufhebt, so daß die OH-Frequenz zu ihrer normalen Lage bei $2,85 \mu$ (3508 cm^{-1}) zurücktendiert. Gleichzeitig nimmt die Intensität dieser Schwingung gegenüber der Bande $8,84 \mu$ (1131 cm^{-1}), um das 7fache ab. Die Extinktionen der Banden $9,78 \mu$ (1022 cm^{-1}), $9,98 \mu$ (1004 cm^{-1}) und $10,27 \mu$ (973 cm^{-1}), welche im festen Zustand gleich groß sind, nehmen in der angegebenen Reihenfolge ab. In den Abbildungen ist das Verhältnis der Extinktion einiger Banden in Abhängigkeit von der Belegung dargestellt (Abb. 7 und 8).

Beim Butindiolspektrum, Abb. 9, erscheint als neue Absorptionsstelle eine verhältnismäßig scharfe Bande bei $8,03 \mu$ (1245 cm^{-1}) unmittelbar neben der auch im festen Zustand vorhandenen $8,13 \mu$ (1230 cm^{-1}). Auch die OH-Frequenz des *p*-Chlorphenols verschiebt sich nach höheren Frequenzen, von $3,00 \mu$ (3333 cm^{-1}) nach $2,95 \mu$ (3390 cm^{-1}) durch die AgJ-Unterlage, und es

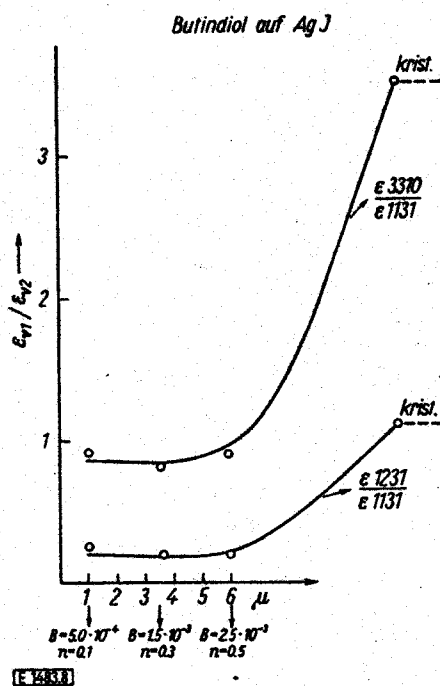


Abb. 8

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden des Butindiols auf AgJ mit der inneren Oberfläche von $15 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abhängigkeit von der Belegungsdichte

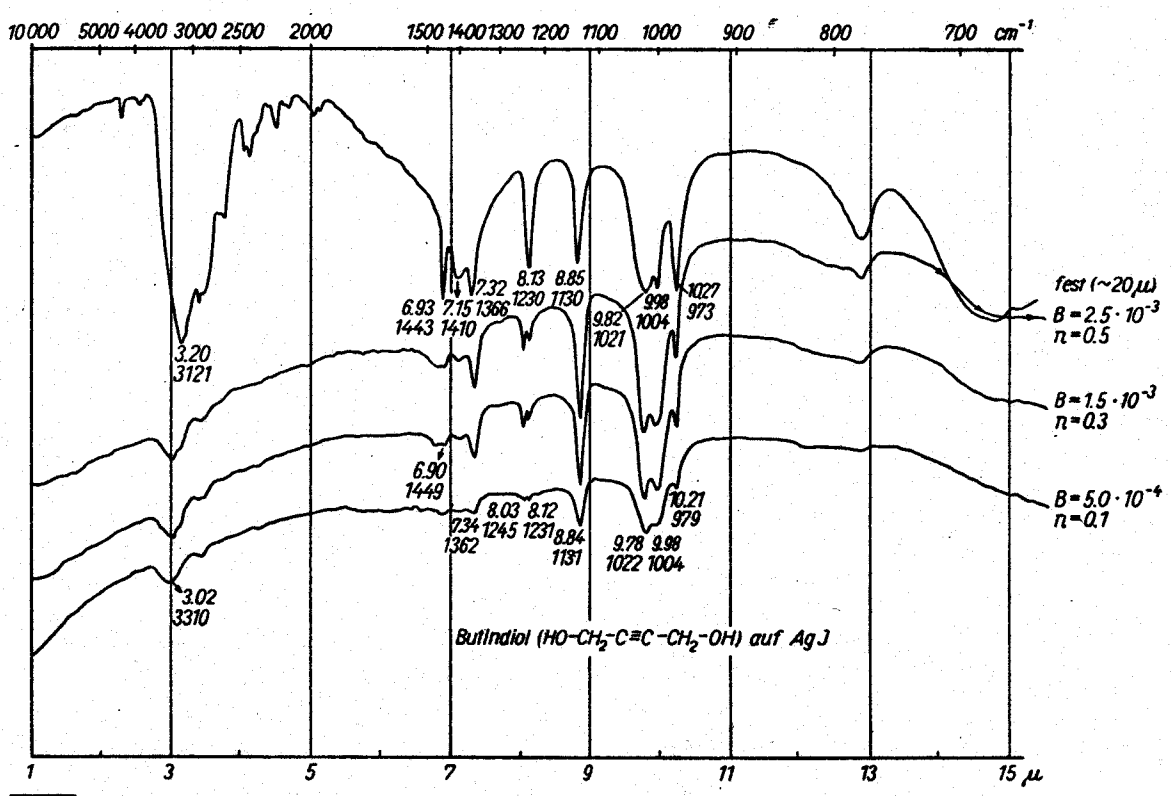


Abb. 9

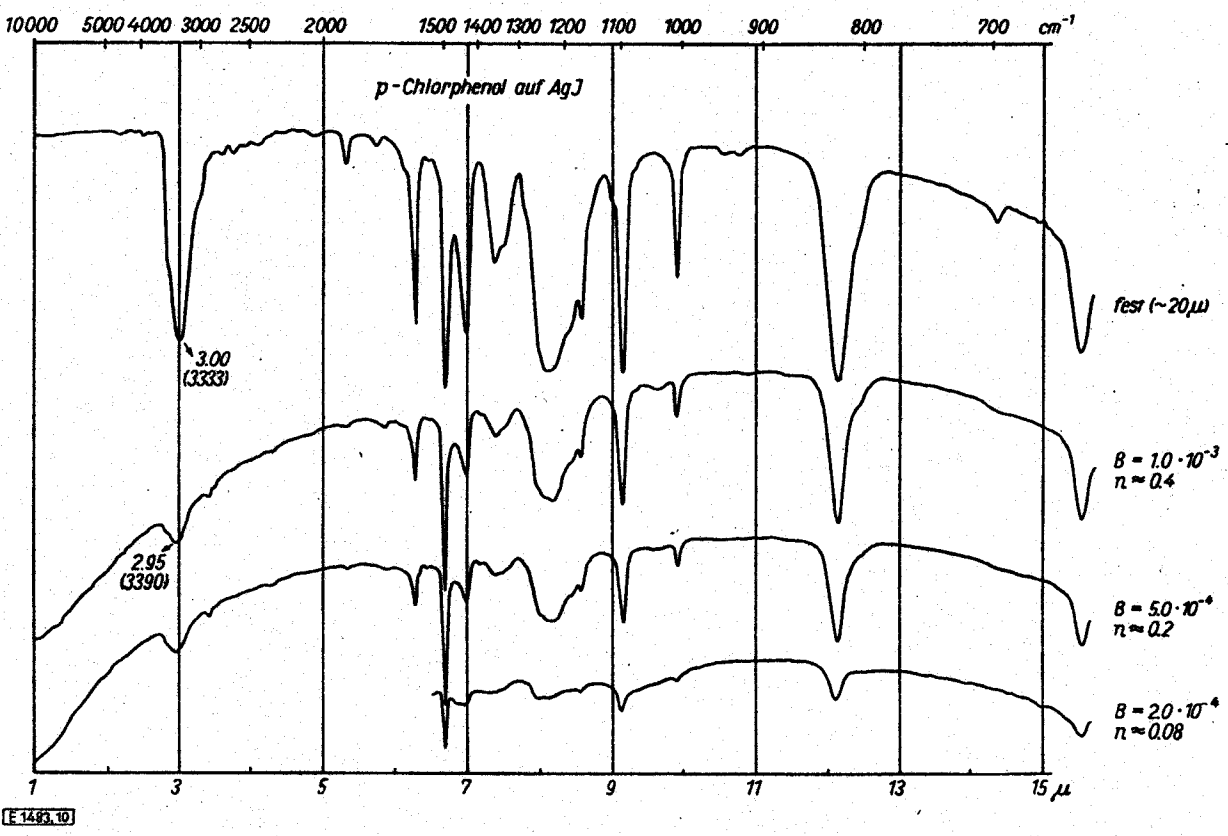


Abb. 10

muß das Gleiche in bezug auf die H-Brückenbildung gelten, was beim Butindiol gesagt wurde. Im übrigen stellt man bei dieser Verbindung keinerlei weitere Ver-

änderungen des IR-Spektrums fest (Abb. 10), vielleicht deswegen, weil das für diesen Fall verwandte AgJ-Präparat nicht den nötigen Feinheitsgrad besaß.

Deutung der Ergebnisse

Die Veränderungen der IR-Spektren der untersuchten Substanzen durch ihre molekulare Ausbreitung auf AgJ sind auf eine lokale Verschiebung der Ladungsdichte innerhalb des Moleküls durch die elektrostatische Wirkung der Ionen des heteropolaren Gitters zurückzuführen. Die dadurch verursachte Beeinflussung des für eine jede IR-Bande verantwortlichen Schwingungsmomentes hängt in erster Linie von der relativen Lagerung des Moleküls zur Unterlage ab. Bei den früher untersuchten, sicherlich eben konstituierten Molekülen 1,3,5-Trichlorbenzol, Biphenyl und Naphthalin wurde eine Abnahme der Intensität der γ -CH bzw. Γ -CC, deren Schwingungsvektor senkrecht zur Molekülebene liegt, festgestellt, während die in der Ebene erfolgenden Schwingungen eine relative Erhöhung ihrer Intensität durch die Adsorption erfahren haben. Dies deutet darauf hin, daß die Phenylkerne dieser Verbindungen flach zur Kristallebene orientiert sind. Wenn ein Phenylkern in der genannten Orientierung beispielsweise über dem Ag^+ -Ion zu liegen kommt, so wird die Elektronenwolke des Phenyls durch das inhomogene Feld des Ag^+ -Ions eine Verschiebung und zugleich Verdichtung erfahren derart, daß die Phenylebene nicht mehr als Knotenfläche der π -Elektronenverteilung fungiert. Dies ist eine Polarisierung, welche die Art der Hybridisierung des Benzolkerns nicht verändert.

O. Schmitz-Du Mont, Bonn: Wurde das von Ihnen beobachtete Phänomen auch unter dem Aspekt der orientierten Aufwachsung betrachtet? Man müßte Stoffe, deren Molekülstruktur mit der Metrik der Netzebenen des Silberjodids einerseits übereinstimmen, andererseits nicht übereinstimmen, untersuchen und prüfen, inwieweit sich die infraroten Absorptionsspektren voneinander unterscheiden. Es ist auch zu berücksichtigen, daß bei orientierter Aufwachsung aromatischer Verbindungen die Ringebenen nicht immer parallel zur Netzebene des betreffenden Kristalles, sondern auch senkrecht dazu orientiert sein können.

Antwort: Es wäre außerordentlich interessant, den Effekt einer orientierten Aufwachsung auf das IR-Spektrum zu untersuchen. Wir haben uns vorerst auf molekular ausgebreitete Schichten, wobei die Zahl der Moleküllagen klein gehalten wurde, beschränkt. Daß die Ringebenen nicht immer parallel zur AgJ-Fläche aufzuliegen brauchen, glauben wir auch im Falle des p-Benzochinons aus der Tatsache folgern zu müssen, daß die Δ -CC-Schwingung anfälliger ist, als die γ -CH-Schwingung, im Gegensatz zum Naphthalin bzw. Biphenyl.

G.-M. Schwab, München: Ich möchte fragen, ob notwendig die Unterlage als positiv geladen zu betrachten ist, oder ob nicht vielmehr entweder

a) Flächen mit beiden Ionenarten vorliegen, in denen vermutlich die negativeren Ionen herausragen, oder

b) Spaltflächen, d. i. Basisflächen, in denen Ionen eines Vorzeichens vorliegen, die aber in gleichem Ausmaß positiv oder negativ sein könnten.

Die Folge hiervon wird sein, daß eine Pulsation der Ladung in der Ebene des Benzols mit einer erhöhten Ladungsdichte erfolgen wird. Hingegen wird eine Pulsation senkrecht zur Phenylebene, da sie gegen das Ag^+ -Ionenfeld angehen muß, erschwert sein. Der analoge Vorgang findet mit einem Phenylkern statt, welcher über ein negatives J^- -Ion zu liegen kommt, mit dem Unterschied, daß das induzierte Moment im Raum die entgegengesetzte Richtung hätte.

Ähnlich scheint die Lagerung der Benzoesäure zum AgJ zu sein. Auch hier werden die Schwingungen „aus der Ebene“ unterdrückt im Vergleich zu den δ -CH und ω -CC, welche in der Benzolebene erfolgen. Hingegen nicht so eindeutig scheinen die Lagerungsverhältnisse beim p-Benzochinon zu sein, denn die Δ -CC-Schwingung bei $10,60 \mu$ (943 cm^{-1}) erleidet Intensitätseinbuße gegenüber der γ -CH bei $11,05 \mu$ (905 cm^{-1}), während andererseits die δ -CO bei 420 cm^{-1} durch die AgJ-Unterlage um ein Mehrfaches verstärkt wird. Das Versuchsmaterial muß noch durch die Heranziehung von geeignet gewählten Substanzen vermehrt werden.

Wir möchten der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung der Mittel, welche zu dieser Untersuchung benötigt wurden, unseren verbindlichen Dank sagen. Dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. R. Mecke, danken wir herzlich auch an dieser Stelle für die Erlaubnis, die Einrichtungen seines Instituts zu benutzen.

Diskussion

Antwort: Es wurde nur als Beispiel allein von den positiven Ladungsträgern des Ionengitters gesprochen. In Wirklichkeit wird die Polarisierung der Substanz an beiden Ionenarten stattfinden. Die deformierte Ladungswolke des organischen Moleküls dürfte effektiv ein kompliziertes Aussehen haben.

H. Luther, Braunschweig: Sind die beobachteten Intensitätsänderungen der γ -CH-Schwingungen vergleichbar mit den Intensitätsänderungen bei Monodeuterierung des Naphthalins, bei denen Symmetrieänderungen eine Rolle spielen?

Antwort: Eine tiefgehende Symmetrieänderung kann in unserem Falle nicht stattgefunden haben, da Zahl und Lage der IR-Banden im allgemeinen durch die Ausbreitung über AgJ die gleichen bleiben. Es ist jedoch sehr auffallend, daß eine gewisse Ähnlichkeit im Verhalten der γ -CH-Schwingung bei 790 cm^{-1} mit dem monodeutierten Naphthalin existiert.

W. Hoppe, München: Ich möchte darauf hinweisen, daß eine Messung der für die Deutung Ihres Effektes wichtigen Lage der Moleküle auf den Kristallflächen im Prinzip mit polarisiertem Ultrarot an anisotropen Präparaten erfolgen könnte, wobei freilich die experimentellen Schwierigkeiten sehr beträchtlich sein können.

Antwort: Wir haben in einigen Fällen, beim Naphthalin und p-Benzochinon auf AgJ, die Absorptionsspektren mit polarisierten IR-Strahlen im Bereich von 1–25 μ aufgenommen und dabei keinerlei Einfluß der Stellung des Polarisationsfilters auf die Absorptionsintensität feststellen können. Wir betrachten jedoch diesen Untersuchungsaspekt als noch nicht abgeschlossen.