

# Über das Infrarotspektrum molekularer Schichten auf Trägermaterial

Von GEORG KARAGOUNIS und OTTOKAR PETER

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

(Eingegangen am 30. März 1957)

Die Infrarotspektren von 1,3,5-Trichlorbenzol, Biphenyl und Naphthalin werden im Zustande der Ausbreitung in Schichten von molekularen Dimensionen über AgJ- bzw. SiO<sub>2</sub>-Oberflächen gemessen und mit den Spektren des festen Zustandes verglichen. Die beobachteten Unterschiede werden im Sinne einer polarisierenden Wirkung der Unterlage diskutiert.

Vor einigen Jahren wurde über eine Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche fein verteilter fester Stoffe berichtet<sup>1)</sup>, welche darauf beruht, daß man eine verhältnismäßig niedrigschmelzende (zwischen 45 und 60°C), organische Substanz wie etwa Salol,  $\alpha$ -Naphthylamin, p-Chlorbenzol, 9-Äthylanthracen usw. auf die Oberfläche des fein verteilten festen Stoffes spreitet und die kritische Belegung ermittelt, bei welcher die belegten Körner die Unterkühlung der Schmelze der ausgebreiteten Substanz aufheben. Die angestellten Versuche erbrachten den Beweis<sup>2)</sup>, daß diese kritische Belegungsdichte mit der Bildung der ersten kohärenten Monoschicht der auf dem Trägermaterial gespreiteten Substanz zusammenfällt. Bei der Bildung dieser monomolekularen Schicht wird auf der Oberfläche des Trägermaterials ein zweidimensionales Gitter der Substanz fertiggestellt, welches, in die unterkühlte Schmelze der eigenen Schmelze gebracht, als Kristallisationskeim wirkt und die Unterkühlung aufhebt.

In einer weiteren Publikation wurde gezeigt<sup>3)</sup>, daß der Schmelzpunkt dieser auf dem Trägermaterial ausgebreiteten Schichten tiefer liegt als der Schmelzpunkt der kompakten Substanz. Die beobachteten Schmelzpunkterniedrigungen können maximal bis zu 30°C betragen und hängen gesetzmäßig von dem Grad der Belegung, d.h. von der Zahl der aufgetragenen Molekülschichten ab.

In der vorliegenden Untersuchung wird die Frage experimentell geprüft, ob das Infrarotspektrum dieser dünnen Schichten Veränderungen gegenüber dem Infrarotspektrum der kompakten festen Substanz, in Abhängigkeit von der Zahl der aufgetragenen Molekülschichten, aufweist. Die angestellten Versuche zeigen, daß in der Tat solche Veränderungen mit abnehmender Belegungsdichte auftreten und in drei Arten eingeteilt werden können:

1. Das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden wird gegenüber dem Intensitätsverhältnis der Banden der Substanz im festen Zustand verändert. Die Veränderungen können mit abnehmender Belegungsdichte so weit gehen, daß einige Absorptionsbanden völlig ausfallen.

2. Es erscheinen einige neue Banden.

3. In einigen Fällen beobachtet man Verschiebungen der Frequenzlage der Banden, welche sich wie eine Aufspaltung ausnehmen.

Als Trägersubstanz wurde hochdisperses SiO<sub>2</sub> (Airosil, Degussa) und sehr feinkörniges AgJ benutzt. Ersteres gestattet, wegen seiner großen inneren Oberfläche ((175 m<sup>2</sup>/g) auch bei monomolekularer Belegung der ausgebreiteten Substanz, in kleinen Schichten als Pulver zwischen zwei Kochsalzplatten das Infrarotspektrum aufzunehmen, ohne große Intensitätsverluste durch Streuung befürchten zu müssen. Es hat aber den Nachteil, daß die Eigenabsorption des SiO<sub>2</sub> eine Beobachtung nur in den Spektralbereichen 3,5–4,8  $\mu$ , 6,3–7,5  $\mu$ , 10,5–11,5  $\mu$  und 12,8–15,0  $\mu$  zuläßt. Auf der Suche nach Trägersubstanzen, welche infrarotdurchlässig sind und dazu sich zu klaren Pillen pressen lassen, haben wir eine Reihe von Salzen auf ihre Eignung für Preßlinge geprüft und hierbei die aus der Tab. 1 ersichtliche Abhängigkeit ihrer Preßbarkeit von der Kohäsionsenergie festgestellt<sup>4)</sup>. Als preßbar werden die Salze bezeichnet, welche für eine mittlere Wellenlänge von etwa 7,5  $\mu$  eine Durchlässigkeit von etwa 20% bei einer Pillenstärke von 0,5 mm aufweisen. Von den in der Tab. 1 an-

Tabelle 1

Aufstellung von anorganischen Salzen, welche zu Pillen mäßiger Durchlässigkeit gepreßt werden können

Preßversuche mit anorganischen Salzen			
für $p = 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$			
preßbar		nicht preßbar	
Substanz	Kohäsionsenergie	Substanz	Kohäsionsenergie
HgJ <sub>2</sub>	91,1	LiCl	162,6
AgJ	108,5	NaF	193,7
HgBr <sub>2</sub>	109,1	LiF	216,4
TlCl	117,5	MgO	242
KJ	124,3	CaO	258
CdJ <sub>2</sub>	126,4	BaBr <sub>2</sub>	283,2
AgCl	127,2	CaCl <sub>2</sub>	296,2
PbJ <sub>2</sub>	140,5	CaF <sub>2</sub>	401,6
KBr	140,8	TiO	436
NaCl	153,1	ThF <sub>4</sub>	unbekannt

geführten, zu klaren Pillen preßbaren Salzen wählten wir für unsere Ausbreitungsversuche das AgJ, da es durch geeignete Fällungsbedingungen sehr feinkörnig herge-

<sup>4)</sup> Vgl. auch M. A. Ford, G. R. Wilkinson und W. C. Price, *Molecular Spectroscopy* 82 (1954).

<sup>1)</sup> G. Karagounis, *Helv. chim. Acta* 36, 282 (1953); 36, 1681 (1953).

<sup>2)</sup> G. Karagounis, *Helv. chim. Acta* 36, 282 (1953); 36, 1681 (1953).

<sup>3)</sup> G. Karagounis, *Helv. chim. Acta* 37, 805 (1954).

stellt werden kann. Die Fällung des AgJ aus AgNO<sub>3</sub>- und KJ-Lösungen wurde unter der dauernden Einwirkung von Ultraschall in einem Flüssigkeitsvolumen vorgenommen, welches durch einen Ultra-Turrax-Zerkleinerer in ständiger Rührung gehalten wurde. Das so erhaltene AgJ ist sehr feinkörnig, seine innere Oberfläche, bestimmt nach der eingangs geschilderten Impfmethode, erreicht maximal den Wert von 35 m<sup>2</sup>/g.

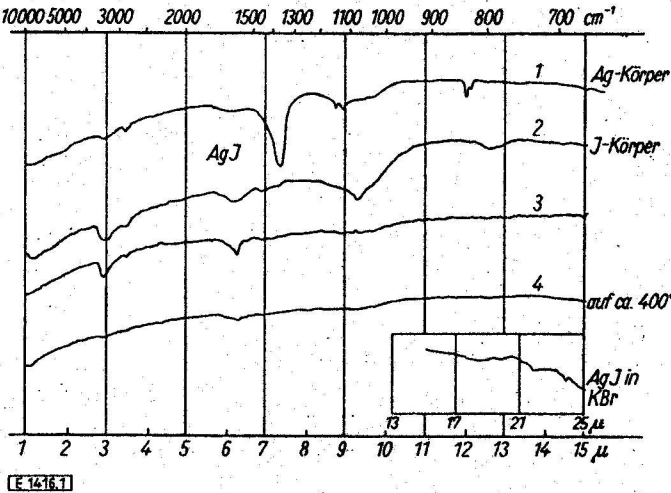


Abb. 1

Infrarotspektrum des AgJ unter verschiedenen Fällungsbedingungen

Abb. 1 zeigt das Infrarotspektrum von AgJ-Preßlingen ( $d = 0,5-1,0$  mm) je nach den Herstellungsbedingungen. Kurve 1 ist ein AgJ-Präparat, welches durch Zugabe von KJ-Lösung in eine äquimolare Menge einer AgNO<sub>3</sub>-Lösung gefällt wurde. Es bildet sich ein sogenannter Ag-Körper<sup>5)</sup>, welcher durch Adsorption von Ag<sup>+</sup> an der AgJ-Oberfläche gekennzeichnet ist. Es erscheint die Nitratbande<sup>6)</sup> bei 1360 cm<sup>-1</sup>, welche trotz sorgfältigen Auswaschens nicht eliminiert werden kann. Kurve 2 gehört einem AgJ, welches umgekehrt durch Zugabe von AgNO<sub>3</sub>-Lösung in eine KJ-Lösung, welche 15% überschüssige J<sup>-</sup>-Ionen enthält, hergestellt wurde. Die NO<sub>3</sub>-Bande ist nicht mehr vorhanden. Kurve 3 zeigt nur noch das Vorkommen von Wasserbanden, welche durch Erhitzen auf 400°C und sorgfältiges Aufbewahren in trockener Luft eliminiert werden können (Kurve 4).

Im folgenden wird der Einfluß von SiO<sub>2</sub>- und AgJ-Oberflächen als Unterlagen auf das Infrarotspektrum von 1,3,5-Trichlorbenzol, Biphenyl und Naphthalin beschrieben. Die Methode der Herstellung der dünnen Schichten durch Spreitung auf dem fein verteilten Trägermaterial war dieselbe, welche in den früheren Publikationen<sup>7)</sup> ausführlich beschrieben wurde. Zusätzlich sei erwähnt, daß das belegte AgJ sich nur zu

klaren Pillen pressen läßt, wenn die Zahl der Molekschichten 1,5 bis 2 nicht überschreitet. Bei höheren Legungen fließen die einzelnen AgJ-Körner, offengeschützt durch die auf seiner Oberfläche ausgebre organische Substanz, nicht zusammen. An den genannten Belegungen beginnt bereits die Streuung so groß zu werden, daß eine Messung erschwert ist.

Bei der üblichen KBr-Methode<sup>8)</sup> werden erheblich größere Substanzmengen angewandt (1:300), jedoch ist das KBr-Korn relativ groß und die Substanz nicht molekular ausgebreitet, sondern als kompakte Teile (1 μ) in der Salzmasse eingebettet. Wenn der Substanz Gelegenheit zur Ausbreitung gegeben wird, etwa durch langes Verreiben, können Veränderungen im Spektrum nach den während dieser Arbeit gemachten Erfahrungen, erwartet werden. Vielleicht fallen in diese Kategorie auch die Veränderungen der Spektren durch langes Verreiben, über welche Farmer<sup>9)</sup> kürzlich berichtet hat.

### 1,3,5-Trichlorbenzol

Beim Betrachten der Infrarotspektren des Trichlorbenzols auf AgJ, (Abb. 2), fällt als erstes auf, daß bereits bei der Belegung von  $3,0 \cdot 10^{-3}$  g Substanz je g AgJ für ein AgJ-Präparat mit der inneren Oberfläche von 7,5 m<sup>2</sup>/g die Bande 1397 cm<sup>-1</sup> (7,16 μ) verschwindet, während die unmittelbar benachbarte 1379 cm<sup>-1</sup> (7,25 μ) bis zur geringsten Belegung von  $5,0 \cdot 10^{-5}$  erhalten bleibt. Bei etwa 1250 cm<sup>-1</sup> (8,05 μ) erscheint eine ne

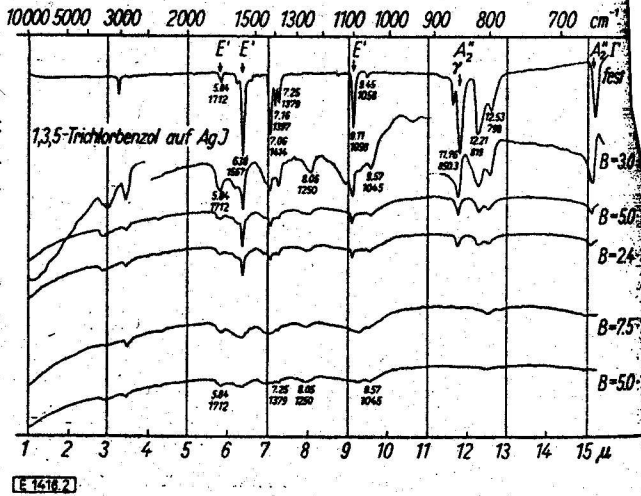


Abb. 2

Infrarotspektren des 1,3,5-Trichlorbenzols auf AgJ bei verschiedenen Belegungsdichten. B = g Substanz/g AgJ

breite Bande, welche auch bei den dicksten Schichten des festen 1,3,5-Trichlorbenzols nicht nachzuweisen ist. Da im Raman-Spektrum des Trichlorbenzols eine Linie bei 1315 cm<sup>-1</sup> auftritt<sup>10)</sup>, erscheint es nicht unwahr-

<sup>5)</sup> K. Fajans und G. Karagounis, Z. physik. Chem., Abt. B 5, 385 (1929).

<sup>6)</sup> F. A. Miller und C. Wilkins, Analytic Chem. 24, 1253 (1952).

<sup>7)</sup> G. Karagounis, Helv. chim. Acta 36, 282 (1953).

<sup>8)</sup> V. Schiedt und H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 (1952); H. Stimson, J. Amer. chem. Soc. 74, (7) 1805 (1952).

<sup>9)</sup> V. C. Farmer, Spectrochim. Acta [London] 8, 374 (1957).

<sup>10)</sup> K. W. F. Kohlrusch, Ramanspektren (1943), S. 384.

entlich, daß es sich um diese Ramanfrequenz handelt, die durch den polarisierenden Einfluß der Unterlage infrarotaktiv geworden ist. Diese Bande ist deutlich bis zu den kleinsten Belegungsdichten nachzuweisen. Das Trichlorbenzol gehört zur Symmetriegruppe  $D_{3h}$  und besitzt außer den zehn ultrarotaktiven sieben ramanaktiven Schwingungen auch drei Grundschwingungen, welche sowohl in Absorption, wie für Raman verboten sind. Es könnte möglich sein, eine dieser vollkommen inaktiven Grundschwingungen durch die polarisierende Wirkung der Unterlage ultrarotaktiv geworden ist. Für den Fall des 1,3,5-Trifluorbenzols liegt eine totalinaktive Schwingung im Gebiet von  $1300\text{ cm}^{-1}$  <sup>11)</sup>.

Die Bande  $1712\text{ cm}^{-1}$  ( $5,84\ \mu$ ) erscheint verstärkt und bleibt, obwohl sie in der kompakten Schicht schwach ist, bis zu den kleinsten Belegungen erhalten. Bei  $1102\text{ cm}^{-1}$  ( $9,57\ \mu$ ) erscheint eine Bande, welche wohl die verschobene  $1058\text{ cm}^{-1}$  sein kann, die sehr schwach im festen Zustand ist. Sie ist ebenfalls bis zu den kleinsten Belegungen zu beobachten. Die drei Banden  $850,3\text{ cm}^{-1}$  ( $11,75\ \mu$ ),  $819,0\text{ cm}^{-1}$  ( $12,21\ \mu$ ),  $798,1\text{ cm}^{-1}$  ( $12,53\ \mu$ ) erscheinen in der kompakten festen Substanz mit in obiger Reihenfolge abnehmenden Intensitäten. Diese Unterschiede gleichen sich bei den Spektren der Ausbreitungen auf AgJ aus. Bei der kleinen Oberflächenbelegung  $B = 7,5 \cdot 10^{-4}$  ist die sonst schwächste Bande  $798,0\text{ cm}^{-1}$  noch nachzuweisen, während die im festen Zustand stärkste  $850,3\text{ cm}^{-1}$  nicht zu beobachten ist. Die Bande bei  $659,2\text{ cm}^{-1}$  ( $15,17\ \mu$ ) nimmt an Intensität ab und verschwindet bei einer Belegung  $1,0 \cdot 10^{-4}$  (interpoliert), bei welcher die

etwas schwächere  $798\text{ cm}^{-1}$  ( $12,53\ \mu$ ) noch zu beobachten ist.

Die relative Änderung der Intensitäten der Absorptionsbanden des 1,3,5-Trichlorbenzols, in Abhängigkeit von der Belegungsdichte auf AgJ als Unterlage, läßt sich an Hand der Kurven, Abb. 3, verfolgen. Man sieht, daß das Verhältnis der Banden  $1414\text{ cm}^{-1}$  ( $7,06\ \mu$ ),  $850,3\text{ cm}^{-1}$  ( $11,75\ \mu$ ),  $659,2\text{ cm}^{-1}$  ( $15,17\ \mu$ ) zu  $1567\text{ cm}^{-1}$  ( $6,38\ \mu$ ) mit abnehmender Belegung auf sehr kleine Werte zurückgeht. Im Vergleich zu  $6,38\ \mu$  wird die Absorption der Bande  $7,06\ \mu$  auf etwa  $\frac{1}{3}$  herabgesetzt, die Intensität der Bande  $11,76\ \mu$  wird um das 9fache, der Bande  $15,17\ \mu$  um mindestens das 20fache erniedrigt.

Es ist interessant die Frage zu beantworten, ob die Verschiebungen der relativen Intensitäten auf eine Verminderung der Absorptionshöhe der drei Banden oder auf eine Erhöhung der Absorption der Vergleichsbande  $6,38\ \mu$  durch die Wirkung der AgJ-Oberfläche zurückzuführen sind. Zu diesem Zwecke wurde das Infrarotspektrum von Trichlorbenzolproben zwischen NaCl-Platten in Schichtdicken zwischen  $0,3\text{--}3,5\ \mu$  aufgenommen und mit den Intensitäten der Banden im Zustande der Ausbreitung über AgJ-Oberflächen in molekularer Schicht verglichen, jedoch von solcher Pillenstärke, daß die gleiche effektive Schichtdicke ( $0,3\text{--}6,0\ \mu$ ) an Substanz zustande kam. Aus Tab. 2 ist folgendes zu ent-

Tabelle 2  
Absorptionskoeffizienten der Banden des 1,3,5-Trichlorbenzols  
Schichtdicke  $2\ \mu$

Lage der Banden $\nu\text{ cm}^{-1}$	$\lambda\text{ in }\mu$	$\epsilon_{\text{max}}$ kompakt zwischen NaCl-Plättchen	$\epsilon_{\text{max}}$ molekular ausgebreitet auf AgJ	Schwingungs- klasse
1712	5,84	50	300	$E'$
1567	6,38	700	2400	$E'$
1414	7,06	500	700	$E'$
1379	7,25	150	300	$E'$
1102	9,11	400	600	$E'$
850,3	11,76	1000	800	$A_2'$
659,2	15,17	700	500	$A_2'$
Biphenyl Schichtdicke $5\ \mu$				
1486	6,73	200	500	$B_{2u}$
1433	6,98	1500	200	$B_{2u}$
1348	7,42	500	50	$B_{2u}$
1094	9,14	500	50	$B_{2u}$
1044	9,58	75	100	$B_{2u}$
1008	9,91	75	150	$B_{2u}$
903	11,08	100	75	$B_{1u}$
699	14,31	1700	700	$B_{1u}$
Naphthalin Schichtdicke $6\ \mu$				
1504	6,65	100	100	$B_{2u}$
1389	7,20	700	150	$B_{2u}$
1270	7,88	300	100	$B_{2u}$
1212	8,25	50	50	$B_{2u}$
1143	8,75	15	150	$B_{2u}$
1009	9,91	200	125	$B_{2u}$ ?
960	10,41	700	150	$B_{1u}$
845	11,83	400	20	$B_{1u}$

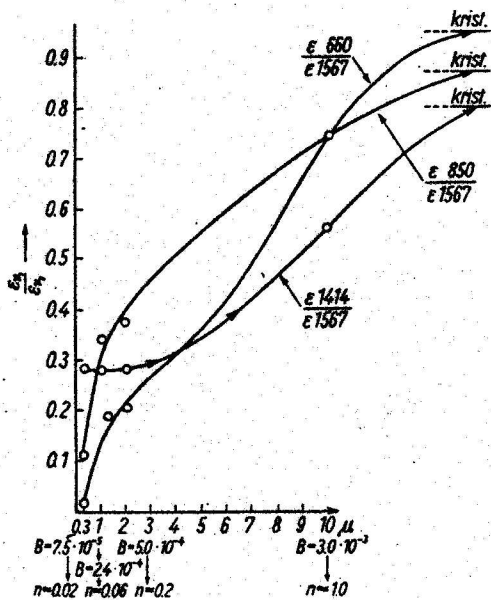


Abb. 3

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden des 1,3,5-Trichlorbenzols, ausgebreitet auf AgJ mit der gleichen Oberfläche  $7,5\text{ m}^2/\text{g}$ , bei verschiedenen Belegungsdichten

<sup>11)</sup> I. R. Nielsen, Ching-Yu Liang und D. C. Smith, Discuss. Faraday Soc. 9, 177 (1950).

nehmen: Während die Bande  $6,38 \mu$  um das 3,5fache durch die AgJ-Oberfläche verstärkt wird, erleidet die Bande  $11,76 \mu$ , die einer  $\gamma$ -CH-Schwingung entspricht, eine Schwächung um 20%. Demgegenüber wird die Bande  $7,06 \mu$  um etwa 40% erhöht, während die Bande  $15,17 \mu$  um etwa das 2fache erniedrigt wird. Diese Zahlen stehen in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Verschiebungen der relativen Intensitäten.

Man stellt überdies fest, daß die schwache Bande  $1712 \text{ cm}^{-1}$  ( $5,84 \mu$ ) durch die Wirkung der AgJ-Oberfläche um das 6fache stärker geworden ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß sie, obwohl sie im festen Zustand schwach ist, noch bei den kleinsten Belegungen festzustellen ist.

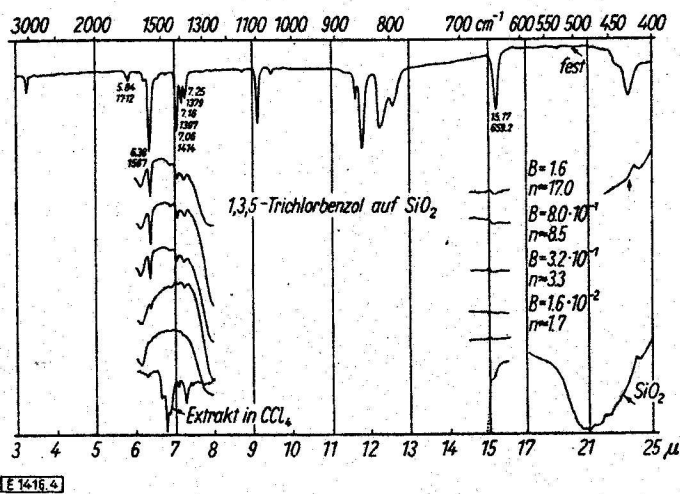


Abb. 4

Infrarotspektren des 1,3,5-Trichlorbenzols auf  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Belegdichten.  $B = \text{g Substanz/g SiO}_2$

Die infraroten Spektren des 1,3,5-Trichlorbenzols, ausgebreitet auf  $\text{SiO}_2$  als Unterlage, werden durch Abb. 4 veranschaulicht. Sie sind bis ins KBr-Gebiet ( $25 \mu$ ) ausgedehnt, gestatten aber, wegen der Eigenabsorption des  $\text{SiO}_2$ , Beobachtungen nur in den oben erwähnten Gebieten. Auch hier beobachtet man das gleiche Verschwinden der Bande  $1397 \text{ cm}^{-1}$  schon bei hohen Belegungen  $B = 1,6$  und der Bande  $659,2 \text{ cm}^{-1}$  bei der Belegung  $3,2 \cdot 10^{-1}$ , bei welcher die im festen Zustande gleich starke  $7,25 \mu$ -Bande noch vorhanden ist. Überdies verschwindet die niederfrequente Bande  $424,7 \text{ cm}^{-1}$  ( $22,55 \mu$ ) schon bei einer hohen Belegung von  $B = 1,6 \text{ g Substanz/g SiO}_2$ .

Im Falle des  $\text{SiO}_2$  als Unterlage lassen sich Bestimmungen der Intensitätsverhältnisse, wie beim AgJ, wegen der Eigenabsorption und der damit bedingten Unregelmäßigkeit der Grundlinien nicht gut durchführen.

Um ein qualitatives Bild über die Vorgänge, welche mit der Behinderung bzw. Begünstigung der einzelnen Schwingungen durch die Unterlage einhergehen, zu erhalten, wurde ein ebenes Modell des 1,3,5-Trichlorbenzols mit den Atomabständen  $\text{C}-\text{C} = 1,39 \text{ \AA}$ ,  $\text{CH} = 1,09 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}-\text{Cl} = 1,72 \text{ \AA}$  gezeichnet und seine Lage-

runngsmöglichkeit zu einer 100-Fläche der kubisch im NaCl-Typus kristallisierenden Modifikation AgJ mit den Ionenradien  $\text{Ag}^+ = 1,26 \text{ \AA}$  und  $\text{J}^- = 2,1 \text{ \AA}$  geprüft. Für Belegungen  $B < 3,0 \cdot 10^{-2}$  ist die Oberfläche  $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$  mit weniger als einer Monolage besetzt, und die einzelnen Trichlorbenzolkoleküle werden an bestimmten Stellen der Oberfläche adsorbiert liegen. Unter der plausiblen Annahme, daß der Phenylkern wegen der Polarisierbarkeit der negativen  $\pi$ -Elektronen über das positive Ag-Ion liegen kommt, würden die drei H-Atome des Phenylkerns im Wirkungsbereich je eines negativen  $\text{J}^-$ , zwei Cl-Atome im Bereich von zwei  $\text{Ag}^+$ -Ionen sich befinden, während das dritte Chloratom eine Lage in der Nachbarschaft eines  $\text{J}^-$ -Ions einnehmen würde. Unter diesen Bedingungen wird die  $\pi$ -Elektronenwolke durch das inhomogene Feld des  $\text{Ag}^+$  eine Verschiebung und zugleich Verfestigung erfahren, so daß die Phenylebene keine Knotenfläche der  $\pi$ -Elektronenverteilung mehr sein wird. Eine Pulsation der Ladung in Richtung senkrecht zur Phenylebene wird somit durch den polarisierenden Einfluß des  $\text{Ag}^+$ -Ions erschwert. Die integrale Intensität einer Bande ist aber proportional dem Quadrat des Übergangsmomentes  $(\mu^{\text{eff}})^2$  vom  $n$ ten zum  $m$ ten Anregungszustand, was im klassischen Bild dem Quadrat des Produktes aus der effektiv pulsierenden Ladung  $Q$  und der Amplitude  $l$ , d. i.  $(\Delta e \cdot l)^2$  entspricht. Die Intensität einer infrarotaktiven Schwingung mit einem Dipolmoment  $\mathcal{M}_z$  wird somit durch die Adsorption am Ag abnehmen. Das 1,3,5-Trichlorbenzol gehört zur Symmetriegruppe  $D_{3h}$  und besitzt drei infrarotaktive Schwingungen der Symmetrie  $A_2''$  mit einem Schwingungsvektor  $\mathcal{M}_z$  in Richtung der  $z$ -Achse, welche den  $\gamma$ -CH,  $\nu$ -CC- und  $\nu$ -CCl-Schwingungsvorgängen entsprechen. Die Beobachtung zeigt, daß die Intensität der Banden  $11,75 \mu$  und  $15,5 \mu$  durch die AgJ-Oberfläche erniedrigt wird. Hingegen wird eine Schwingung der Ladung parallel zur Phenylebene, da sie fast entlang einer äquatorialen Ebene des  $\text{Ag}^+$ -Ionenfeldes erfolgt, nicht behindert sein. Und da die Ladungsdichte der Elektronen durch den verdichtenden Einfluß des positiven  $\text{Ag}^+$ -Ions erhöht ist, wird auch die schwingende Ladung  $\Delta e$  größere Beträge erlangen und somit das Produkt  $(\Delta e \cdot l)^2$  und die Intensität der Bande zunehmen. In der Tat beobachtet man eine Erhöhung der Intensität (Tab. 2) der Banden der Klasse  $E'$ , zu welcher die Banden  $\omega$ -CC,  $\omega$ -CX,  $\Delta$ -CX,  $\nu$ -CH,  $\delta$ -CH, also Schwingungen in der Phenylebene gehören.

### Biphenyl

Verfolgt man die Intensität der einzelnen Biphenylbanden mit abnehmender Belegungsdichte auf der AgJ-Oberfläche (Abb. 5), so fällt auf, daß die meisten Banden ihre Intensitäten, verglichen mit der Intensität der Bande  $1486 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,73 \mu$ ), einbüßen. Abb. 6 gibt den Verlauf des Intensitätsverhältnisses der  $\gamma$ -CH-Schwingung<sup>12)</sup>  $903,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $11,08 \mu$ ), der Banden  $1433 \text{ cm}^{-1}$

<sup>12)</sup> D. Hey, J. chem. Soc. [London] 1952, 1974.



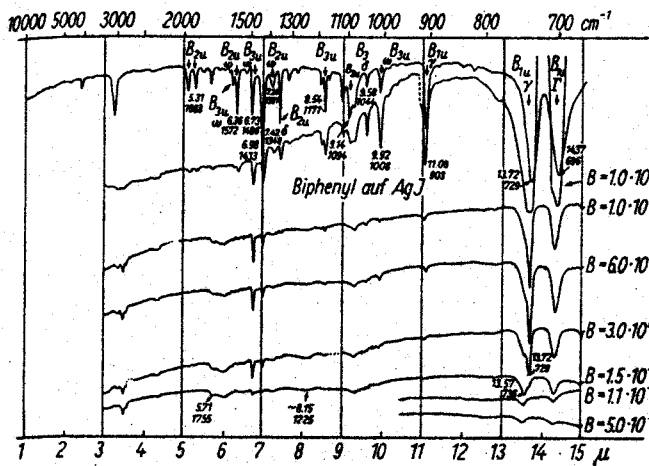


Abb. 5  
Infrarotspektren des Biphenyls ausgebreitet auf AgJ bei verschiedenen Belegungsdichten. B = g Substanz/g AgJ

(6,98 μ) und 696,0 cm<sup>-1</sup> (14,37 μ) zu der ω-Schwingung 1486 cm<sup>-1</sup> (6,73 μ) vom festen Zustand bis zu den kleinsten gemessenen Belegungsdichten wieder. Das Intensitätsverhältnis fällt hierbei um die Faktoren 15, 7 und 2 für die angeführte Reihenfolge der Banden, was für den Fall der γ-CH-Schwingung 903,0 cm<sup>-1</sup> eine Schwächung bis unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit bedeutet.

Die Bande 1755 cm<sup>-1</sup> (5,71 μ) (Abb. 5) übersteht, obwohl sie schwach ist, eine Verdünnung an der Oberfläche, denn sie ist noch bei der kleinsten Belegungsdichte von B = 1,5 · 10<sup>-4</sup> zu beobachten. Anzeichen für das Auftreten einer neuen, breiten Bande sind bei den zwei kleinsten Belegungsdichten im Bereich von 1225 cm<sup>-1</sup> (8,15 μ) zu konstatieren. Das Ramanpektrum des Biphenyls zeigt eine Linie 1285 cm<sup>-1</sup>. Diese kann durch die asymmetrische Wirkung der Unterlage ultrarotaktiv geworden sein. Solche Wirkungen der Unterlage wären in eine Reihe zu setzen mit Lösungsmiteleinflüssen auf die Intensität von ramanaktiven Banden, welche unter Durchbrechung der Auswahlregeln im infraroten Spektrum auftreten. Ferguson<sup>13)</sup> berichtet von einer Erhöhung der Intensität der ramanaktiven Grundschwingung des Benzols 1179 cm<sup>-1</sup> durch CS<sub>2</sub> als Lösungsmittel, im Gegensatz zu CCl<sub>4</sub> und anderen Lösungsmitteln, bei welchen die im Infraroten an sich verbotene Absorption schwach bleibt.

Die Bande bei 696,0 cm<sup>-1</sup> (14,37 μ), welche einer Γ-CC-Schwingung entspricht<sup>14)</sup>, verschiebt sich mit abnehmender Belegungsdichte nach größeren Frequenzen und erreicht den Wert von 699,0 cm<sup>-1</sup> (14,31 μ), während ihr Intensitätsverhältnis zu der Vergleichsbande 1486 cm<sup>-1</sup> von 4,5 auf 2 fällt. Die γ-CH-Bande bei 729,0 cm<sup>-1</sup> (13,72 μ) erfährt weitgehende Veränderungen. Die Absorptionshöhe bei dieser Wellenlänge nimmt mit abnehmender Belegungsdichte ständig ab,

<sup>13)</sup> E. Ferguson, Abstracts of the infrared conference. (E 437) Ohio (1956).

<sup>14)</sup> Wegen der Zuordnung der Biphenylbanden vgl. E. Greinacher, Dissertation, Freiburg i. Br. 1955.

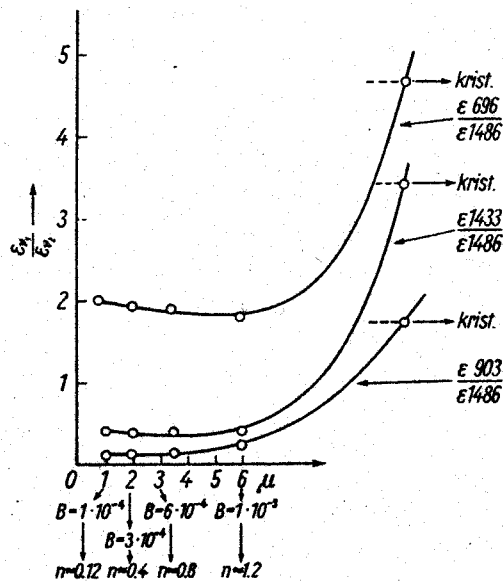


Abb. 6  
Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden des Biphenyls ausgebreitet auf AgJ mit der inneren Oberfläche von 3 m<sup>2</sup>/g bei verschiedenen Belegungsdichten

und dafür erscheint bei der höheren Frequenz um 736,0 cm<sup>-1</sup> (13,57 μ) eine neue Schulter, deren Intensität zunimmt. Bei der kleinsten Oberflächenbelegung von B = 1,1 · 10<sup>-4</sup> erscheint nur noch letztere. Insgesamt erhält man den Eindruck, als ob die Bande mit abnehmender Belegungsdichte um acht Wellenzahleneinheiten nach höheren Frequenzen verschoben wäre. Bei mittleren Belegungen erscheinen jedoch nebeneinander beide Maxima bei 729,0 cm<sup>-1</sup> und 736,0 cm<sup>-1</sup>.

Beim Biphenyl, ausgebreitet auf SiO<sub>2</sub> (Abb. 7), ist die Verschiebung der Intensität der Bande 903,0 cm<sup>-1</sup> (11,08 μ) noch viel deutlicher. Während ihr Intensitätsverhältnis zu 1486 cm<sup>-1</sup> (6,73 μ) im festen Zustand 1,6 ist, beträgt es bei einer Belegung von n ≈ 2,0 weniger als 0,03. Auch die bei AgJ als Unterlage beobachtete Verschiebung der 729,0 cm<sup>-1</sup>-Bande bis zu 736,0 cm<sup>-1</sup>

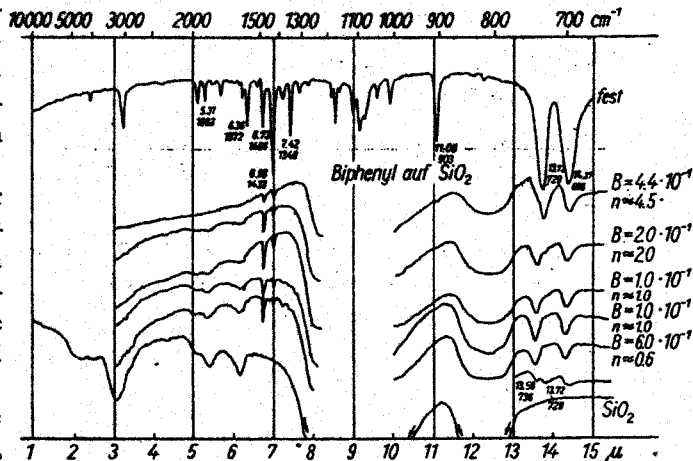


Abb. 7  
Infrarotspektren des Biphenyls ausgebreitet auf SiO<sub>2</sub> bei verschiedenen Belegungsdichten. B = g Substanz/g SiO<sub>2</sub>

wird hier festgestellt. In einem besonderen Versuch wurde eine stark mit Biphenyl belegte  $\text{SiO}_2$ -Probe, bei welcher die  $\gamma$ -CH-Frequenz bei  $729,0 \text{ cm}^{-1}$  liegt, mit frischem, reinem  $\text{SiO}_2$  verrieben und das Infrarotspektrum der Mischung aufgenommen. Es treten beide Absorptionsmaxima bei  $729,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $736,0 \text{ cm}^{-1}$  in gleicher Höhe auf (Abb. 7, vorletzte Kurve). Dies beweist, daß ein Teil der mehrfachen Schichten der stark belegten Probe dadurch abgebaut wurde, daß auf der frischen, unbelegten  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche eine Monoschicht gebildet wurde. Das entspricht durchaus den Erfahrungen über die Ausbreitung dünner Filme über Oberflächen großer freier Oberflächenenergie.

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß die Banden der Klassen  $B_{\beta,\mu}$  durch die AgJ-Oberfläche eine Erhöhung der Intensität erfahren, während die  $B_{1,\mu}$  und  $B_{2,\mu}$  erniedrigt werden. An Hand eines Modells eines Biphenylmoleküls, das an einer 100-AgJ-Fläche adsorbiert ist und der gleichen Überlegung, welche beim 1,3,5-Trichlorbenzol angestellt wurde, erscheint es als Folge der Polarisierung verständlich, daß die Schwingungen mit einem  $M_z$ -Vektor unterdrückt werden, dagegen die mit dem Vektor  $M_x$ , wegen der geschilderten Erhöhung der Ladungsdichte, an Intensität zunehmen müssen.

### Naphthalin

Auch beim Naphthalin stellt man eine ungleiche Beeinflussung der Absorptionsintensitäten der einzelnen Banden durch die Spreitung auf der AgJ-Oberfläche fest (Abb. 8). Im folgenden werden die Veränderungen

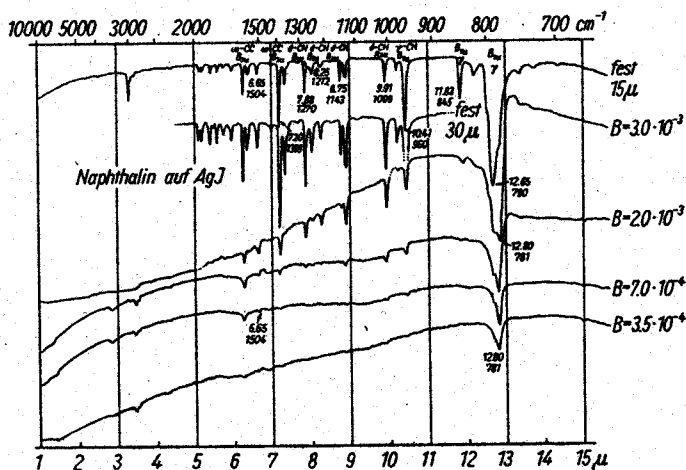


Abb. 8

Infrarotspektren des Naphthalins ausgebreitet auf AgJ bei verschiedenen Belegungsdichten.  $B = \text{g Substanz/g AgJ}$

der einzelnen Banden aufgezählt, wobei die neuerdings gegebenen Zuordnungen<sup>15)</sup> zugrunde gelegt wurden. Die  $\gamma$ -CH-Schwingungsfrequenz  $1009 \text{ cm}^{-1}$  ( $9,91 \mu$ ) wird intensitätsmäßig durch die AgJ-Oberfläche, verglichen mit gleicher effektiver Schichtdicke des kompak-

<sup>15)</sup> H. Luther, G. Brandes, H. Günzler und B. Hampel, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 1012 (1955).

ten, festen Naphthalins, erniedrigt (Tab. 2), während die Banden  $1270 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,88 \mu$ ) und  $960 \text{ cm}^{-1}$  ( $10,41 \mu$ ) um das 3- bzw. 5fache vermindert werden. Von den  $\omega$ -Frequenzen wird die Intensität der  $1389 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,20 \mu$ ) um das 5fache verringert, während die Intensität der  $1504 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,65 \mu$ )-Bande konstant bleibt.

Die Absorptionsbande bei  $790,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $12,65 \mu$ ) erfährt mit abnehmender Belegungsdichte eine Veränderung, welche jedoch nicht auf das AgJ zurückzuführen ist, denn sie wird ebenfalls bei gleich starker Schichtdicke, jedoch nicht im Zustand molekularer Ausbreitung, sondern im kompakten Zustand zwischen zwei NaCl-Plättchen beobachtet. Die Absorption bei  $790,0 \text{ cm}^{-1}$  wird erniedrigt und dafür erscheint bei  $781,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $12,80 \mu$ ) eine neue Absorptionsbande, wobei im Übergangsstadium es wie eine Aufspaltung der Bande aussieht. In Abb. 9 ist der Gang der Intensitätsverhältnisse der Banden  $7,20 \mu$ ,  $7,88 \mu$  und  $10,41 \mu$  zu den Intensitäten der Banden  $6,65 \mu$  bzw.  $8,25 \mu$  dargestellt. Die Intensitätsverschiebungen können das 20fache betragen.

Das auf  $\text{SiO}_2$  ausgebreitete Naphthalin zeigt auf fallende Änderungen der Intensitäten der Banden  $1504 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,65 \mu$ ),  $1389 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,20 \mu$ ),  $960 \text{ cm}^{-1}$  ( $10,41 \mu$ ) und  $790,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $12,65 \mu$ ). Von diesen erfährt die  $\omega$ -C-C-Schwingung  $1504 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,65 \mu$ ) eine Erhöhung ihrer Intensität, da sie, obwohl sie im festen Zustande verhältnismäßig schwach ist, auch bei der

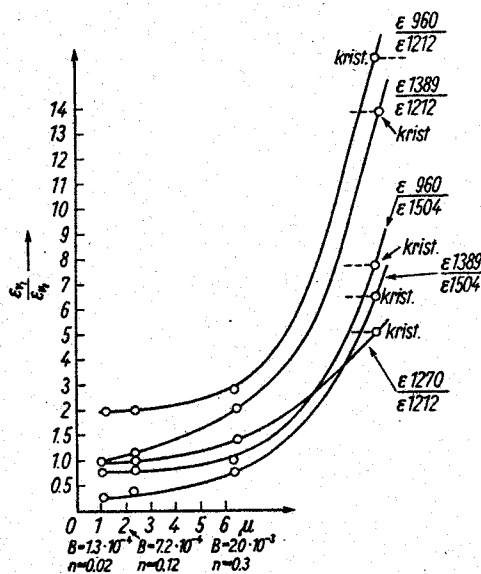


Abb. 9

Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Absorptionsbanden des Naphthalins ausgebreitet auf AgJ mit der inneren Oberfläche von  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  bei verschiedenen Belegungsdichten

größten Oberflächenverdünnung fast ebenso stark wird wie die  $1389 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,20 \mu$ ), auf welche wir die Intensitäten beziehen wollen. Dagegen verschwindet die  $\gamma$ -CH-Bande bei  $960 \text{ cm}^{-1}$  ( $10,41 \mu$ ) bereits bei Belegung, die einer monomolekularen Schicht entspricht, und erscheint nur als schwache Schulter bei  $n \approx 2,4$ . Die  $\gamma$ -CH-Schwingung bei  $790,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $12,65 \mu$ ) erfährt die

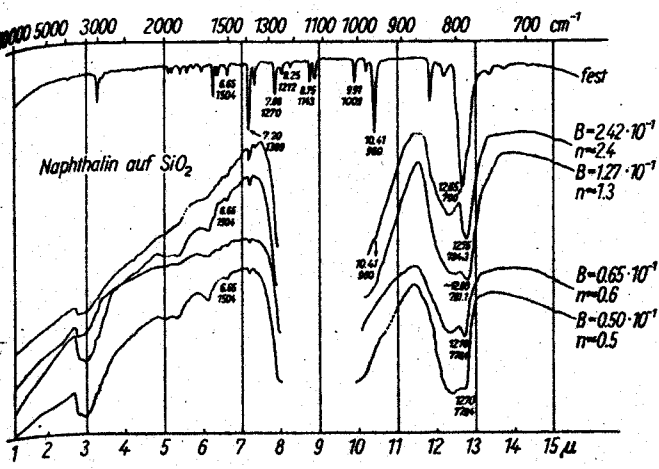


Abb. 10

Infrarotspektren des Naphthalins auf SiO<sub>2</sub> bei verschiedenen Belegdichten. B = g Substanz/g SiO<sub>2</sub>

selbe Verschiebung zu 778,4 cm<sup>-1</sup>, wie bei der Ausbreitung auf AgJ beobachtet wurde.

Die Betrachtung des Naphthalin-Molekülmodelles, adsorbiert an einer AgJ-Fläche, zeigt die Besonderheit, daß das Gerüst mit seinen äußeren parallelen Seiten zwei Ag<sup>+</sup>-Ionen, mit der Molekülmitte hingegen zwei J<sup>-</sup>-Ionen überbrückt. Sämtliche H-Atome kommen in den Bereich der J<sup>-</sup>-Ionen zu liegen. Unter diesen Lagerungsbedingungen werden diejenigen Schwingungen durch die Adsorption behindert werden, welche einen Vektor  $\mathfrak{M}_x$  besitzen, das sind, da Naphthalin zur Symmetriegruppe D<sub>2h</sub> gehört, die zur Klasse B<sub>1u</sub> gehören. Dagegen wird, wegen der Verdichtung der Ladungswolke über den Ag<sup>+</sup>-Ionen und ihrer Verbindungslinie in der x-Richtung, die Absorptionshöhe derjenigen Banden zunehmen, deren Schwingungsvektor ein  $\mathfrak{M}_x$  ist. Diese Schwingungen gehören der Klasse B<sub>2u</sub> an. Die in Richtung der J<sup>-</sup>-Ionen erfolgenden Schwingungen mit dem Vektor  $\mathfrak{M}_y$  müssen, wegen der Ver-

minderung der Ladungsdichte durch die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen durch die J<sup>-</sup>-Ionen, abnehmen. Das sind die B<sub>2u</sub>-Schwingungen. Soweit das bisher vorhandene Material eine Nachprüfung gestattet, findet man weitgehende Übereinstimmung mit der Beobachtung (vgl. Tab. 2 und Kurven). Auch lassen sich gewisse Parallelitäten finden zwischen den hier beschriebenen Erscheinungen der Beeinflussung der Intensität der Banden durch die Kraftfelder der von außen wirkenden Ionen und der von Schmid<sup>16)</sup> festgestellten Abhängigkeit des integralen Absorptionskoeffizienten von Benzolderivaten von der Natur des Substituenten. Dagegen wäre die in dieser Arbeit beschriebene Wirkung der Gitterkräfte der Unterlage nicht mit den von Eischens<sup>17)</sup> ermittelten Veränderungen der Infrarotspektren von chemisorbierten Molekülen zu vergleichen, da bei letzteren durch die Chemisorption kovalente Bindungen zwischen Gas und Substrat zustande kommen, welche das Infrarotspektrum verändern müssen.

Es erscheint möglich, daß durch einen weiteren Ausbau der hier beschriebenen Methode der Ausbreitung von organischen Substanzen über heteropolare Gitter und durch die Messung der relativen Intensitäten in dünnen Schichten ein neues Zuordnungskriterium für die Infrarotbanden gewonnen wird. Andererseits mahnen diese Versuche zur Vorsicht bezüglich der Bewertung von Intensitäten und Frequenzlagen der IR-Banden nach der KBr-Methode.

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 herzlichst auch an dieser Stelle für die Erlaubnis, die Einrichtungen seines Institutes zu benutzen.

<sup>16)</sup> E. D. Schmid, Dissertation, Freiburg i. Br. 1956.

<sup>17)</sup> R. P. Eischens, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 782 (1956); R. P. Eischens, S. A. Francis and W. A. Pliskin, J. physic. Chem. 60, 194 (1956).