

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Mischsysteme lassen sich bis jetzt noch nicht vollständig in unsere Vorstellungen einbauen. Vor allem war uns bisher eine Interpretation des teilweise sehr komplizierten Verlaufs der Aktivierungsgrößen mit den Mischungsverhältnissen nicht möglich. Es seien daher lediglich die für die dielektrische Relaxation und für den viskosen Fluß maßgeblichen Aktivierungsgrößen der von uns untersuchten Dipolmoleküle in Mischlösungsmitteln als Funktion der Konzentration graphisch einander gegenübergestellt.

Trotz des geringen experimentellen Materials glauben wir, daß unsere Ergebnisse weitere umfassende experimentelle Untersuchungen über die Anwendbarkeit der

hier entwickelten Vorstellungen rechtfertigen. Wir absichtigen, unsere Arbeiten auf weitere Dipolmoleküle und insbesondere auf weitere unpolare Lösungsmittel auszudehnen, um festzustellen, inwieweit die hier gegebene Interpretation der dielektrischen Relaxation durch molekülphysikalische Daten allgemein anwendbar ist.

Herrn Professor Dr. F. H. Müller, Marburg, danken wir für anregende Diskussionen. Für wertvolle Hinweise maßgeblicher Art sind wir den Herren Professor Dr. E. Loebl und Dr. K. Durm, Karlsruhe, zu großem Dank verpflichtet.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Professor Dr. P. Günther, danken wir für seine außerordentlich großzügige Förderung dieser Arbeit aufs herzlichste.

Über das Infrarotspektrum organischer Verbindungen gespreitet in dünnen Schichten auf Oberflächen von Ionengittern

3. Mitteilung

Von G. KARAGOUNIS und O. PETER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i.B.

(Eingegangen am 25. August 1959)

In Fortsetzung früherer Versuche wurden die IR-Spektren organischer Verbindungen im Zustande dünner, auf KBr, AgJ, NaCl, AgCl, TiCl₄ ausgebreiteter Schichten gemessen. Die beobachteten Änderungen der Absorptionsintensität stehen in Übereinstimmung mit einer Überschlagsrechnung über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Bewegung des linearen Oszillators. Durch die Ionenfelder wird eine Asymmetrie induziert, welche das Auftreten neuer IR-Banden hervorruft, deren Frequenz mit ramanaktiven Banden übereinstimmt. Es wird gezeigt, daß die algebraische Summe der Intensitätsänderungen aller Banden durch das Ionenfeld gleich Null ist.

Vor einiger Zeit wurde über die Veränderungen berichtet, welche das Infrarotspektrum organischer Verbindungen erleidet, wenn sie auf die Oberflächen von heteropolaren Gittern in dünner Schicht ausgebreitet werden. Neben geringen Verschiebungen der Lage der Absorptionsbanden wurden vor allem Veränderungen der Absorptionsintensität festgestellt. Mit abnehmender Belegungsdichte, bis zu Schichten die weniger als monomolekular waren, wurde, je nach der betrachteten Bande, eine Abnahme bzw. eine Zunahme des Absorptionskoeffizienten, verglichen mit den Absorptionskoeffizienten der Banden im festen Zustand, beobachtet. In einigen Fällen konnte ein Zusammenhang zwischen dieser Ab- bzw. Zunahme der Bandenintensitäten und der Klasse der zugehörigen Schwingungen festgestellt werden¹⁾.

Die ermittelten Veränderungen der Infrarotspektren durch die Salzoberflächen wurden als verursacht durch die elektrostatische Feldwirkung der Ionen auf die den Banden entsprechenden einzelnen Schwingungsvorgänge, gedeutet.

Im folgenden wird mit Hilfe des klassischen Modells eine Überschlagsrechnung über den Einfluß eines elektrostatischen Feldes auf die Schwingung des line-

aren, harmonischen Oszillators durchgeführt. Seine Bewegungsgleichung lautet bekanntlich:

$$\frac{1}{2} m \dot{x}^2 = -\frac{1}{2} k x^2 + \text{konst.} \quad (1)$$

worin m die Masse und k die Kraftkonstante bedeuten. Die Lösung der Differentialgleichung (1), wobei man berücksichtigt, daß

$$k = 4\pi^2 \nu^2 m \quad \text{und} \quad 2\pi\nu = \omega$$

führt zur Gleichung (2), wenn man für die Phasenkonstante den Wert 0 einsetzt

$$x = A \sin \omega t, \quad (2)$$

Hierin bedeutet A die Amplitude der Schwingung.

Bei Anlegung eines inhomogenen elektrischen Feldes von der mittleren Stärke \bar{F} , dessen Richtung mit der Richtung x des schwingenden Massenteilchens zusammenfällt, erhält die potentielle Energie das Zusatzglied $e \cdot \bar{F} \cdot x$, wenn mit e die vom schwingenden Teilchen getragene Ladung bezeichnet wird. Für die Bewegung des linearen, harmonischen Oszillators im elektrischen Feld gilt dann:

$$\frac{1}{2} m \dot{x}^2 = -\left(\frac{1}{2} k' x^2 + e \bar{F} x\right) + \text{konst.} \quad (3)$$

Durch Lösung der Differentialgleichung (3) gelangt man zu Formel (4) als Bewegungsgleichung des harmonischen

¹⁾ G. Karagounis und O. Peter, Z. Elektrochem. Ber. Senges. physik. Chem. 61, 827, 1094 (1957).

haren Oszillators im inhomogenen elektrischen Feld:

$$x = \left(\frac{eF}{m\omega^2} + A_F \right) \sin \omega' t - \frac{eF}{m\omega^2} \quad (4)$$

Die Schwingungsamplitude erscheint durch das elektrische Feld zu mindest um das Glied $\frac{eF}{m\omega^2}$ vermehrt und die Gleichgewichtslage des Oszillators um dasselbe Glied verschoben. Dies bedeutet eine erhöhte Emission und somit eine erhöhte Absorption beim Einfall des Lichtstrahls. Gleichung (4) geht in Gleichung (2) über für den Übergang $F \rightarrow 0$. Das Zusatzglied $\frac{eF}{m\omega^2}$ hat die Dimension einer Strecke und muß, auf den dreidimensionalen Oszillators übertragen, im Zusammenhang mit der Atompolarisation stehen.

Das Ionenfeld eines heteropolaren Gitters ist stark inhomogen. Die Feldstärken in unmittelbarer Nähe eines Ions sind so hoch (10^7 e. s. E/cm), daß man übersehen kann die Berücksichtigung der „Überpolarisierbarkeit“ der Atome, welche Matossi²⁾ erkannte und die Coulson³⁾ wellenmechanisch berechnet hat, denken muß.

Wir haben die Feldstärke an der Oberfläche eines Ionengitters in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a und dem Abstand von der Oberfläche r nach der von Hückel angegebenen Formel⁴⁾

$$F = 2\pi \cdot 16 \frac{e}{a^2} e^{-2\pi\sqrt{2} \frac{r}{a}} \quad (5)$$

die benutzten Salzoberflächen KBr, AgJ, NaCl, AgCl und TlCl berechnet.

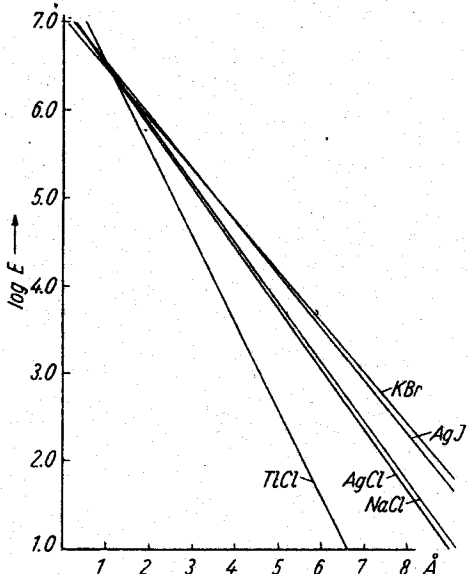


Abb. 1

Logarithmus der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche eines Ionengitters in Abhängigkeit von der Entfernung

¹⁾ F. Matossi und R. Mayer, Physic. Rev. 74, 449 (1948);
²⁾ Naturwissenschaften 33, 190 (1946).
³⁾ C. A. Coulson, A. Maccoll und I. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 48, 106 (1952).
⁴⁾ E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation 126, Leipzig (1928).

In Abb. 1 ist der Logarithmus der Feldstärke in elektrostatischen Einheiten je cm, in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche der fünf genannten Salze aufgetragen. Die Neigung der Geraden wird durch die Gitterkonstante des Salzes bestimmt. Man erkennt den außerordentlich raschen Abfall der Feldstärke mit der Entfernung von der Oberfläche. Bei 1 Å beträgt sie im Mittel $6 \cdot 10^8$ (Volt/cm) während bereits für 6 Å ihr Wert auf $6 \cdot 10^3$ (Volt/cm) abgefallen ist.

Um die Wirkung des elektrischen Feldes auf die Absorptionsintensität abzuschätzen, bilden wir den relativen Unterschied zwischen dem Quadrat der Amplitude des Oszillators mit und ohne elektrisches Feld. Der Ausdruck lautet:

$$\left(\frac{eF}{m\omega^2 A} \right)^2 + 2 \frac{eF}{m\omega^2 A} \quad (6)$$

Daraus entnimmt man, daß ein angelegtes Feld die Absorptionsintensität in einer Weise beeinflusst, welche stark von der Schwingungsfrequenz (ν) abhängt. In Abb. 2 ist der Logarithmus der relativen Änderung der Absorptionsintensität in Abhängigkeit von der Feldstärke, bzw. vom Abstand von der Oberfläche des

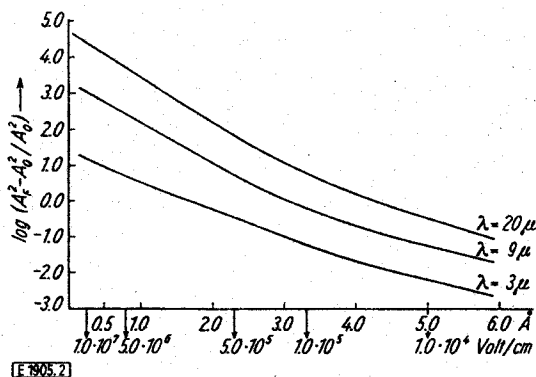


Abb. 2

Relative Änderung des Amplitudenquadrates des linearen Oszillators durch ein elektrisches Feld in Abhängigkeit von der Entfernung von der Salzoberfläche (Feldstärke)

Ionengitters, für die Wellenlänge 3,0 μ , 9,0 μ und 20,0 μ , aufgezeichnet. Als schwingende Masse wurde die reduzierte Masse einer CH-Gruppe, d. h. $\frac{13}{12}$, als schwingende Ladung die Elementarladung des Elektrons und als Feldstärke ein mittlerer Wert der vier Salze (KBr, AgJ, NaCl, AgCl) beim jeweiligen Abstand von der Oberfläche, eingesetzt. Während für den Abstand von etwa 6 Å die Beeinflussung der Intensität durch das elektrische Feld höchstens 10% beträgt, erreicht sie bei einem Abstand von 3 Å Beträge von über 200%. Für noch kleinere Abstände beträgt die Intensitätserhöhung das 1000fache und noch darüber. Die experimentell festgestellten Intensitätserhöhungen durch die Ionengitter betragen in gewissen Fällen höchstens das 20- oder 30fache. Sie spielen sich somit in Abständen von 2,5 bis 4,5 Å von der Oberfläche ab.

Die angestellte Berechnung hat nur die Bedeutung einer überschlagsmäßigen Abschätzung des zu erwar-

teten Effektes. Man findet gute Übereinstimmung mit der Größenordnung der beobachteten Intensitätsänderungen.

Das elektrische Feld kann aus einem weiteren Grunde die Absorptionsintensität beeinflussen. Durch die Polarisation des Moleküles finden innerhalb desselben Ladungsverschiebungen statt, so daß der effektive Wert der an einem bestimmten Schwingungsvorgang beteiligten Ladung sehr verschieden sein kann vom Werte ohne Feld. Ein Abtransport von Ladung von einer Stelle, die zwei Liganden zusammenhält, würde neben einer Verschiebung der Frequenz nach kleineren Wellenzahlen, auf Grund der Verminderung der Kraftkonstante, eine Abnahme der Intensität durch die Verminderung des Schwingungsmomentes zur Folge haben. Auf diese letztere Ursache werden die hier experimentell festgestellten Intensitätsabnahmen durch das Ionen-gitter zurückgeführt. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Schwingungsmoment wird bekanntlich durch Formel (7) beschrieben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_s d\nu = \frac{\pi N}{3c^3} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2, \quad (7)$$

worin die integrale Intensität als Funktion des Quadrates der Änderung des Momentes μ nach der Normal-kordinate Q dargestellt wird. Eine Messung der integralen Intensität ist im Falle der ausgebreiteten Schichten, wegen der Unsicherheit der Grundlinie und der Form der Banden, nicht immer möglich. Da wir nur den Quotienten des Absorptionskoeffizienten der dünnen Schichten zum Absorptionskoeffizienten der Substanz im festen Zustand benötigen, und bei der Ausbreitung meistens keine nennenswerte Verbreiterung der Banden eintritt, genügt es, die Werte des Absorptionskoeffizienten am Maximum ϵ_{\max} heranzuziehen.

Eine Abschätzung der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der zwischen den schwingenden Masseteilchen vorhandenen Ladung, läßt sich an Hand der empirischen Kurve (Abb. 3) geben, welche die Änderung der Wellenzahl der einfachen, doppelten und dreifachen C-C-Bindung als Funktion des Bindungs-grades angibt. Ein Zuwachs der Ladung um den Wert

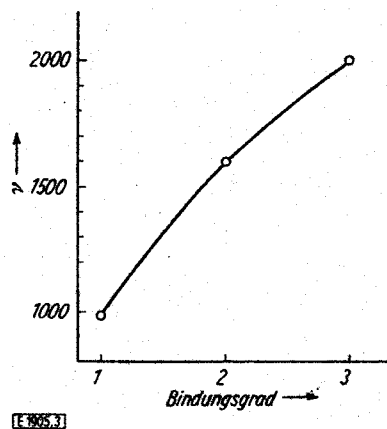


Abb. 3

Abhängigkeit der Frequenzlage der C-C-Bindung vom Bindungsgrad

eines Elektrons im bindenden Zustande ruft eine Abnahme der Schwingungsfrequenz um 304 Wellenzahlen hervor.

Nimmt man für die Polarisierbarkeit einer C-Bindung den von Denbigh⁵⁾ angegebenen Wert $18,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ an, so beträgt das durch die Ionenfelder ($F = 5 \cdot 10^6$) auf die einzelne Bindung induzierte Dipolmoment 0,94 D. Wenn durch die Polarisation ein Ladungszuwachs innerhalb des Bereiches der σ -Bindung (1,5 Å) angenommen wird, so würde dieser einem von etwa $0,63 \cdot 10^{-10}$ e. s. E., das ist 0,14 der Elektronenladung, entsprechen. Eine Änderung der Ladungsdichte zwischen zwei C-Atomen um diesen Wert hat nach obiger Kurve eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz um etwa 42 Wellenzahlen zur Folge. Die experimentell beobachteten Verschiebungen der Wellenzahlen betragen zwischen 3 und 50 (maximal) Wellenzahlen.

1. Das IR-Spektrum des AgClO_4 -Benzol- π -Komplexes

Der Zustand der auf Salzoberflächen ausgebreiteten Schichten, bei welchen die physikalisch adsorbierten Moleküle unter der stark polarisierenden Wirkung der Ionenfelder der Unterlage stehen, ist in vielem mit dem Zustand der π -Komplexe vergleichbar. Bei letzteren liegen, wegen der vollkommenen molekularen Packung der Komponenten, optimale Bedingungen bezüglich der Größe der inneren Oberfläche vor. Wir haben daher das Infrarotspektrum des Benzol-perchlorat- π -Komplexes aufgenommen und es mit dem Benzolspektrum verglichen. Wir stellen diesen Vergleich allen anderen Messungen voran.

In Tab. 1 sind die Lageverschiebungen und Intensitätsveränderungen der Absorptionsbanden des Benzols durch die π -Komplexbildung mit AgClO_4 zusammengestellt. Spalte 3 enthält die Frequenzveränderungen, Spalte 4 das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten des π -Komplexes zum Absorptionskoeffizienten der Benzolbande im flüssigen Zustand. In Spalte 5 sind die Zuordnungen der Absorptionsbanden wiedergegeben, während Spalte 6 Bemerkungen über die Veränderung der Absorptionsbanden des Benzols bei Übergang zum π -Komplex enthält.

Die ν -CH-Schwingungen des Benzols bei 3106 cm^{-1} und 3039 cm^{-1} verschmelzen zu einer etwas breiten bei 3058 cm^{-1} gelegenen Bande, deren Intensität um 25% erhöht ist. Die auffallendste Veränderung des Benzolspektrums bei der π -Komplexbildung ist das Auftreten von neuen Banden 1340 cm^{-1} , 912-923 cm^{-1} und 708 cm^{-1} , welche mit der Lage der total inaktiven Banden des Benzols 1309 cm^{-1} (δ -CH A_{2g}), 970 cm^{-1} (γ -CH, E_u^+) und 703 cm^{-1} (Γ_2, B_{2g}) nahezu übereinstimmen. Offenbar handelte es sich hier um einen Durchbruch der Auswahlregeln, bedingt durch die Deformierung des Benzolmoleküls, die durch die polarisierende Wirkung der Silberionen hervorgerufen wird. Die Aktivierung der inaktiven Schwingungen für

⁵⁾ K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc. 36, 936 (1940)

Tabelle 1
AgClO₄-Benzol-Komplex

Frequenz		$\Delta\nu$	Komplex Benzol	Zuordnung	Bemerkungen
Benzol	π -Komplex				
3106	3058	- 48	1,2	ν -CH, E_u^-	verschmolzen zu einer Bande
3039		+ 19	1,3	ν -CH, E_g^+ , Ra	
1961	2000	+ 39	1,1	Kombination von 1160 cm ⁻¹ (δ -CH, ν -ia) + 850 cm ⁻¹	
1815	1876	+ 61	1,0	vielleicht Kombination von 605 cm ⁻¹ (E_g^+ , ω) + 1160 cm ⁻¹	
1527	1538	+ 11	0,32	Kombination von 670 cm ⁻¹ (γ -CH, A_{2u}) + 850 cm ⁻¹	im π -Komplex verschwunden oder doch sehr stark abgenommen
1479	1466	- 13	2,7	E_u^- , ω -CC	Aufspaltung wegen Aufhebung der Entartung
	1445	- 34	1,8		
1395	—	—	—	Kombination von 1008 cm ⁻¹ (B_{1u} , ω , ν -ia) + 404 cm ⁻¹ (E_u^+ , Γ , ν -ia)	im π -Komplex verschwunden
—	1340	—	—	1340 cm ⁻¹ A_{2g} , δ -CH, ν -ia	neue Bande
1248	1284	+ 36	19	Kombination von 850 cm ⁻¹ + 404 cm ⁻¹	
850	—	—	—	γ -CH, E_g^- , Ra-dp	im π -Komplex verschwunden
—	912 bis 923	—	—	970 cm ⁻¹ γ -CH, E_u^+ , ν -ia	neue Bande
774	—	—	—	Kombination von 1178 cm ⁻¹ (E_g^+ , δ -CH, Ra-dp) + 404 cm ⁻¹	im π -Komplex verschwunden
—	708	—	—	703 cm ⁻¹ B_{2g} , Γ , ν -ia	neue Bande

an wieder bei den Kombinationsbanden. Die Bande 849 cm⁻¹, welche sehr wahrscheinlich eine Kombination der Bande 849 cm⁻¹ mit der totalinaktiven Bande 404 cm⁻¹ (Γ , E_u^+) ist, erfährt durch die π -Komplexbildung eine Verstärkung ihrer Intensität um den Faktor 19. Der Abstand des Silberions von den C-Atomen des Benzolkernes beträgt im π -Komplexsalz im Durchschnitt 2,55 Å (siehe weiter unten). Für diesen Abstand läßt sich auf Grund der oben gegebenen Kurven (Abb. 2) eine relative Erhöhung der Schwingungsintensität um den Faktor 80 für 404 cm⁻¹ annehmen, gegenüber dem Faktor 19, welchen wir festgestellt haben. Der Unterschied mag davon herrühren, daß das in Abb. 2 eingesetzte elektrische Feld an der Oberfläche bei dem angegebenen Abstand wesentlich höher sein wird als im Innern des π -Komplexgitters.

Ein weiterer Hinweis auf die Deformierung des Benzolkernes im π -Komplex ist die Aufspaltung der doppelt entarteten ω -Schwingung bei 1479 cm⁻¹. Im π -Komplex erscheinen zwei Banden bei 1466 cm⁻¹ und 1445 cm⁻¹, welche gegenüber der ursprünglichen Frequenz um 13 bzw. 34 Wellenzahlen nach kleineren Frequenzen verschoben sind. Außerdem ist die Intensität dieser Banden um den Faktor 2,7 bzw. 1,8 gegenüber der Intensität der entsprechenden Bande erhöht.

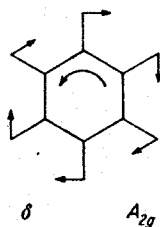
Ein unmittelbarer Beweis für die gestörte Sym-

metrie des Benzolmoleküls liefern die röntgenographischen Untersuchungen des Benzol-Silberperchlorat-Komplexes durch Smith und Rundle⁶⁾. Das Gitter des π -Komplexes besteht aus einer Bz-Ag⁺-Bz-Ag⁺-Bz-Kette und Perchlorationen. Die Stellungen der Silberionen im Gitter sind unsymmetrisch. Die kleinsten Ag-C-Abstände betragen 2,5 Å und 2,63 Å. Der Benzolkern ist deformiert, denn es sind zwei C-C-Abstände, 1,35 Å und 1,45 Å, gegenüber dem einheitlichen Abstand 1,39 Å im normalen Benzolmolekül, festzustellen. Statt des normalen Bindungswinkels von 120° sind zwei Winkel, 122,3° und 115,7°, zu erkennen.

Die Deformation des Benzolmoleküls läßt vor allem die Aktivierung der A_{2g} -Schwingung bei 1340 cm⁻¹, welche in einer inneren Torsionsschwingung des Benzolskelettes gegenüber den H-Atomen besteht (Abb. 4), verständlich erscheinen. Es läßt sich zur Zeit nicht entscheiden, ob die beobachtete Bande bei 1340 cm⁻¹ nicht etwa einer Aktivierung der ebenfalls total-inaktiven B_{2u} -Schwingung bei 1310 cm⁻¹ zuzuschreiben ist.

Andererseits erscheint im π -Komplex nicht die Bande 849 cm⁻¹ (γ -CH, E_g^-), welche im Benzolspektrum eine mäßige Intensität besitzt ($e = 32$). Es ist interessant festzustellen, daß auch die Bande 1527 cm⁻¹ welche

⁶⁾ H. G. Smith und R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 80, 5057 (1958).


 $1340 \text{ cm}^{-1} \nu\text{-iz}$

[E 1905.4]

Abb. 4

Die totalinaktive Torsionsschwingung des Benzols bei $6,46 \mu$

wahrscheinlich eine Kombination der Bande 670 cm^{-1} und der letztgenannten 850 cm^{-1} ist, ebenfalls eine starke Einbuße ihrer Intensität ($1/3$) durch die π -Komplexbildung erleidet. Daß der Durchbruch der Auswahlregeln bei der π -Komplexbildung ein anderer ist als der oft beim Übergang zum flüssigen Zustand beobachtete, zeigt das Ausbleiben der Kombinationsbande 1395 cm^{-1} , welche im flüssigen Zustand erscheint, jedoch nicht im π -Komplex. Diese Bande kann als Kombination der beiden total inaktiven Schwingungen 1008 cm^{-1} ($\omega\text{-C-C}$, B_{1u}) und 404 cm^{-1} (G , E_u^+) angesehen werden. Das gleiche gilt für die Bande 774 cm^{-1} (Kombination von 1178 cm^{-1} minus 404 cm^{-1}), welche nur im flüssigen Benzolspektrum, jedoch nicht im π -Komplex erscheint (Abb. 5).

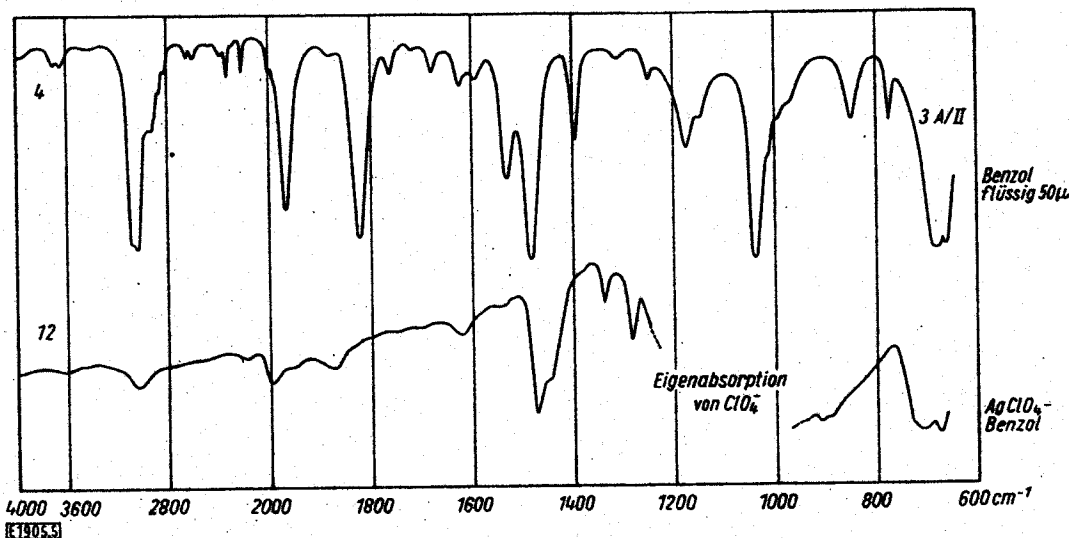


Abb. 5

Vergleich des IR-Spektrums des AgClO_4 -Benzol-Komplexes mit dem Spektrum des flüssigen Benzols

Die Untersuchung wurde auf Substanzen ausgedehnt, deren Auswahl die Donator- bzw. Acceptor-eigenschaften der Substituenten bestimmten. Es wurden Benzolderivate gewählt, deren Substituenten stark positive bzw. negative Hammett'sche σ -Konstanten besitzen. Es gelangten zur Messung: Anilin, Phenol⁷⁾, Benzoe-

⁷⁾ Die IR-Spektren von Phenol, α -Naphthylamin und Azobenzol wurden in dankenswerter Weise von cand. rer. nat. I. Zeh aufgenommen.

säure, o-, m-, p-Phenylendiamin, o-, m-, p-Dinitrobenzol, o-, m-, p-Nitranilin, Diphenylamin, Triphenylamin und Azobenzol. Bezüglich der Meßtechnik und der Präparierung der dünnen, ausgebreiteten Schichten sei auf die eingangs zitierte 1. und 2. Mitteilung verwiesen. Als Unterlagen wurden die Salze KBr, AgJ, AgCl, NaCl und TiCl₄, welche kubisch kristallisieren, in sehr feiner Verteilung (spezifische Oberfläche bis zu $10 \text{ m}^2/\text{gr}$) benutzt.

Die Meßergebnisse sind in zwei Tabellen zusammengestellt. Tab. 2 enthält in der 1. Spalte die Frequenzen des IR-Spektrums der jeweiligen Substanz im festen Zustand. In der 2. Spalte sind die Frequenzänderungen durch die Ausbreitung auf das Ionengitter, in der 3. Spalte das Intensitätsverhältnis der Banden der ausgebreiteten Schicht zu den der festen Körper verzeichnet. Dazu werden die Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} der festen Substanz mit dem Extinktionskoeffizienten der ausgebreiteten Schichten bei möglichst niedriger Belegung ($n < 1$) verglichen. Die letzte Spalte der Tab. 2 enthält die Schwingungsart und Klasse der betrachteten Banden.

Die weiteren Beobachtungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Sie betreffen das Auftreten neuer Banden, deren Lage mit ramanaktiven, jedoch unter normalen Bedingungen im Infraroten inaktiven Frequenzen, nahe übereinstimmen⁸⁾. Auch Kombinationsbanden, welche normalerweise sehr schwach sind und der Beobachtung entgehen, können durch die Ionengitteroberfläche verstärkt werden. Sie sind ebenfalls in Tab. 2 aufgeführt.

Man entnimmt aus dieser Zusammenstellung, daß die neuen Banden nicht bei sämtlichen Ionengittern auftreten, sondern durch die Wirkung von bestimmten Salzoberflächen hervorgerufen werden. Dies zeigt, daß die induzierte Asymmetrie von Ionenart und Gitter

⁸⁾ Vgl. E. U. Condon, Physic. Rev. 41, 759 (1932); N. Sheppard und D. Yates, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 238, 69 (1956); G. Karagounis und O. Peter, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 827 (1957).

Tabelle 2

Frequenz (cm ⁻¹)	a		b		c		d		e		Zuordnung
	KBr		AgJ		NaCl		AgCl		TiCl		
	d = 6,59		d = 6,47		d = 5,63		d = 5,54		d = 3,83		
	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	
Anilin											
3435	0,0	2,0	0,0	0,4	+ 25	3,0	+ 10	1,0	0,0	2,0	B ₁ , ν -NH (asym.)
3380	0,0	2,0	- 15	0,30	- 15	2,0	0,0	0,75	0,0	2,0	A ₁ , ν -NH (sym.)
1623	0,0	1,4	0,0	0,80	0,0	1,4	0,0	1,0	0,0	2,3	NH Def.
1608	0,0	1,3	- 5	1,0	0,0	1,5	0,0	1,0	0,0	2,2	B ₁ , ω -CC
1501	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,3	0,0	1,0	0,0	2,2	A ₁ , ω -CC
1470	0,0	2,0	0,0	1,6	0,0	2,0	0,0	1,0	0,0	2,2	B ₁ , ω -CC
1277	0,0	2,0	- 5	0,30	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	2,0	A ₁ , ω -CN
997	0,0	1,7	0,0	0,30	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	A ₁ , ω -CC
881	0,0	2,0	- 7	0,50	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,5	
752	0,0	1,2	0,0	0,7	0,0	1,0	- 2	1,2	0,0	0,9	B ₂ , γ -CH
672	0,0	1,3	0,0	0,9	0	1,3	- 2	1,3	- 1	1,1	B ₂ , γ -CH
Phenol											
3250	-	-	+ 80	0,60	+ 83	1,05	+ 80	0,65	+ 83	0,6	ν -OH
1600	-	-	- 5	1,3	- 5	1,35	- 3	1,2	- 5	1,3	B ₁ , ω
1504	-	-	- 5	1,2	- 7	1,4	- 5	1,1	- 5	1,1	A ₁ , ω
1376	-	-	- 14	0,55	- 15	0,7	- 6	0,83	- 6	0,73	B ₁ , δ -CH
1235	-	-	- 10	0,95	- 10	1,25	- 7	0,93	- 6	1,0	
1073	-	-	- 2	0,7	- 3	0,65	0,0	0,6	0,0	1,2	
826	-	-	- 4	0,55	- 3	0,65	0,0	0,73	0,0	0,68	A ₁ , ω -CC
690	-	-	0,0	0,68	+ 8	0,80	0,0	0,68	0,0	0,63	B ₂ , γ -CH
616	-	-	0,0	0,32	-	-	0,0	1,0	0,0	1,0	B ₁ , δ -CH
535	-	-	0,0	0,24	-	-	0,0	0,33	0,0	0,48	A ₁ , ω
502	-	-	0,0	0,75	-	-	0,0	0,5	0,0	1,00	B ₂ , γ -CH
455	-	-	0,0	0,40	-	-	0,0	1,9	0,0	2,5	B ₂ , Γ -CC

Frequenz (cm ⁻¹)	b		c		d		e		Zuordnung
	AgJ		NaCl		AgCl		TiCl		
	d = 6,47		d = 5,63		d = 5,54		d = 3,83		
	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	e_b/e_f	

o-Phenyldiamin

3365	0,0	0,53	+ 19	0,66	0,0	0,50	-	-	ν -NH asym.
3278	0,0	0,94	0,0	0,78	0,0	0,75	-	-	ν -NH sym.
3175	0,0	0,83	0,0	0,82	0,0	7,2	-	-	ν -CH
1631	+ 5	0,78	- 5	1,00	+ 3,0	0,74	0,0	0,74	δ -NH
1595	- 3	1,60	- 5	1,40	- 5	1,00	- 5	1,32	
1250	- 2	1,00	- 8	2,4	0,0	0,71	0,0	1,00	
1205	+ 19	0,6	-	-	0,0	0,20	0,0	0,20	
1156	0,0	0,64	- 5	1,15	0,0	0,63	0,0	0,63	
1056	0,0	0,5	0,0	1,4	0,0	0,7	0,0	1,0	
746	0,0	1,0	0,0	0,5	0,0	1,0	0,0	1,1	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Frequenz (cm ⁻¹)	b		c		d		e		Zuordnung		
	AgJ		NaCl		AgCl		TiCl				
	d = 6,47		d = 5,63		d = 5,54		d = 3,83				
	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f			
m-Phenylendiamin											
3390	+ 23	0,67	0,0	1,20	+ 23	0,50	0,0	0,25	ν -NH (asym.)		
3333	+ 12	0,55	0,0	1,40	+ 22	0,50	0,0	0,30	ν -NH (sym.)		
3225	0,0	0,54	0,0	1,25	0,0	0,55	0,0	0,30	ν -CH		
1610	- 2	1,4	-	-	- 7	0,96	-	-	δ -NH		
1330	- 6	1,40	- 9,0	2,35	- 7	1,4	- 11	1,5			
966	0,0	0,45	0,0	1,55	0,0	0,45	0,0	1,0			
780	- 5	0,62	- 6	0,73	- 2	0,45	0,0	0,84			
687	0,0	0,9	0,0	0,75	0,0	0,6	0,0	1,0			
599	0,0	1,7	-	-	0,0	1,0	+ 14	1,6			
p-Phenylendiamin											
3415	0,0	0,16	- 25	1,1	0,0	0,5	0,0	0,54	ν -NH (asym.)		
3345	- 12	1,75	- 35	1,2	- 33	1,2	0,0	0,65	ν -NH (sym.)		
3225	+ 45	1,3	- 20	1,35	- 20	1,2	0,0	0,63	ν -CH		
1640	- 85	1,40	0,0	0,80	- 25	1,1	- 14	0,65	δ -NH		
1522	- 16	2,65	- 7	1,20	- 21	1,55	- 14	1,25			
1314	- 5	1,5	- 5	1,35	- 15	2,65	- 7	0,91			
1267	- 25	0,95	0,0	1,0	- 25	0,25	- 6	0,82			
1015	0,0	10,0	+ 4	1,9	+ 4	1,0	+ 4	0,5			
932	- 31	27,5	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0			
733	+ 14	7,0	- 35	2,5	+ 20	0,2	- 16	3,0			
520	+ 5	0,90	-	-	- 12	1,1	- 7	2,4			
o-Nitranilin											
Frequenz (cm ⁻¹)	a		b		c		d		e		Zuordnung
	KBr		AgJ		NaCl		AgCl		TiCl		
	d = 6,59		d = 6,47		d = 5,63		d = 5,54		d = 3,83		
	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ϵ_b/ϵ_f	
3484	- 24	1,65	0,0	1,05	- 24	2,6	0,0	0,9	0,0	1,35	ν -NH (asym.)
3367	- 44	1,10	0,0	0,72	- 34	1,9	0,0	0,78	- 12	1,05	ν -NH (sym.)
3175	+ 30	0,85	0,0	0,5	- 10	1,5	0,0	0,5	0,0	0,25	ν -CH
1626	-	-	0,0	1,8	-	-	0,0	0,93	-	-	δ -NH
1506	+ 2	0,78	0,0	1,15	- 2	1,10	+ 5	0,7	+ 5	1,02	ν -NO ₂ (asym.)
1348	- 4	0,85	0,0	1,25	- 2	1,3	- 2	0,75	- 2	1,3	ν -NO ₂ (sym.)
1250	- 11	1,02	- 3	1,4	- 11	1,55	- 8	1,02	- 8	1,5	
1160	0,0	0,29	0,0	0,34	0,0	0,70	0,0	0,21	0,0	0,21	
1005	+ 10	0,32	+ 12	0,22	+ 10	0,25	+ 12	0,25	+ 12	0,25	
952	+ 6	0,20	+ 8	0,18	+ 4	0,15	+ 8	0,3	+ 8	0,15	
871	+ 2	0,25	+ 2	0,23	0,0	0,24	+ 1	0,2	+ 2	0,2	
849	- 1	0,16	0,0	0,24	- 2	0,12	- 2	0,24	- 2	0,24	
781	- 2	0,25	- 2	0,21	- 2	0,38	- 2	0,32	- 2	0,5	
746	- 4	0,7	- 4	0,62	- 4	1,2	- 4	0,45	- 4	1,06	
696	+ 1	0,26	+ 1	0,30	0,0	0,4	+ 2	0,4	+ 2	0,35	
664	- 2	0,33	0,0	0,44	- 1	0,37	- 1	0,5	- 1	0,5	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Frequenz (cm^{-1})	a		b		c		d		e		Zuordnung
	KBr		AgJ		NaCl		AgCl		TiCl		
	$d = 6,59$		$d = 6,47$		$d = 5,63$		$d = 5,54$		$d = 3,83$		
	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	e_b/e_f	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	e_b/e_f	
m-Nitranilin											
3436	0,0	0,9	0,0	0,46	0,0	1,0	0,0	0,54	0,0	0,32	ν -NH (asym.)
3333	-22	1,2	-23	1,10	0,0	1,2	0,0	0,64	0,0	0,57	ν -NH (sym.)
1522	-7	2,75	-9	5,7	-9	2,4	0,0	1,4	0,0	2,5	ν -NO ₂ (asym.)
1481	-4	1,25	+1	0,75	+5	1,5	+5	0,48	+5	0,55	
1346	+4	1,35	+7	1,9	+5	1,1	+2	1,02	+2	1,2	ν -NO ₂ (sym.)
1068	-2	0,65	-4	0,3	-2	0,55	0,0	0,3	0,0	0,3	
930	0,0	0,45	+2	0,33	0,0	0,73	0,0	0,45	0,0	0,35	
469	-	-	0,0	0,12	-	-	0,0	0,14	0,0	0,14	
427	-	-	0,0	0,22	-	-	0,0	0,22	0,0	0,22	
p-Nitranilin											
3496	0,0	1,8	-36	1,1	0,0	1,6	0,0	1,9	0,0	1,1	ν -NH (asym.)
3378	0,0	5,5	-23	3,5	0,0	4,2	0,0	7,0	0,0	3,8	ν -NH (sym.)
3235	0,0	3,4	-20	1,32	-10	2,5	-10	3,1	0,0	1,5	ν -CH
3125	0,0	1,8	0,0	0,11	0,0	1,4	0,0	0,55	0,0	0,22	ν -CH
1642	-11	4,8	0,0	1,42	-11	3,6	-13	3,2	-11	2,9	δ -NH
1605	-5	3,1	-8	2,3	-8	2,65	-2	3,3	-8	2,3	
1481	-8	3,5	-2	2,0	0,0	2,3	0,0	2,9	0,0	1,7	ν -NO ₂ (asym.)
1330	-4	3,6	-4	2,9	-4	2,6	0,0	3,6	-4	2,5	ν -NO ₂ (sym.)
1314	-14	6,6	-14	5,4	-14	5,6	-17	7,8	-17	5,8	
1183	0,0	3,9	-1	2,2	-2	3,0	0,0	3,3	0,0	2,4	
1136	-2	0,59	-2	0,73	-2	0,77	0,0	0,59	-2	0,59	
1119	-4	3,7	-8	2,6	-7	3,0	0,0	3,7	-3	2,8	
1058	-	-	0,0	0,10	-	-	-	-	-	0,31	
967	0,0	1,1	0,0	0,55	0,0	0,72	0,0	0,55	0,0	0,67	
808	-8	0,9	-8	0,45	-5	0,6	-5	0,7	-5	0,55	
754	0,0	2,0	0,0	1,3	0,0	1,35	0,0	1,3	0,0	1,5	

Dimensionen des angewandten Salzes abhängt. Die gleiche Erfahrung macht man bezüglich der Intensitätsänderungen der Infrarotbanden. Es ist vor allem das Silberion mit seinen unvollständigen Elektronenschalen, welches spezielle Polarisationswirkungen hervorruft, die am größten sind, wenn die Dimensionen des adsorbierten Moleküls mit der Ionengitterkonstante übereinstimmen (siehe weiter unten).
Im folgenden sollen aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten nur einige der wichtig erscheinenden Ergebnisse diskutiert werden. Über IR-Spektren adsorbierter Moleküle siehe die Zusammenfassung von Eischens⁹⁾.

2. Anilin

Das auf Jodsilber ausgebreitete Anilin zeigt eine deutliche Abnahme der Bandenintensität derjenigen Schwin-

gungen, an welchen das Stickstoffatom beteiligt ist. Das sind die symmetrische und asymmetrische ν -NH-Schwingung bei 3380 cm^{-1} und 3435 cm^{-1} , die NH-Deformationsschwingung bei 1623 cm^{-1} und die C-N-Schwingung bei 1277 cm^{-1} .

Diese Intensitätsabnahme läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Adsorption des Anilinmoleküls am Ag⁺-Ion an dem Stickstoffatom erfolgt, wobei der Phenylkern mehr oder minder senkrecht zur Oberfläche des Ionengitters steht und daß ein Elektronensog vom Stickstoff zu den unbesetzten *f*-Schalen des Silberions (Ionenradius = 1,13 Å) erfolgt. Diese Elektronenverschiebung hat eine Abnahme des Schwingungsmomentes an der OH-Bindung und damit der Intensität zur Folge. Die in der Feldrichtung liegende ω -Schwingung bei 1470 cm^{-1} erfährt, als einzige Bande, eine Erhöhung der Intensität um 60%, während die senkrecht zur Feldrichtung erfolgenden γ -CH-Schwingungen bei 752 cm^{-1} und 672 cm^{-1} an Intensität verlieren.

Die AgJ-Unterlage ruft das Auftreten von einigen Frequenzen hervor, welche im Spektrum des flüssigen

⁹⁾ R. P. Eischens und W. A. Pliskin, *Advances in Chemistry Series* Vol. X (1958). Ebenfalls S. A. Francis und A. H. Ewald, *J. opt. Soc. America* 49, 131 (1959).

Tabelle 3

Vergleich der Wellenzahlen der durch die Ionengitteroberflächen hervorgerufenen IR-Banden mit den Wellenzahlen der Ramanlinien der gespreiteten Substanzen

Substanz	Ionengitter					Raman- frequenzen mit Intensitäts- schätzung	Substanz	Ionengitter					Raman- frequenzen mit Intensitäts- schätzung				
	KBr	AgJ	NaCl	AgCl	TlCl			KBr	AgJ	NaCl	AgCl	TlCl					
o-Phenylendiamin	cm ⁻¹	—	568	—	567	—	m-Dinitrobenzol	cm ⁻¹	—	1038	—	1036	—	1005 (4)			
	e _{max}	—	20	—	20	—		e _{max}	—	240	—	430	—		840 (3)		
	cm ⁻¹	—	—	—	586	571		cm ⁻¹	—	866	—	—	—				
	e _{max}	—	—	—	35	13		e _{max}	—	150	—	—	—				
	cm ⁻¹	—	833	833	816	818		cm ⁻¹	—	508	—	—	—				
	e _{max}	—	70	75	50	75		e _{max}	—	22	—	—	—				
	cm ⁻¹	—	1033	1030	1033	1033		p-Dinitrobenzol	cm ⁻¹	—	1597	—	—		—	1585 (1)	
	e _{max}	—	25	70	35	50			e _{max}	—	200	—	—		—		
	cm ⁻¹	—	—	1117	1117	1117			cm ⁻¹	—	1112	1111	1111		1111		1106 (1)
	e _{max}	—	—	30	35	28			e _{max}	—	260	110	200		160		
cm ⁻¹	—	—	—	—	—	cm ⁻¹	—		985	957	971	978	906 (0)				
e _{max}	—	—	—	—	—	e _{max}	—	30	10	14	10						
cm ⁻¹	—	—	—	—	—	e _{max}	—	507	—	505	506						
m-Phenylendiamin	cm ⁻¹	—	714	714	722	722	757 (5)	cm ⁻¹	—	60	—	45	48				
e _{max}	—	100	70	45	180	—	—	cm ⁻¹	—	445	—	445	444				
p-Phenylendiamin	cm ⁻¹	—	1389	—	1410	—	1348 (0)	cm ⁻¹	—	40	—	22	32				
	e _{max}	—	30	—	100	—	—	Anilin	cm ⁻¹	—	1686	—	—	—	1656 (1/2) oder 1703 (1/2)		
	cm ⁻¹	—	1217	1199	1199	—	e _{max}		—	80	—	—	—				
	e _{max}	—	100	100	200	—	cm ⁻¹		—	1258	—	—	—	1277 A ₂			
	cm ⁻¹	—	—	1176	1179	—	e _{max}		—	70	—	—	—				
	e _{max}	—	—	75	160	—	cm ⁻¹		—	797	—	—	—	807 A ₂			
	cm ⁻¹	—	—	—	1156	—	e _{max}	—	90	—	—	—					
	e _{max}	—	—	—	100	—	cm ⁻¹	—	419*	—	—	—	415 A ₂				
	cm ⁻¹	—	901	—	—	—	e _{max}	—	15	—	—	—					
	e _{max}	—	550	—	—	—	—	Phenol	cm ⁻¹	—	3472	—	3545	—	3520		
	cm ⁻¹	—	820	800	—	800	e _{max}		—	200	—	130	—				
	e _{max}	—	300	270	—	100	cm ⁻¹		—	1195	1193	—	—	1152			
	cm ⁻¹	—	—	—	625	—	e _{max}		—	230	270	—	—				
e _{max}	—	—	—	65	—	cm ⁻¹	—		—	1018	—	—	1014 (0)				
cm ⁻¹	—	—	—	568	—	e _{max}	—		—	40	—	—					
e _{max}	—	—	—	50	—	cm ⁻¹	—		—	—	980	—	990 (1)				
cm ⁻¹	—	478	—	466	—	e _{max}	—		—	—	17	—					
e _{max}	—	130	—	200	—	cm ⁻¹	—	—	—	961	—						
cm ⁻¹	—	—	—	452	—	e _{max}	—	—	—	17	—	786 (0)					
e _{max}	—	—	—	100	—	cm ⁻¹	—	—	—	779	—						
o-Dinitrobenzol	cm ⁻¹	680	680	680	680	680	685 (0)	e _{max}	—	—	—	45	—				
e _{max}	25	30	20	45	25	—	—	—	—	—	—	—	—				

*) Das Wasser zeigt eine IR-Bande bei 419 cm⁻¹.

Anilins nicht erscheinen und die mit Ramanlinien nahezu zusammenfallen.

Die vier übrigen Ionengitter verursachen eine allgemeine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten der besprochenen Banden. Auch rufen sie keinerlei neue Banden hervor wie das AgJ. Das auf AgJ ausgebreitete Anilin läßt sich mit gewöhnlichen Lösungsmitteln vollständig auswaschen und zeigt in Lösung das normale Anilinspektrum.

Wenn man das Ag⁺-Ion als einen außen am Anilinmolekül angebrachten elektrophilen Substituenten auf faßt, erkennt man die Ähnlichkeit dieses Effektes mit den von verschiedener Seite¹⁰⁾ konstatierten Zusammenhang zwischen Intensität der IR-Banden von Benzol-

derivaten und der Hammett'schen Konstante der eingeführten Substituenten. Der Elektronensog vom Anilinmolekül zum Silberion wird durch unbesetzte Elektronenschalen des Ag⁺-Ions begünstigt.

3. Phenol

Die ν-OH-Bande des Phenols bei 3250 cm⁻¹ erleidet durch die Absorption an der Oberfläche der Ionengitter eine Verschiebung ihrer Lage bis zu 83 Wellenzahlen nach höheren Frequenzen. Gleichzeitig sinkt der Absorptionskoeffizient dieser Bande auf etwa die Hälfte des Wertes den sie im festen Zustand besitzt. Die Lageverschiebung ist auf eine Aufhebung der H-Brückenbildung, welche im Gitter des festen Phenols sicherlich vorkommt¹¹⁾ durch die Spreitung auf der Oberfläche des Ionengitters zurückzuführen. Durch die Annahme, daß die Absorption des Phenolmoleküls am Ag⁺-Ion am Sauerstoff-

¹⁰⁾ H. W. Thompson, R. W. Needham und D. Jameson, *Spektrochim. Acta* [London] 9, 208 (1957); S. Califano und R. Moccia, *Gazetta* 86, 1014 (1956); 87, 58 (1957). E. D. Schmidt, B. Starck und J. Bellanato, Vortrag anläßlich der europäischen Spectr.-Tagung in Freiburg i. Br. (1957).

¹¹⁾ R. Mecke, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 161 (1950).

om erfolgt, läßt sich die Abnahme der Intensität der OH-Schwingung infolge des einsetzenden Elektronenabzuges vom Sauerstoff zum Silberion, und der damit verbundenen Abnahme der schwingenden Ladung, erklären. Auch die übrigen Banden, vor allem die γ -Banden bei den kleineren Frequenzen, erleiden eine Einbuße ihrer Intensität. Sie kann mit einer Lagerung des Phenylkerns in mehr oder minder senkrechter Stellung zur Oberfläche des Ionengitters in Einklang gebracht werden. Man muß sich jedoch vor Augen halten, daß die benutzten, feinverteilten Pulver keine einheitlichen Netzflächen aufweisen und somit mit verschiedenen Lagerungen der adsorbierten Moleküle, wenn der Bedeckungsgrad unter einer monomolekularen Schicht liegt, zu rechnen ist. Es ist auffallend, daß die γ -Bande bei 455 cm^{-1} eine Intensitätsverstärkung an den AgCl- und TlCl-Oberflächen erfährt, während ihre Intensität an der AgJ-Oberfläche auf mehr als die Hälfte absinkt.

In Tab. 3 sind die Wellenzahlen der Banden angeführt, welche durch die induzierte Asymmetrie der Salzunterlage neu auftreten. Sie stimmen mit Ramanfrequenzen gut überein, wobei die Intensität um so größer ist, je intensiver die Ramanlinien sind.

4. *o*-, *m*-, *p*-Phenylendiamin

Die Phenylendiamine sind Verbindungen, welche von allen bisher untersuchten Substanzen die größten Veränderungen ihrer IR-Spektren aufweisen, wenn sie auf heteropolare Gitter ausgebreitet werden. Die NH-Schwingungen der drei Isomeren erfahren Veränderungen in dem Sinne, daß meistens die asymmetrische NH-Schwingung wesentlich stärker an Intensität abnimmt, als die symmetrische. Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß das Spektrum des *p*-Isomeren sich durch die Ausbreitung auf AgJ-Oberflächen am meisten verändert. In Abb. 6 sind die Infrarotspektren des *p*-Phenylendiamins auf AgJ, NaCl, AgCl und TlCl, aufgenommen in monomolekularer Schicht, wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß die Natur des heteropolaren Gitters den größten Einfluß auf das Aussehen des Spektrums hat. Vergleicht man die innermolekularen Abstände der beiden funktionellen Gruppen NH_2 im *p*-Phenylendiamin ($6,10\text{ \AA}$) mit der Gitterkonstante AgJ ($6,47\text{ \AA}$), so findet man nahezu Übereinstimmung. Sie legt den Gedanken nahe, daß es beim System *p*-Phenylendiamin-AgJ zur Bildung eines Chelates an der Gitteroberfläche nach Formel (I) kommt, um so mehr als es nicht möglich ist, durch Extraktion mit gewöhn-

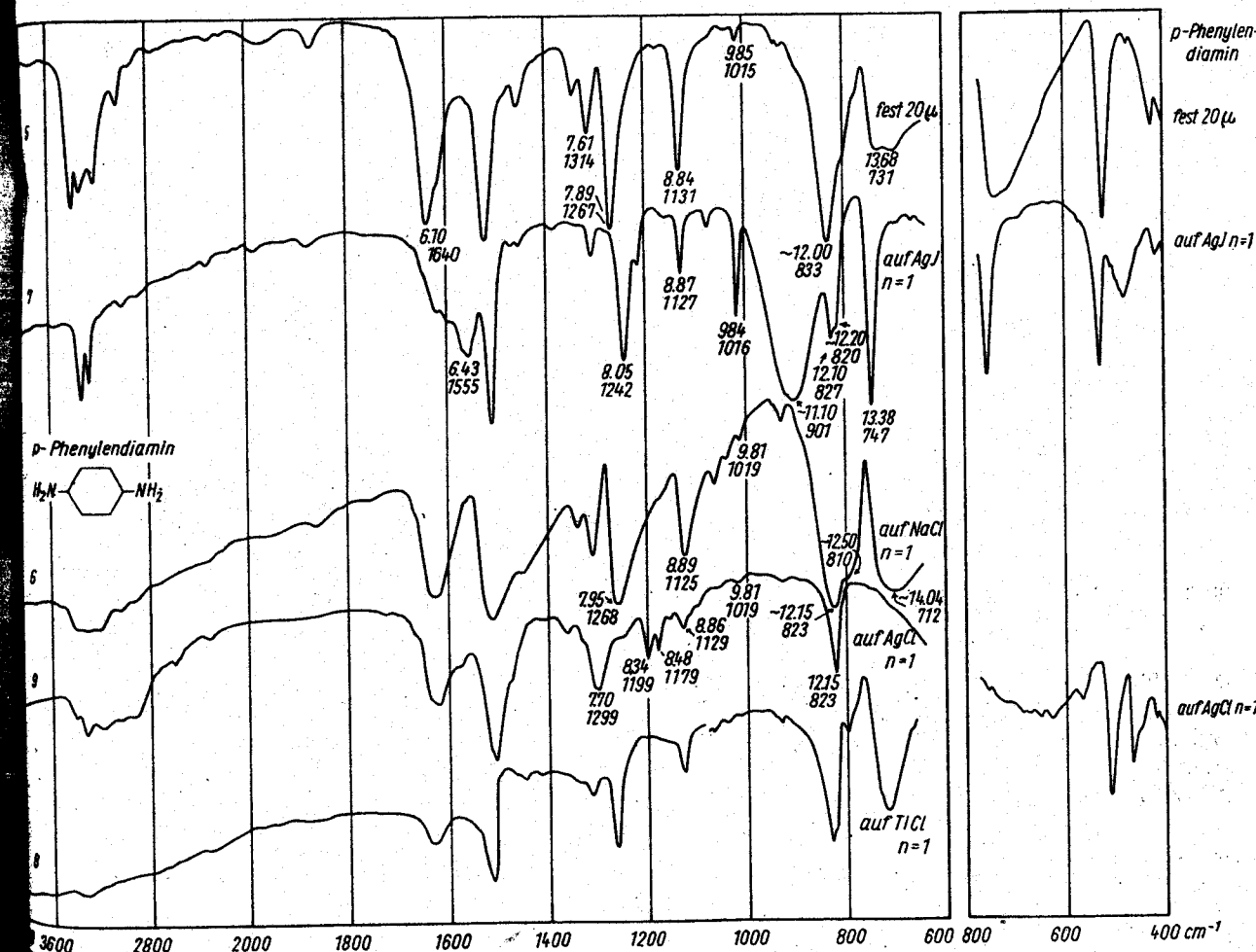
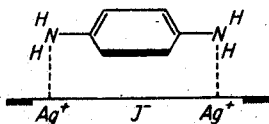


Abb. 6

IR-Spektren des *p*-Phenylendiamins in monomolekularer Belegung auf AgJ, NaCl, AgCl, TlCl



Formel I

lichen Lösungsmitteln das AgJ vom p-Phenyldiamin vollständig zu befreien, wie es mit den übrigen ausgetriebenen Substanzen der Fall ist. Es ist sehr auffallend, daß zwei so ähnliche Substanzen wie AgJ und AgCl nur durch die Verschiedenheit ihrer Gitterkonstanten eine unterschiedliche Wirkung auf das IR-Spektrum des p-Phenyldiamins ausüben. Der graduelle Übergang des normalen Spektrums zu dem der Monoschichten ist aus Abb. 7 zu ersehen.

In Tab. 3 sind die neuauftretenden Banden auf-

metriezentrum, und es muß daher für das Auftreten von Banden das Alternativverbot gelten. Demnach sind 24 infrarotinactive Schwingungen zu erwarten: Aus der Klasse A_g , welche in der Benzolebene erfolgt drei total inaktive γ -CH-Schwingungen der Klasse A_g , sieben der Klasse B_{1g} , welche in der Ebene schwingen, vier γ -Schwingungen der Klasse B_{2g} und zwei ebenfalls γ -Schwingungen der Klasse B_{3g} . Insgesamt sind demgegenüber zehn neue Banden durch asymmetrische Induktion beobachtet worden, welche je nach dem Ionengitter als Unterlage an etwas verschiedenen Frequenzen auftreten (vgl. Tab. 3). Ihre Lage und Intensität korrespondieren mit den Ramanlinien, soweit sie bekannt sind, und gleichen werden. Es ist auch hier festzustellen, daß neuen infrarotaktiven Banden um so stärker sind, intensiver sie als Ramanlinien erscheinen.

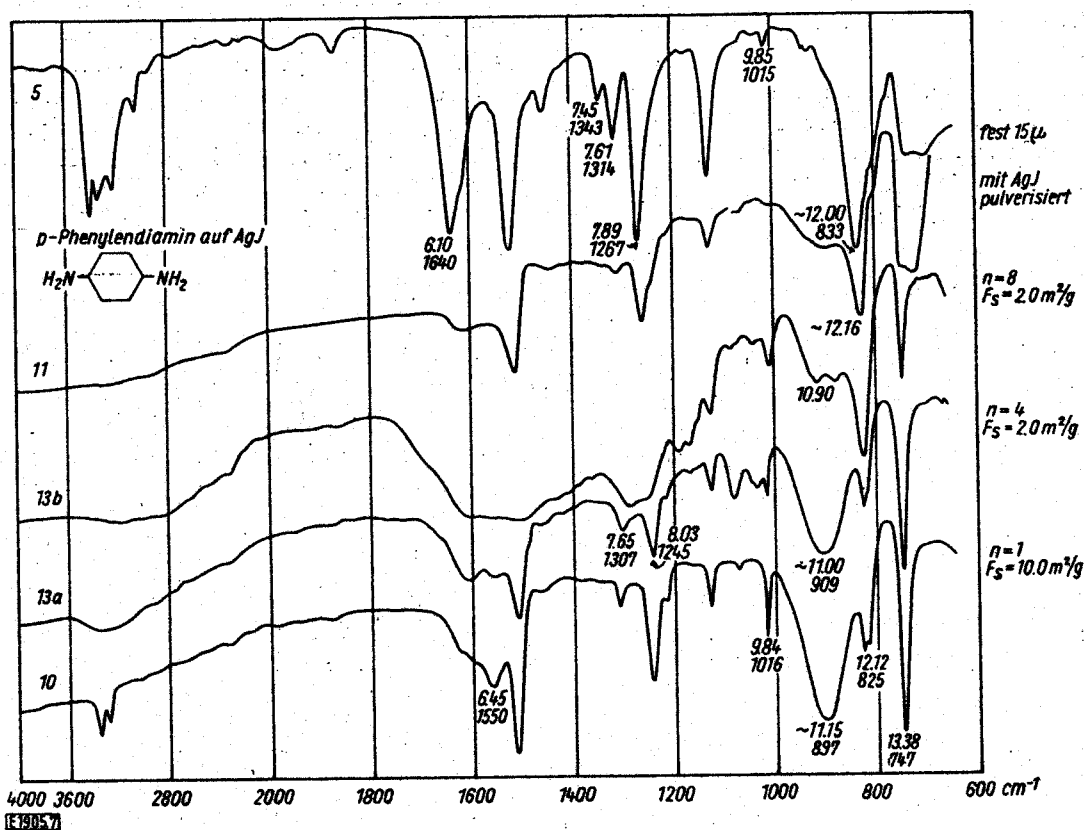


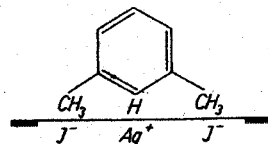
Abb. 7

IR-Spektren des p-Phenyldiamins ausgebreiteter auf AgJ in einfacher, vierfacher und achtfacher Moleküllage ($n = 1$ bis 8)

genommen und mit den Frequenzen der Ramanlinien verglichen, soweit Daten vorliegen. Will man dem o- und m-Phenyldiamin die Symmetriegruppe C_{2v} zuerkennen, so sind beim o-Phenyldiamin sieben γ -Schwingungen der Klasse A_2 , welche infrarotaktiv sind, dagegen beim m-Phenyldiamin fünf solche Schwingungen, zu erwarten. Demgegenüber werden im o-Phenyldiamin durch die asymmetrische Induktion der Unterlage vier neue Frequenzen hervorgerufen, während beim m-Phenyldiamin nur eine einzige beobachtet wird. Dem p-Phenyldiamin kommt sehr wahrscheinlich die Symmetriegruppe D_{2h} zu. Es besitzt ein Sym-

5. m-Xylol

Das m-Xylol ist bisher nur auf AgJ ausgebreitet gemessen worden. Die festgestellten Veränderungen der Lage der Absorptionsbanden bzw. deren Intensitäten



Formel II

lassen sich am besten durch die Annahme einer Adsorption des Moleküls an der AgJ-Oberfläche nach der unten skizzierten Orientierung [Formel (II)] deuten. Im m-Xylol erscheinen die CH_3 -Gruppen, wegen ihrer Donatoreigenschaften, gegenüber den o-ständigen C-Atomen positiv geladen. Die Adsorption findet derart statt, daß die positiven CH_3 -Gruppen an den zwei negativen Jodionen haften, während das positive Silberion dem relativ negativ geladenen mittelständigen Wasserstoffatom gegenüber steht. Die Molekülebene des m-Xylols steht senkrecht zur Oberfläche des AgJ-Kristalles. Nimmt man den Abstand des Silberions von dem o-ständigen Wasserstoffatom zu $1,2 \text{ \AA}$ an, so beträgt die Entfernung der beiden CH_3 -C-Achsen voneinander $6,3 \text{ \AA}$, ein Abstand, welcher gut mit dem Abstand der Jodionen ($6,47 \text{ \AA}$) übereinstimmt. Für diese Lagerung des Xylolmoleküls spricht die Verschiebung der ν -CH-Frequenzen bei 2975 cm^{-1} , 2899 cm^{-1} und 2825 cm^{-2} um, der Reihenfolge nach, 37, 25 und 40 Wellenzahlen nach kleineren Frequenzen. Wir haben es hier mit einer Verschiebung zu tun, die der Bildung von Wasserstoffbrücken, etwa bei der OH-Gruppe, analog ist. Die positiven Wasserstoffatome der Methylgruppe werden an die negativen Chlorionen quasi gebunden, wodurch ihre ν -CH-Schwingungsfrequenz wegen der Abnahme der Kraftkonstante erniedrigt wird.

Da bei dieser Verbindung die Belegungsdichte nicht quantitativ bestimmt werden konnte, um den absoluten Wert der Extinktionskoeffizienten zu berechnen, wurden die Intensitätsänderungen auf die Intensität einer bestimmten Bande bezogen. Als solche ist die Bande bei 876 cm^{-1} (ν -CH, B_2) gewählt worden. Es sind somit die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Absorptionsbanden zu der Bande 876 cm^{-1} im flüssigen Zustand und im Zustand der dünnen auf AgJ ausgebreiteten Schichten gegenübergestellt. Dabei ist festgestellt worden, daß die ν -CH- und die ω -Banden an Intensität zunehmen, wogegen die meisten δ -CH-Banden konstant bleiben. Die Zunahme der Γ - und γ -Banden bei 690 cm^{-1} bzw. 769 cm^{-1} ließe sich nur durch eine Erhöhung der Ladungsdichte in der Phenylebene (Zufluß von den J^- -Ionen) erklären.

Außer den Substanzen, welche oben tabellarisch zusammengestellt sind, wurde das Tetramethyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, Triphenylamin, α -Naphthylamin und Azobenzol gemessen. Von der Wiedergabe ihrer Zahlenergebnisse sei hier aus Raumersparnisgründen abgesehen. Die Resultate werden nur kurz gestreift.

Die drei isomeren Dinitrobenzole zeigen ähnliche Veränderungen der IR-Spektren durch die Ionengitterunterlagen. Sie sind verschieden den beim Schmelzen von Dinitrobenzolen beobachteten Effekten. Am auffälligsten ist die Abnahme der an sich schon schwachen ν -CH-Banden. Die symmetrische und asymmetrische NO_2 -Valenzschwingung verhalten sich unterschiedlich, je nach dem verwandten Ionengitter, und das gleiche gilt für die Scherschwingung der NO_2 -Gruppe. Im p-Nitranilin wird die asymmetrische NO_2 -Frequenz bei

1481 cm^{-1} durch sämtliche Ionengitter verstärkt und zwar bis auf das 3,5fache. Auch die symmetrische NO_2 -Frequenz bei 1330 cm^{-1} nimmt um das 3fache zu und die CN-Frequenz bei 1314 cm^{-1} auf das 6fache.

An den Banden der Nitranilinspektren gibt es sehr viele Schultern, die durch die Ausbreitung verschwinden. Auch bei dieser Verbindung stellt man fest, daß, wenn die Grundschiwingung abnimmt (967 cm^{-1}), auch die Oberschiwingung (1930 cm^{-1}) an Intensität verliert. Die NH-Frequenzen der m-Verbindungen sind im Vergleich zu den Frequenzen der o- und p-Isomeren nach niederen Wellenzahlen verschoben. Dies ist wahrscheinlich auf die Aufhebung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zurückzuführen, welche in den m-Verbindungen durch die Bildung eines Sechseringes begünstigt werden.

Das Spektrum des α -Naphthylamins im Zustand der Ausbreitung auf Salzoberflächen zeigt eine allgemeine Verwaschenheit von benachbarten Banden. Doppelte Banden fließen im allgemeinen zu einer breiten Bande zusammen. Andererseits erscheinen durch die Wirkung der AgCl-Oberfläche anstatt der Bande 712 cm^{-1} zwei Banden, bei 709 cm^{-1} und $699,3 \text{ cm}^{-1}$, durch das TiCl bei 719 cm^{-1} und $698,3 \text{ cm}^{-1}$. Da das α -Naphthylamin wahrscheinlich der Symmetriegruppe C, angehört, sind alle Schwingungen infrarotaktiv. Folglich müssen die neuauftretenden Banden ($1274, 740, 728 \text{ cm}^{-1}$) entweder verschobene Banden sein oder schwache Kombinations-töne, die durch die Unterlage verstärkt worden sind.

Das Spektrum des Azobenzols zeigt eine besonders starke Abnahme der ν -CH-Frequenzen durch die Ausbreitung auf Salzoberflächen. Das AgJ verursacht eine starke Abnahme der Bande bei 1300 cm^{-1} , die wahrscheinlich der CN-Streckung entspricht. Bei $566,5 \text{ cm}^{-1}$ und bei $457,7 \text{ cm}^{-1}$ erscheinen neue schwache Banden. Das AgCl verursacht als Unterlage das Erscheinen von Banden bei $475,6 \text{ cm}^{-1}$ und $448,6 \text{ cm}^{-1}$, während durch das NaCl-Gitter im Gebiet von $1131,2$ eine schwache Bande zu vermerken ist. Mißt man das Azobenzol nach der gewöhnlichen Methode in KBr, indem man dafür sorgt, daß keine Ausbreitung der Substanz über die Oberfläche der Körner stattfindet, so bleiben die aufgezählten Effekte aus.

Beim Diphenylamin beobachtet man, ähnlich wie beim Anilin, eine gleichzeitige Abnahme der ν -NH-Frequenz und der CN-Frequenz bei 1351 cm^{-1} . Durch AgJ und TiCl werden neue Banden bei 819 cm^{-1} hervorgerufen. Das AgJ bringt die Bande bei $699,3 \text{ cm}^{-1}$ zu fast vollständigem Verschwinden.

In Abb. 8 ist das IR-Spektrum der Benzoesäure auf NaCl bei den Molekülschichten von $n = 0,5, 1,5$ und $4,0$, sowie das IR-Spektrum der festen Benzoesäure dargestellt. Man entnimmt daraus, neben anderen kleineren Effekten, das allmähliche Verschwinden der Banden bei 666 cm^{-1} , 812 cm^{-1} und 928 cm^{-1} , während bei 928 cm^{-1} eine neue Bande erscheint in dem Maße wie die spezifische Oberfläche des angewandten NaCl-Pulvers zunimmt.

Durch diese Beispiele dürfte zur Genüge gezeigt worden sein, daß es sich bei diesen Veränderungen der

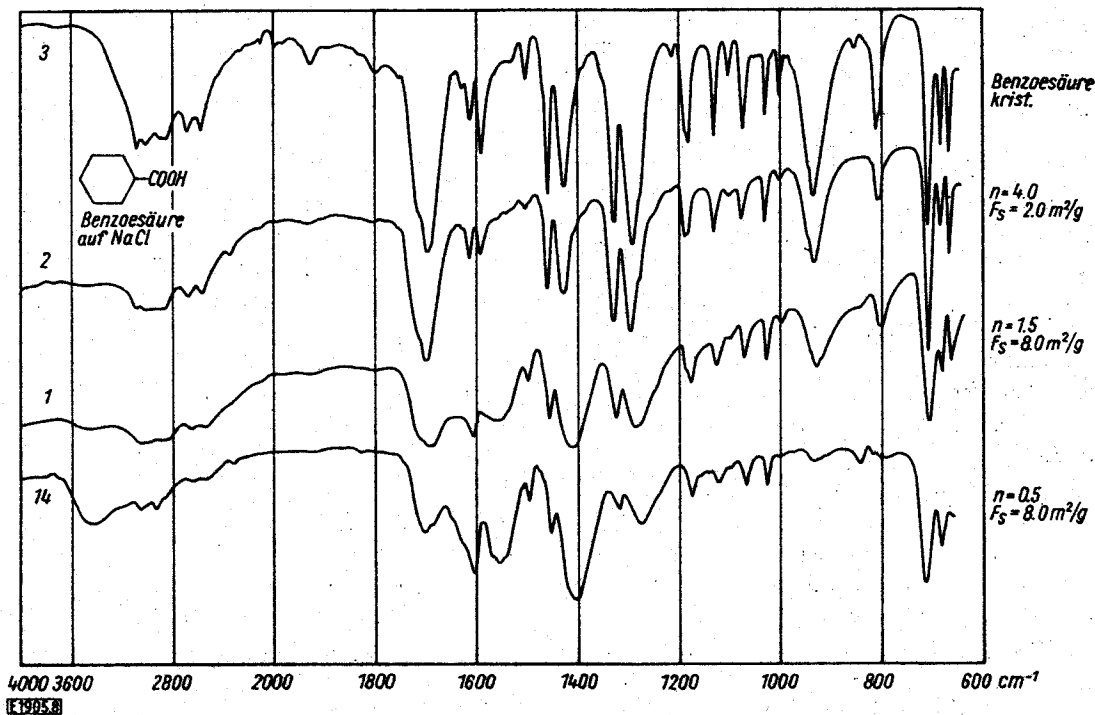


Abb. 8

IR-Spektren der Benzoesäure ausgebreitet auf NaCl-Probe verschiedener spezifischer Oberfläche (Korngröße)

IR-Spektren von Substanzen in dünnen Schichten durch die Wirkung von Ionengittern um eine allgemeine Erscheinung handelt. Die Methode der Ausbreitung der Substanz über die Oberfläche bietet gegenüber der Adsorption aus der Dampfphase den Vorteil einer allgemeinen Anwendbarkeit.

Schlussfolgerungen

Die mitgeteilten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß bei Anlegung eines elektrischen Feldes die Amplituden von bestimmten Schwingungen auf Kosten der Amplituden anderer Schwingungen zunehmen, so daß die Summe der Änderungen der Intensitäten für ein Molekül, welches nach außen elektrisch abgeschlossen ist, d. h. bei welchem keinerlei Aufnahme oder Abgabe von elektrischer Ladung stattfindet, gleich Null ist. Dies soll an dem Beispiel eines dreiatomigen, geradlinigen Moleküls in einem elektrischen Feld gezeigt werden. Dem Molekül kommen insgesamt vier Schwingungen zu, eine symmetrische, eine asymmetrische Valenzschwingung und die doppelt entartete Deformationsschwingung. Je nach der Orientierung des Moleküls im elektrischen Feld haben wir zwei Fälle der Beeinflussung dieser Schwingung zu unterscheiden. Im Falle 1 liegt die Molekülachse in der Richtung des elektrischen Feldes x . Bei dieser Orientierung erfährt die symmetrische Valenzschwingung, die aufgefaßt werden kann als zusammengesetzt aus der Schwingung von zwei Teilchen, die sich mit entgegengesetzter Phase bewegen, Veränderung, sofern das Feld inhomogen ist. Die Amplitude der asymmetrischen Schwingung, bei welcher beide Teil-

chen in der x -Richtung in Phase schwingen, erfährt eine Vergrößerung um das Glied $\frac{e\bar{F}}{m\omega^2}$, wie eingangs erwähnt wurde. Die Amplitude der doppelt entarteten Deformationsschwingungen in der yz -Ebene bleibt unverändert, da sie längs der Äquipotentiallinien verläuft. Gegenüber dem Fall 1 gegen muß man annehmen, daß die schwingende Ladung wegen der Polarisation des Moleküls in der x -Richtung für die in der y - und z -Richtung erfolgenden Schwingungen abgenommen hat und darum auch die Intensität der Schwingung kleiner geworden ist.

Die Intensitätsabnahme der beiden entarteten Schwingungen ist gleich der Zunahme der Intensität der Valenzschwingungen, so daß die Summe der Änderungen gleich Null sein muß.

Im 2. Falle soll die Molekülachse senkrecht zur x -Richtung des elektrischen Feldes stehen. Die Entartung der Deformationsschwingung wird wegen der Ungleichwertigkeit der x - und z -Richtung aufgehoben. Die Schwingung in der x -Richtung erfährt eine Intensitätszunahme, die in der z -Richtung eine Intensitätsabnahme, weil Ladungsanteile nach x verschoben werden. Das gleiche gilt für die nun in der y -Richtung erfolgende Valenzschwingung, so daß die Summe der Änderungen für das ganze Molekül gleich Null sein wird, das ist

$$\sum d e_i = 0. \quad (8)$$

Man sieht unmittelbar die gegenseitige Verknüpfung der Intensitätsänderungen durch ein elektrisches Feld $e_1 x$, wenn man einen räumlichen, geladenen Oszillator betrachtet. Sein isotropes Verhalten wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes in der x -Richtung gestört. Die

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des schwingenden Elektrons ist der x -Richtung erhöht auf Kosten seiner relativen Anwesenheit in den y - und z -Richtungen. Mit der relativen Ladungsdichte ist jedoch die Intensität des Absorptionsvorganges verbunden.

Eine Nachprüfung von Gleichung (8) an Hand des mitgeteilten Zahlenmaterials für die untersuchten Verbindungen zeigt, daß in vielen Fällen die algebraische Summe der durch die Ionengitter verursachten Intensitätsänderungen nahezu Null ist. Eine genaue Prüfung setzt jedoch die Erfassung sämtlicher, beobachtbarer Grund- und Kombinationsschwingungen voraus.

Die in der Gleichung (8) gefaßte Regel ist an die Bedingung geknüpft, daß dem Molekül durch die Adsorption keine Ladungsanteile von außen zufließen oder es an die Unterlage Ladungen abgibt. Es erscheint möglich, aus den auftretenden Abweichungen auf Art und Richtung eines Ladungsübertrittes durch die Grenzfläche zu schließen.

Wir möchten dem Direktor des Institutes, Prof. Dr. R. Mecke, für die eingeräumten Arbeitsmöglichkeiten bestens danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, welche diese Arbeit ermöglicht hat, zu großem Danke verpflichtet.