

mit der Vorstellung, daß Derivate, deren Anregung durch Wasserstoffbrückenbindung zu den einsamen Elektronen am Keto-Sauerstoff erschwert ist oder bei denen der niederste angeregte Elektronenterm durch andere Substituenten durch den durch $n-\pi$ -Anregung erreichten Term erniedrigt ist, keine Faserschädiger

sind, weil sie kein längerlebiges Semichinonradikal bilden.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen, Herrn Professor Dr. G. Scheibe für sein förderndes Interesse.

Über die IR- und Ramanspektren adsorbierter Moleküle

IV. Mitteilung¹⁾

Von G. KARAGOUNIS und R. M. ISSA

Dozentur für Physikalische Chemie der Grenzflächen, Universität Freiburg i. Br., Längenhardtstr. 20

(Eingegangen am 22. März 1962)

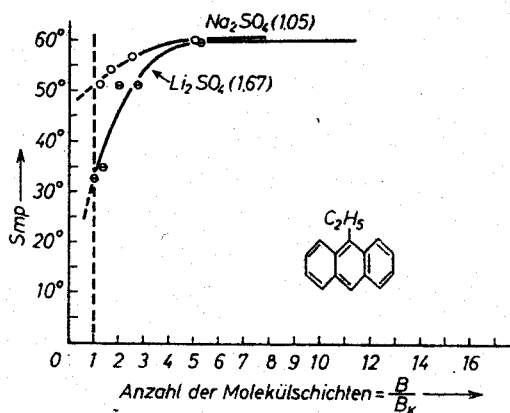
Es wurden sowohl die IR- als auch die Ramanspektren von Verbindungen in adsorbiertem Zustand aufgenommen und mit den Spektren der festen Verbindungen verglichen. Die beobachteten Änderungen der Integralintensitäten der IR-Banden werden auf Grund der orientierten Adsorption der Moleküle an der Gitteroberfläche mit Hilfe eines elektrostatischen Modelles qualitativ abgeleitet. Bei den Ramanspektren ergibt sich die Möglichkeit, auch fluoreszierende Substanzen aufzunehmen, da mit der Adsorption die Fluoreszenz erlischt.

Both infrared and Raman spectra of compounds present in the adsorbed state were recorded and compared with the spectra of the solid compounds. The observed changes in the integral intensities of the infrared frequencies are deduced qualitatively by means of an electrostatic model on the basis of the oriented adsorption of the molecules on the lattice surface. When recording Raman spectra, fluorescent substances can also be photographed, as adsorption causes fluorescence to cease.

Einleitung

Vor einigen Jahren wurde von dem einen von uns gezeigt²⁾, daß der Schmelzpunkt organischer Verbindungen eine starke Erniedrigung erfährt, wenn die Verbindungen im Zustand von in wenigen Moleküllagen über Salzoberflächen gespreiteten Schichten vorliegen. Die Größe der beobachteten Erniedrigungen,

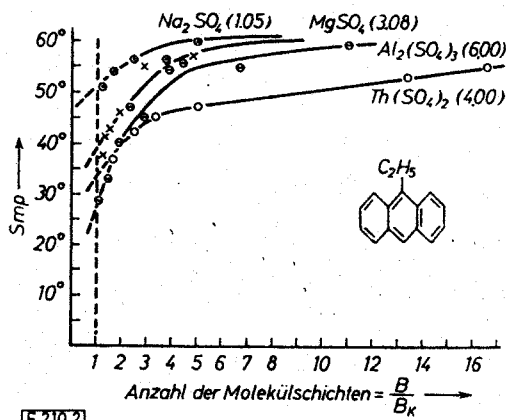
die bis zu 30° betragen können, hängt von der Zahl der aufgetragenen Moleküllagen, von der Art der gespreiteten Verbindung und von der Natur des als Unterlage dienenden heteropolaren Gitters ab. Die Abb. 1 und 2 zeigen, an bisher nicht veröffentlichten Versuchen, den typischen Verlauf des Schmelzpunktes des 9-Äthylanthracens in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten



[E 210.1]

Abb. 1

Schmelzpunkterniedrigung des 9-Äthylanthracens in molekularen Schichten



[E 210.2]

Abb. 2

Schmelzpunkterniedrigung des 9-Äthylanthracens in molekularen Schichten

¹⁾ I. bis III. Mitt. G. Karagounis und O. Peter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 827 und 1094 (1957); 63, 1120 (1959).

²⁾ G. Karagounis, Helv. chim. Acta 37, 805 (1954); vgl. auch J. A. Morrison, L. E. Drain J. S. Dugdale, J. chem. Physics 19, 1063 (1951) und Canad. J. Chem. 30, 890 (1952).

und von der Natur der Salzoberfläche. Die Schmelzpunkterniedrigung ist bei kleinen Belegungen am größten und nimmt mit zunehmender Zahl der Moleküllagen ab. Bei hohen Belegungen ist der Schmelzpunkt der dünnen Schichten gleich dem Schmelzpunkt

der kompakten, kristallinen Substanz. Der Einfluß der Natur der Unterlage kommt bei gegebener Belegung, in der Abhängigkeit der Schmelzpunktniedrigung, von der Ladung der Ionen zum Ausdruck. Die Schmelzpunktniedrigung nimmt mit steigender Wertigkeit bzw. mit zunehmender spezifischer Ladung der Ionen (eingeklammerte Zahlen in Abb. 1 und 2) zu.

Nach der allgemeinen Theorie des Schmelzvorganges von Lennard-Jones³⁾ ist zu erwarten, daß eine monomolekulare Schicht wegen der kleineren Koordination der Bausteine im zweidimensionalen Gitter, im Vergleich zum dreidimensionalen, einen tieferen Schmelzpunkt besitzen muß. Doch läßt sich auf Grund der bisher gemachten Ansätze nichts über den Einfluß der Unterlage voraussagen. Die oben geschilderten Erscheinungen lassen sich in qualitativer Weise durch die polarisierende Wirkung des Ionengitters auf die gespreitete Schichten deuten. Die induzierten Dipole haben eine zur Oberfläche senkrechte Orientierung, wodurch sie sich seitlich abstoßen und damit die den Gitterzusammenhalt bewirkenden Kräfte vermindern⁴⁾.

Um über den Zustand der gespreitete Schichten näheren Aufschluß zu bekommen, wurde in einer Reihe von Arbeiten das IR-Spektrum organischer Verbindungen, gespreitete in dünnen Schichten auf Salzoberflächen, aufgenommen und mit den IR-Spektren der kompakten festen Verbindung verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung⁵⁾, bei welcher als Unterlage AgJ, AgCl, KBr, NaCl und TiCl von großer Oberfläche benutzt wurde, lassen sich wie folgt zusammenfassen. Es sind beim Vergleich der IR-Spektren der gespreitete Substanzen mit den Spektren der festen Substanz festgestellt worden:

1. Verschiebungen der Absorptionsmaxima nach größeren bzw. kleineren Frequenzen, welche maximal bis zu 80 Wellenzahlen betragen können, im Durchschnitt jedoch 15–20 Wellenzahlen nicht übersteigen.
2. Zunahmen bzw. Abnahmen der integralen Absorptionsintensitäten, welche bei gewissen Banden bis auf das Achtfache betragen können. Die Intensitätsabnahmen erreichen in einigen Fällen einen solchen Grad, daß die Banden vollkommen verschwinden.
3. Das Auftreten neuer Banden, im Falle von Molekülen mit einem Symmetriezentrum. Die Maxima der

³⁾ J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 70, 464 (1939).

⁴⁾ Die hier beschriebene Schmelzpunktniedrigung, die bis zu einer Schichtdicke bis zu etwa 50 Å reicht und von der Natur der Unterlage abhängig ist, ist nicht identisch mit der von W. Kuhn [Helv. chim. Acta 39, 1079 (1956)] sowie von I. Pichotka [Z. phys. Chem. 105, 131 (1952)] festgestellten Erniedrigung des Schmelzpunktes eines Kristalles, wenn er in seinem Wachstum behindert ist. Letztere zeigt keinerlei Abhängigkeit von der Unterlage und ist eine direkte Folge der durch die Thomsonsche Gleichung beschriebene Dampfdruckerniedrigung kleiner Kristalle.

⁵⁾ G. Karagounis, und O. Peter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 827 und 1094 (1957), 63, 1120 (1959); J. Bellanato J. molecular Spectroscopy 16, 1344 (1960).

neuen Banden fallen frequenzmäßig nahezu mit den Ramanlinien der Moleküle zusammen. Für das freie, isolierte Molekül sind diese Ramanfrequenzen infrarot-inaktiv.

Auf die prinzipielle Möglichkeit durch Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes im IR-Spektrum Übergänge zu beobachten, die sonst nur als Ramanlinien aktiv sind, ist zum ersten Male von Condon, auf allgemein quantenmechanischer Grundlage, hingewiesen worden⁶⁾. Die hier durch die Wirkung des elektrischen Feldes der Ionengitter beobachteten Frequenzen entsprechen aber, da sie durch die Wirkung eines statischen elektrischen Feldes hervorgerufen sind, Ramanlinien, die mit der Erregerfrequenz Null erzeugt worden wären.

Die erwähnten Effekte und vor allem die unter 3. angeführten hängen in sehr empfindlicher Weise von der Natur des als Unterlage benutzten Ionengitters ab. Es wurde festgestellt, daß die größte Wirkung an Normal-schwingungen derjenigen Molekülgruppen anzutreffen ist, bei welchen die Atomabstände mit den Gitterkonstanten der Unterlagen übereinstimmen.

4. Der polarisierende Einfluß der Unterlage übt eine nivellierende Wirkung auf die Bandenintensitäten aus. Starke Banden verlieren an Intensität, während die Intensität schwacher Banden zunimmt. Die algebraische Summe aller Intensitätsänderungen ist nahezu Null, d. i. $\sum dA_i = 0$. Dieser Befund läßt sich aus der Kuhn-Thomasschen Regel⁷⁾ ableiten, welche besagt, daß die Oszillatorenstärke eines absorbierenden Moleküls, die proportional der Zahl der schwingenden Elektronen gesetzt wird, konstant ist. Wenn die Zahl der Oszillatoren durch die Wirkung des Feldes unverändert bleibt, d. h. wenn kein Ladungsübertritt durch die Grenzfläche erfolgt, muß, im Falle einer Erhöhung der Oszillatorenstärke einer Grundschwingung durch das elektrostatische Feld des Ionengitters, die Oszillatorenstärke einer anderen Schwingung abnehmen, so daß die algebraische Summe aller Intensitätsänderungen gleich Null ist.

Eine exakte experimentelle Nachprüfung dieses Satzes durch Summation der Integralintensitäten aller Normal-schwingungen ist zur Zeit nicht möglich wegen des Auftretens der total-inaktiven Schwingungen, welche optisch (außer in gewissen Fällen als Kombinations-schwingungen) nicht beobachtbar sind. Wir müssen uns daher vorläufig mit der Feststellung der allgemeinen Nivellierung der Banden, sowohl bei IR- als auch bei den Ramanspektren (vgl. weiter unten) durch den Adsorptionsvorgang, als einem deutlichen Hinweis für die Gültigkeit des Sumsensatzes begnügen.

In der vorliegenden Arbeit werden einige neue Fälle von IR-Spektren adsorbierter Moleküle besprochen und die ersten Ergebnisse mitgeteilt, welche bei der Übertragung der beschriebenen Arbeitsmethode auf die Ramanspektren adsorbierter Moleküle gewonnen wurden.

⁶⁾ E. U. Condon, Physic. Rev. 41, 759 (1932).

⁷⁾ Siehe W. Kauzmann, Quantum Chemistry, S. 651 (1957), Academic Press, New York.

IR-Spektren adsorbierter Moleküle

Um den Einfluß eines elektrostatischen Gitters auf die Intensität einer Molekülschwingung abzuschätzen, wurde an Hand eines vereinfachten Modelles berechnet, wie die elektrostatischen Kräfte auf das Ausschwingen eines Bindungsdipols, beispielsweise der CH-Gruppe eines adsorbierten Moleküls, wirken bei verschiedenen Orientierungen der genannten CH-Gruppe zur Kristalloberfläche. Dazu wurden für die Oberfläche eines einfachen kubischen Gitters zwei Extremfälle betrachtet (vgl. Abb. 3):

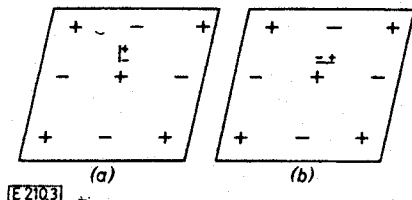


Abb. 3

Ein senkrecht (a) bzw. parallel (b) zur Oberfläche eines kubischen Gitters adsorbierter Dipol

1. Der CH-Dipol ist senkrecht zur Oberfläche orientiert,

2. der Dipol liegt parallel zur Oberfläche.

Bezeichnet man die beiden Richtungen parallel zur Oberfläche mit x und y und senkrecht dazu mit z , so würde eine Schwingung des CH-Dipols, bei unbeweglich gedachtem Molekülrest, an dem es gebunden ist, in der z -Richtung einer Streckung (ν -Schwingung) entsprechen. Eine Ausschwingung in der x - und y -Richtung würde eine γ - oder δ -Schwingung darstellen. Bei paralleler Orientierung des CH-Dipols zur Oberfläche würde hingegen eine Schwingung in der x -Richtung einer Streckung, während eine Schwingung in der y - und z -Richtung einer Biegung entsprechen.

Es wurden die Coulombschen Anziehungs- und Abstoßungsbeträge berechnet, mit welchen ein Oberflächenion und seine vier nächsten Nachbarionen auf den schwingenden CH-Dipol, bei Vergrößerung des CH-Abstandes, einwirken. Es ergibt sich, daß die algebraische Summe der elektrostatischen Teilbeträge negativ oder positiv sein kann, je nach der Orientierung des CH-Dipols zur Oberfläche und damit je nach Art seiner Schwingung. Da nun im klassischen Bild der Vorgang der IR-Adsorption mit einer Vergrößerung der Schwingungsamplitude verbunden ist, kann aus dem Vorzeichen der elektrostatischen Arbeiten ausgesagt werden, welche Schwingungen durch die Dipoladsorption an der Gitteroberfläche gefördert und welche gehemmt werden und damit, welche Absorptionsbanden an Intensität gewinnen oder verlieren.

Bei der Auswertung des Coulombschen Ausdruckes:

$$\Delta A = \sum_i a_i e e' \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x^2}$$

für das erwähnte fiktive Beispiel wurden die folgenden Werte eingesetzt:

- e = Ladung des Elektrons
- e' = Ladung des CH-Dipols, $0,28 e$
- x = nächster senkrechter Abstand des Dipols von der Oberfläche, $4,0 \text{ \AA}$
- $x_2 - x_1$ = Schwingungsamplitude, $0,1 \text{ \AA}$
- l = Länge des Dipols, $1,08 \text{ \AA}$
- d = Abstand der positiven und negativen Ionen des Gitters gleich dem des KBr-Gitters, $3,28 \text{ \AA}$
- a_i = eine ganze Zahl gleich 1 oder 4, welche sich aus der Oberflächenkoordination des Gitters ergibt und die Zahl der Wiederholungen des jeweiligen Teilbetrages angibt.

Die Dipollänge l und die Gitterkonstante d gehen in die Rechnung ein beim sinngemäßen Einsetzen der aus der Geometrie der Lagerung sich ergebenden Grenzen x_1 und x_2 . Da die eingesetzten Zahlen nicht genau den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, wird nicht auf die absoluten Beträge, sondern nur auf deren Vorzeichen Wert gelegt.

Tabelle 1

1. Fall: Dipol senkrecht zur Oberfläche adsorbiert

	ΔA in eV/Mol
ν -Schwingung	-1,71
δ -Schwingung	+0,158
γ -Schwingung	+0,158

2. Fall: Dipol parallel zur Oberfläche adsorbiert

	ΔA in eV/Mol
ν -Schwingung	+0,359
δ -Schwingung	+0,359
γ -Schwingung	-0,805

Aus Tab. 1, welche das Resultat der Berechnung in eV/Mol angibt, entnimmt man, daß bei senkrechter Lagerung des Dipols zur Oberfläche die ν -Schwingungen energetisch durch die Oberflächenkräfte begünstigt (negatives ΔA), während die Deformationsschwingungen (γ und δ) gehemmt werden (positives ΔA). Umgekehrt verhält es sich mit den Schwingungen eines parallel zur Oberfläche adsorbierten Dipols. Demzufolge ist zu erwarten, daß bei senkrechter Adsorption die ν -Schwingungen an Intensität zu-, die γ - und δ -Schwingungen an Intensität abnehmen werden, während bei paralleler Adsorption eine Schwächung der ν - und δ - und eine Stärkung der Absorptionsintensität der γ -Schwingungen eintreten muß.

Eine weitere Wirkung der Adsorption besteht in der Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade der adsorbierten Moleküle, so daß die Intensitäten der Banden mit Rotationsfeinstruktur Verschiebungen erkennen lassen müssen, wenn die Aufnahmen mit großer Auflösung durchgeführt werden.

Im folgenden wird eine Deutung der IR-Spektren adsorbierter Moleküle nach den oben skizzierten Gesichtspunkten versucht.

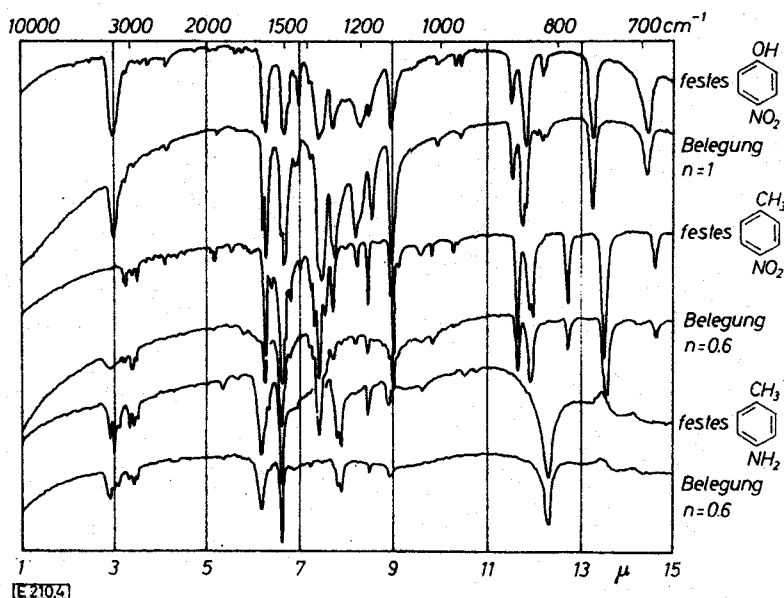


Abb. 4

Vergleich der IR-Spektren fester *p*-disubstituierter Benzolderivate mit den Spektren der über KBr molekular gespreiteten Schichten

p-substituierte Benzolderivate

Vergleicht man die IR-Spektren der *p*-substituierten Benzolderivate, *p*-Nitrophenol, *p*-Nitrotoluol, *p*-Toluidin

Tabelle 2

Vergleich der Integralintensitäten von IR-Banden in adsorbiertem Zustand A_b mit denen der festen Verbindung A_f

Zuordnung der Bande	ν cm ⁻¹	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	A_b/A_f
<i>p</i> -Nitrophenol			
ν OH	3378	- 55	0,65
ν -CH asym.	3125	-	0,87*)
ν -NO ₂ asym.	1511	+ 4	-
ν -NO ₂ sym.	1350	- 4	0,97
ν -CN	1299	-10	0,90
ν -CO	1205	-	0,62
δ -CH	1178	- 8	-
δ -CH	1115	0	0,97
γ -CH	844	+ 8	1,20
δ -NO ₂	692	-	0,55
<i>p</i> -Nitrotoluol			
ν -CH ar.	3115	+ 10	0,80*)
ν -CH al. asym.	2959	+ 8	2,0*)
ν -CH al. sym.	2865	+ 25	1,0*)
ω -CC	1603	+ 2	0,75
ν -NO ₂ asym.	1515	0	1,18
ν -NO ₂ sym.	1355	- 5	1,33
ν -CN	1300	- 6	0,71
δ -CH	1180	+ 2	0,57
δ -CH	1109	0	0,84
γ -CH	842	0	1,8
-	741	- 4	1,27
δ -NO ₂	685	0	0,60
<i>p</i> -Toluidin			
ν -NH asym.	3413	+ 23	1,15*)
ν -NH sym.	3345	0	0,48*)
ν -CH ar. sym.	3021	+ 9	0,77*)
ν -CH al. asym.	2924	+ 9	1,56*)
δ -NH	1623	+ 3	0,70
ω -CC	1518	0	0,60
ν -CN	1272	0	0,68
δ -CH	1179	0	0,49
δ -CH	1124	- 2	0,80
γ -CH	816	- 2	0,65

*) Diese Zahlen beziehen sich auf die Intensitäten für λ_{max}

gespreitet in monomolekularer Schicht auf KBr mit den IR-Spektren im festen Zustand, so stellt man die in Tab. 2 zusammengefaßten Änderungen der Bandenintensitäten fest. Daraus entnimmt man, daß die Integralintensitäten der ν -, δ -, ω -Schwingungen dieser Verbindungen durch den Adsorptionsvorgang an der Oberfläche des Ionengitters abnehmen, während die Integralintensitäten der γ -Schwingungen zunehmen. Die ν -CH-Schwingungen der Methylgruppe nehmen durch die Adsorption an Intensität zu, entsprechend der durch die tetraedrische Anordnung bedingten nicht parallelen Einstellung der H-Atome zur Oberfläche. Von diesen Regelmäßigkeiten zeigt nur die γ -CH-Schwingung des *p*-Toluidins bei 814 cm⁻¹ ein abweichendes Verhalten, da deren Intensität anstatt zuzunehmen abnimmt. Diese Verschiebungen lassen sich durch die orientierte Adsorption im Sinne der Tab. 1 deuten, wenn man annimmt, daß diese Benzolderivate parallel zur Oberfläche des Gitters adsorbiert sind.

Ramanspektren adsorbierter Moleküle

Zur Aufnahme der Ramanspektren von Verbindungen in adsorbiertem Zustand wurden sowohl Belegungen, die zu Tabletten gepreßt waren, als auch die belegten Pulver selbst verwandt. Die Aufnahme der Spektren geschah entweder photographisch nach der Anordnung von Brandmüller⁸⁾ unter Benutzung eines Steinheil-Spektrographen oder mit Hilfe einer Raman-Registrierapparatur⁹⁾ (Steinheil) nach dem Durchstrahlungsverfahren. Im ersten Fall sind lange Belichtungszeiten erforderlich. Die Anordnung von Brandmüller wurde dahin abgeändert, daß ein Interferenzfilter, mit einem Reflexionsmaximum, das mit der Erregerlinie (4358 Å) fast zusammenfällt, und großer Durchlässigkeit für das

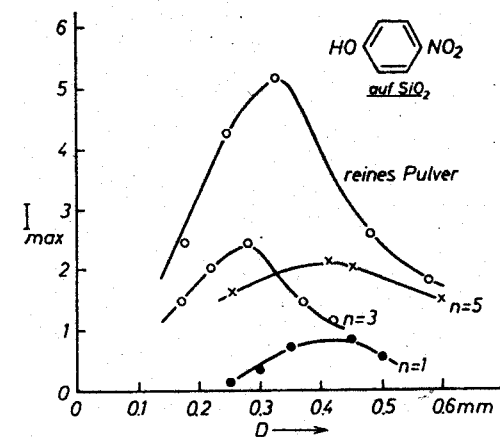
⁸⁾ J. Brandmüller, Z. angew. Physik 5, 45 (1953).

⁹⁾ Vgl. J. Marckmann, Dissertation 1961 (Freiburg i. Br.).

Gebiet der Ramanlinien, in den Strahlengang unmittelbar nach der Substanzküvette eingeschaltet wurde. Durch die Reflexion und wiederholte Bestrahlung der Substanz wird eine größere Streuintensität unter gleichzeitiger Verminderung der Intensität der durchgehenden Erregerlinie erreicht.

Bei der Durchstrahlungsanordnung zur Registrierung der Ramanspektren der mit den zu untersuchenden Verbindungen oberflächlich belegten Pulver wurde zunächst die Abhängigkeit der Streuintensität von der durchstrahlten Schichtdicke bei gegebener Korngröße des Pulvers ermittelt. Da es sich herausstellte, daß die Streuintensität in sehr empfindlicher Weise von der Dicke der durchstrahlten Pulverschicht abhängt, wurde zur Aufnahme der Substanzproben eine Pulverküvette konstruiert, die es gestattet, den die Substanz erfassenden Glasplattenabstand in sehr kleinen Schritten von 0,01 mm meßbar zu verändern. Abb. 4 gibt die Abhängigkeit der beobachteten Intensität der Ramanlinie 1330 cm^{-1} des *p*-Nitrophenolpulvers, welche der symmetrischen NO_2 -Schwingung zugeordnet ist, von der Schichtdicke an. Die Kurve durchläuft ein Maximum bei etwa $d = 0,32\text{ mm}$, welches bereits für eine Veränderung der Küvettenlänge von nur 0,05 mm in merklicher Weise überschritten bzw. unterschritten wird.

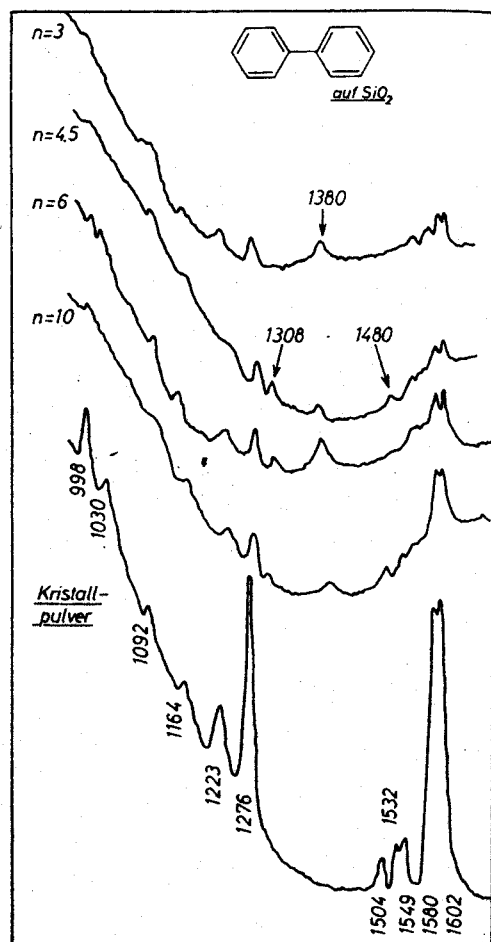
In der geschilderten Weise sind die Ramanspektren der Verbindungen Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Terphenyl, *trans*-Stilben, *p*-Nitrophenol, *p*-Nitrotoluol gespreitet auf SiO_2 von großem Verteilungsgrade (Airosil, spezifische Oberfläche $175\text{ m}^2/\text{g}$) und auf feinem KBr (spezifische Oberfläche $5,0\text{ m}^2/\text{g}$) aufgenommen und mit den Ramanspektren der reinen Substanzen in Pulverform verglichen. Hier werden die Spektren nur von einem Teil der genannten Substanzen wiedergegeben. In den Abb. 5 bis 11 sind den Ramanspektren der reinen Substanzen in Pulverform die Ramanspektren derselben gespreitet in molekularen Schichten von $n = 10$ bis hinunter $n = 1$ auf das erwähnte Trägermaterial, gegenübergestellt. Der Vergleich ergibt, daß neben einem allgemeinen Ausgleich



[E 210.5]

Abb. 5

Abhängigkeit der Streuintensität einer Ramanlinie von der Schichtdicke und der Belegung der streuenden Verbindung



[E 210.5]

Abb. 6

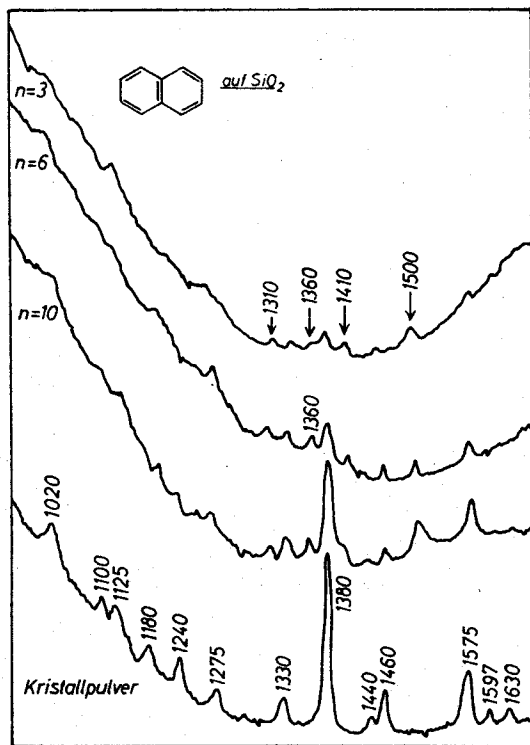
Vergleich der Ramanspektren des festen Biphenyls und der auf SiO_2 ausgebreiteten Verbindung. Photometerkurve der photographischen Platten

Tabelle 3

Vergleich der Frequenzen der durch Adsorption entstehenden Ramanlinien mit den IR-Banden

	Ramanlinien cm^{-1}	IR-Frequenzen cm^{-1}	Zuordnung*) der IR-Banden
auf SiO_2			
1. Naphthalin	1310	1302	B_{2u}
	1306	1364	B_{2u}
	1410	1391 oder 1431	B_{1u}
	1500	1506	B_{2u}
2. Diphenyl	1308	1307	$985 + 302$
	1380	1386	$985 + 399$
	1480	1481	A_1
3. <i>trans</i> -Stilben	1220	1255	$\delta\text{-CH } B_u$
	1609	1592	$\omega\text{-CC } B_u$
4. Terphenyl	1112	1121	
auf KBr			
5. Anthracen	960	957	$\gamma\text{-CH } A_{2u}$
	1100	1149	$\delta\text{-CH } B_{1u}$

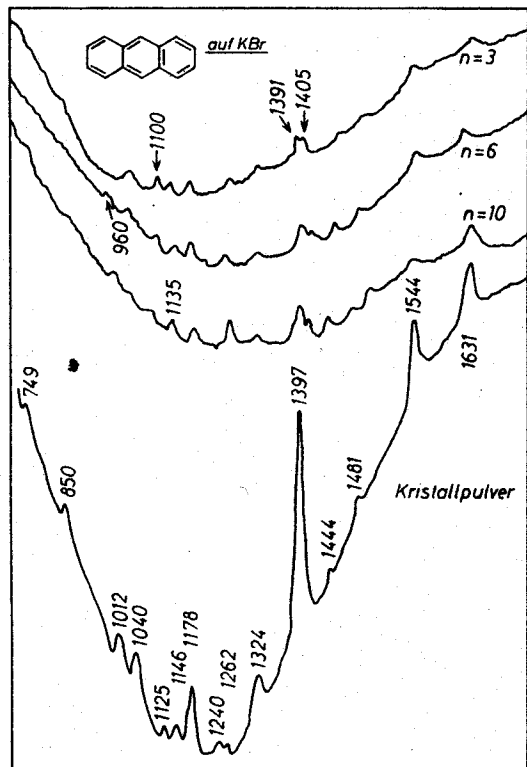
*) Diese Zuordnungen verdankt man teilweise den Arbeiten W. Bruhn, Dissertation Freiburg i. Br. (1960) und W. Bruhn, und R. Mecke Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 543 (1961).



[E 210.7]

Abb. 7

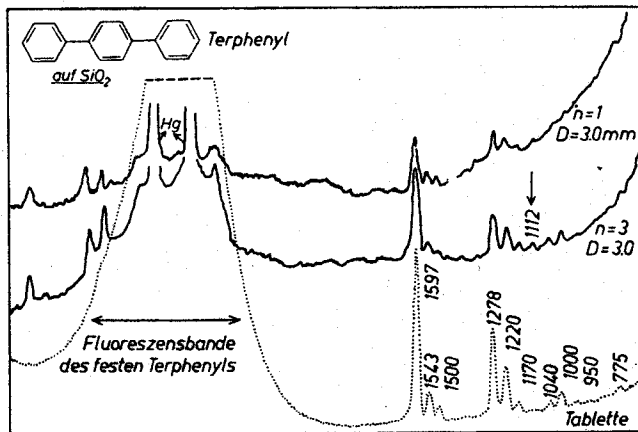
Vergleich der Ramanspektren des festen Naphthalins und der auf SiO₂ ausgebreiteten Verbindung. Photometerkurven der photographischen Platten



[E 210.8]

Abb. 8

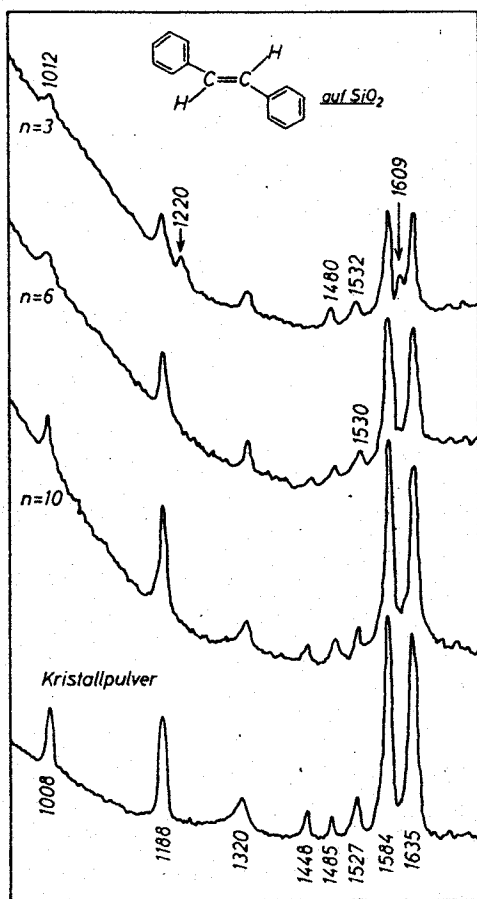
Vergleich der Ramanspektren des festen Anthracens und der auf KBr ausgebreiteten Verbindung. Photometerkurven der photographischen Platten



[E 210.9]

Abb. 9

Vergleich der Ramanspektren des festen Terphenyls und der auf SiO₂ ausgebreiteten Verbindung. Registrierkurven des Photomultipliers



[E 210.10]

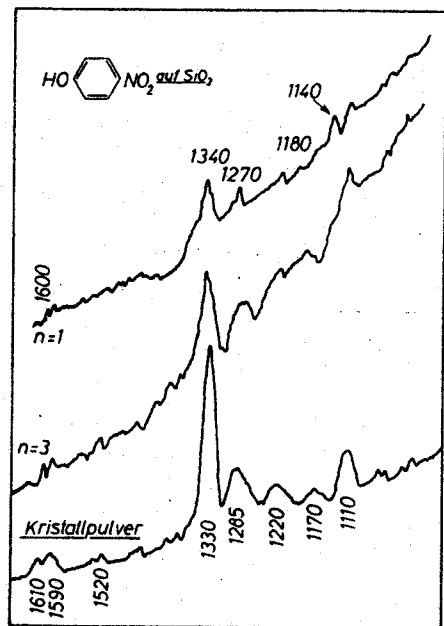
Abb. 10

Vergleich der Ramanspektren des festen trans-Stilbens und der auf SiO₂ ausgebreiteten Verbindung. Photometerkurven der photographischen Platten

der Intensitäten (starke Linien nehmen ab, während schwache Linien ihre Intensität steigern) auch neue Ramanlinien bei Molekülen mit einem Symmetriezentrum auftreten. Die Frequenzen dieser Linien stimmen mit den Frequenzen von Grundsicherungen überein, die im

Tabelle 4

Verbindung	Belegung n	Ramanlinie cm^{-1}	cm^{-1}
Biphenyl	3	1090	+ 15
Phenanthren	6	1245	+ 10
Terphenyl	1	1278	- 8
Anthracen	1	1155	- 15
Anthracen	1	1500	- 10
<i>p</i> -Nitrophenol	1	1170	+ 10
<i>p</i> -Nitrophenol	1	1220	- 15
<i>p</i> -Nitrophenol	1	1330	+ 10
<i>p</i> -Nitrophenol	1	1610	- 10



E 210/11

Abb. 11

Vergleich der Ramanspektren des festen *p*-Nitrophenols und der auf SiO_2 ausgebreiteten Substanz. Registrierkurven des Photomultipliers

normalen Spektrum nur im Infraroten aktiv sind. Diese neuen Linien sind in den Abbildungen mit Pfeilen gekennzeichnet. Tab. 3 enthält eine Zusammenstellung der durch die Wirkung der Adsorption erzeugten Ramanlinien und der Frequenzen der IR-Banden.

Die Lage der Ramanlinien erfährt durch die Adsorption im allgemeinen, wenn überhaupt, nur geringfügige Verschiebungen ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$). In einigen Fällen kommen jedoch größere Frequenzverschiebungen vor. Sie sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Es ist somit, nach dem oben Dargelegten, intensitätsmäßig durchaus möglich, Ramanspektren von Verbindungen in adsorbiertem Zustand zu erhalten, wenn zur Ausbreitung genügend große Oberflächen zur Anwendung kommen. Im Falle gefärbter Substanzen, wie des *p*-Nitrophenols (Abb. 11), sind durch das wahrscheinliche Eingreifen des Resonanz-Ramaneffektes die Streuintensitäten bedeutend größer, so daß man mit Hilfe eines Photomultipliers bis zu monomolekularen Belegungen Ramanlinien zur Registrierung bringen kann. Dasselbe gilt auch für das starkstreuende Terphenyl (Abb. 9), das bis $n = 1$ deutliche Ramanlinien gibt. Am letztgenannten Beispiel des Terphenyls ersieht man, daß es nach dieser Ausbreitungsmethode möglich ist, Ramanspektren fluoreszierender Substanzen aufzunehmen.

Denn im Zustand der monomolekularen Ausbreitung erlischt die Fluoreszenz, wodurch auch schwache Linien, die sonst durch die Fluoreszenz verdeckt waren, zum Vorschein kommen.

Wir möchten dem Fond der chemischen Industrie und der Max Buchner Forschungsstiftung für die gewährte Sachbeihilfe zur Durchführung dieser Untersuchung auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

Herrn Dr. J. Marckmann danken wir bestens für seine Hilfe bei den ersten Raman-Registrierenaufnahmen sowie für zahlreiche Diskussionen.