

Abb. 1 a.

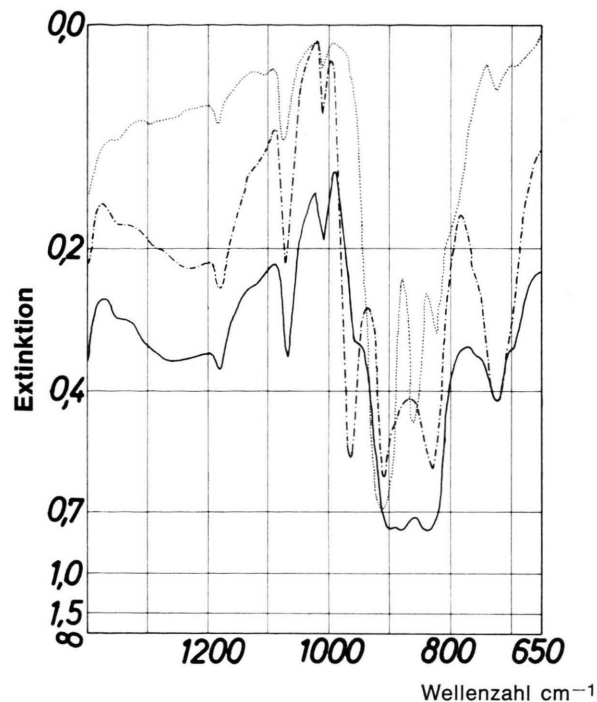


Abb. 1 b.

Abb. 1.

- a) Spektren: Polystyrol-Sulfon-Säure und ihr Na-Salz,
 b) Spektren: Polystyrol-Selenon-Säure und ihr Na-Salz,
 c) Spektren: Polystyrol-Thiophosphon-Säure und ihr Na-Salz,
 d) Spektren: Polystyrol-Selenin-Säure und ihr Na-Salz,
 e) Spektren: Polystyrol-Phosphin-Säure und ihr Na-Salz;
 das Spektrum des Na-Salzes *,
 - - - - - das Spektrum der scharf getrockneten Säure **,
 ——— das Spektrum der Säure, wenn sich diese bei 98%
 relativer Luftfeuchtigkeit hydratisiert hat **.

* In Abb. 1 d ist das Spektrum mit der Bande, welche Dublettstruktur zeigt, das Spektrum der Folie, wenn sich diese D_2O -hydratisiert hat. Das andere ist das Spektrum der scharf getrockneten Folie. Eine Erklärung der Unterschiede zwischen diesen Spektren ist in ² gegeben.

** In den Fällen der Abbildungen c, d und e sind die Banden des Spektrums der Säure in diesem Bereich hydrationsgradunabhängig, deshalb ist nur ein Spektrum eingezeichnet.

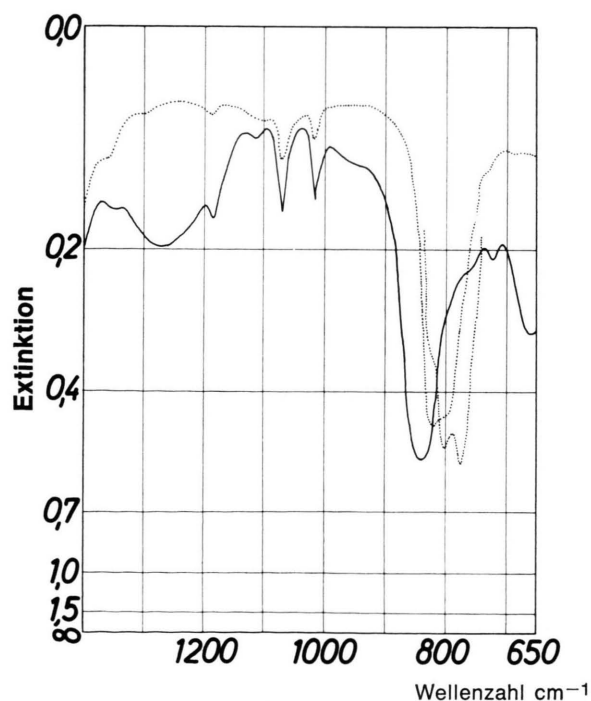


Abb. 1 d.

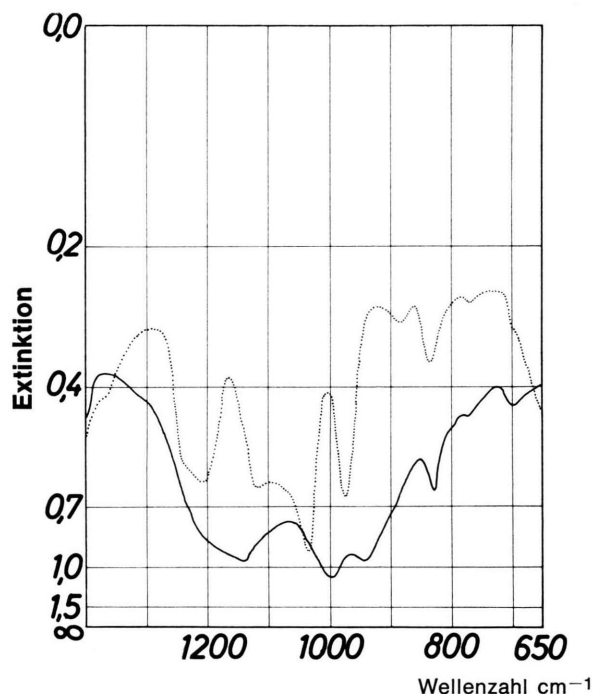


Abb. 1 c.

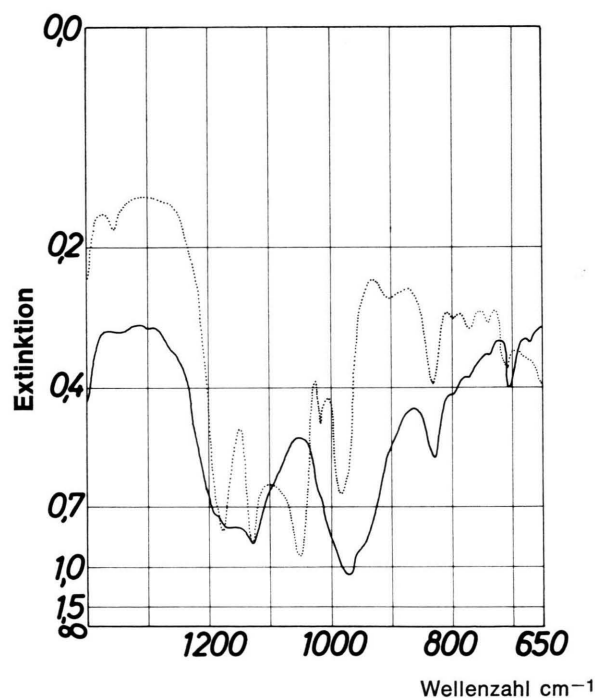
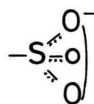


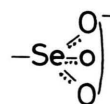
Abb. 1 e.

Die Banden der IR-Spektren dieser Substanzen sind in ¹ und ² zugeordnet. Die Zuordnung der Banden der Anionen ist in Tab. 1 zusammengestellt. Der Abb. 1 und der Tab. 1 entnehmen wir:

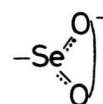
1. Befund: Es liegen in den Ionen (I) und (II) jeweils drei gleiche Bindungen und in den Ionen (III) – (V) zwei gleiche SeO- bzw. PO-Bindungen vor, wenn diese Anionen von ihrer Umgebung „isoliert“ sind. In diesen Anionen findet man damit bei den Salzen sehr große Mesomerie. Wenn sich jedoch die Kationen an diesen Anionen aufhalten, so ist diese Mesomerie der Bindungen ein wenig gestört ⁵.



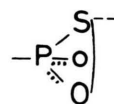
(I)



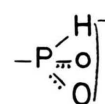
(II)



(III)



(IV)

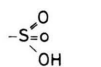


(V)

Wie weitgehend die PS-Bindung von der Mesomerie im Anion betroffen ist, können wir nicht entscheiden, da die Bande der Valenzschwingung dieser Gruppe nicht mehr in dem uns zugänglichen Spektralbereich liegt (s. aber auch ^{6, 7}).

2. Befund: Sind die Säuren scharf getrocknet, so liegen stets an Stelle der – im Falle der Salze – im wesentlichen gleichen XO-Bindungen Bindungen mit Doppel- bzw. Einfachbindungscharakter vor.

Säure (scharf getrocknet).



(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

Löst sich das Proton mit zunehmendem Hydrationsgrad von seinem Anion ab, so ordnet sich dieses um. Man beobachtet dann, wie bei den Salzen, sehr große Mesomerie in den Anionen.

⁵ G. ZUNDEL u. A. MURR, Z. Naturforschg. **21 a**, 1640 [1966].

⁶ M. I. KABAZNIK, T. A. MASTRUKOWA, E. I. MATROSOW u. B. FISCHER, Zh. Strukt. Khim. **6**, 691 [1965].

⁷ T. GRAMSTAD, Spectrochim Acta **19**, 829 [1963].

Substanz	Abb.	Na-Salz	Säure	
		Banden	Banden bei großem Hydratationsgrad	Banden nach scharfer Trocknung
1	2	3	4	5
Polystyrol-Sulfon-Säure bzw. Na-Salz	1 a	um 1200 cm^{-1} antisymmetrische Valenzschwingung (Dublett zufolge Entartungsaufhebung s. (5)) 1040 cm^{-1} symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SO}_3^-$ (I) Ions	um 1200 cm^{-1} antisymmetrische Valenzschwingung (Dublett zufolge Entartungsaufhebung s. (5)) 1034 cm^{-1} symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SO}_3^-$ (I) Ions	1350 und 1172 cm^{-1} antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der Doppelbindungen 907 cm^{-1} Valenzschwingung der der Einfachbindung der $-\text{SO}_2\text{OH}$ (VI) Gruppe
Polystyrol-Selenon-Säure bzw. Na-Salz	1 b	909 cm^{-1} antisymmetrische Valenzschwingung 860 cm^{-1} symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SeO}_3^-$ (II) Ions	870 cm^{-1} antisymmetrische Valenzschwingung 840 cm^{-1} symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SeO}_3^-$ (II) Ions daneben — jedoch nur schwach — auch die bei scharfer Trocknung beobachteten Banden	956 und 900 cm^{-1} antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der Doppelbindungen 720 cm^{-1} Valenzschwingung der Einfachbindung der $-\text{SeO}_2\text{OH}$ (VII) Gruppe
Polystyrol-Thiophosphon-Säure bzw. Na-Salz	1 c	1218 cm^{-1} antisymmetrische 1037 cm^{-1} symmetrische PO-Valenzschwingung des $-\text{PO}_2\text{S}^-$ (IV) Ions	1170 cm^{-1} Valenzschwingung der PO-Doppelbindung 996 cm^{-1} Valenzschwingung der PO-Einfachbindung (?) der $-\text{POSHOH}$ (IX) Gruppe unabhängig vom Grad der Hydratation	
Polystyrol-Selenin-Säure bzw. Na-Salz	1 d	803 cm^{-1} *) symmetrische Valenzschwingung 776 cm^{-1} *) antisymmetrische Valenzschwingung des $-\text{SeO}_2^-$ (III) Ions	839 cm^{-1} Valenzschwingung der SeO-Doppelbindung verschiebt sich bei scharfer Trocknung ein wenig nach größeren Wellenzahlen 658 cm^{-1} Valenzschwingung der SeO-Einfachbindung der $-\text{SeOOH}$ (VIII) Gruppe unabhängig vom Grad der Hydratation	
Polystyrol-Phosphin-Säure bzw. Na-Salz	1 e	1183 cm^{-1} antisymmetrische 1056 cm^{-1} symmetrische PO-Valenzschwingung des $-\text{PHO}_2^-$ (V) Ions	1170 cm^{-1} Valenzschwingung der PO-Doppelbindung 965 cm^{-1} Valenzschwingung der PO-Einfachbindung der $-\text{PHOOH}$ (X) Gruppe unabhängig vom Grad der Hydratation	

Tab. 1. Die Banden der Anionen und ihre Zuordnung. * Bei kräftiger D_2O -Hydratation vermessen.

Die integrale Extinktion der IR-Banden der Anionen ist hiermit ein Maß für den Grad der Ablösung des Protons vom Anion, d. h. für den Grad der wahren Dissoziation.

Bei der Polystyrol-Sulfon-Säure (Abb. 1 a) sind die Banden der $-\text{SO}_2\text{OH}$ (VI)-Gruppen — hat sich diese bei 98% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisiert — nahezu vollständig verschwunden. Ihr Grad der wahren Dissoziation ist hiernach nahezu 1.

Bei der Polystyrol-Selenon-Säure (Abb. 1 b) sind die Banden der $-\text{SeO}_2\text{OH}$ (VII)-Gruppen — hat sich diese bei 98% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisiert — zwar weitgehend, aber keinesfalls vollständig verschwunden. Gut läßt sich dies an der Bande der SeO-Einfachbindung bei 720 cm^{-1} erkennen. Auch bei 98% relativer Luftfeuchtigkeit liegt hiernach noch eine deutliche Anzahl nicht dissoziierter Gruppen vor.

Bei der Polystyrol-Selenin-Säure (Abb. 1 d) und bei der Polystyrol-Phosphin-Säure (Abb. 1 e) findet man, auch wenn sich diese bei 98% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisiert hat, nur $-\text{SeOOH}$ (VIII)- und $-\text{PHOOH}$ (X)-Gruppen. Hiermit ist der Grad der wahren Dissoziation dieser Säuren sehr klein.

Der Grad der wahren Dissoziation zeigt hiernach in Abhängigkeit von der Art des Anions einen charakteristischen Gang. Er nimmt von der Polystyrol-Sulfon-Säure zur Polystyrol-Phosphin-Säure ab. Dieser Gang steht in engem Zusammenhang mit der be-

obachteten Vergrößerung der Mesomerie in den Anionen, die bei Ablösung des Protons eintritt⁸. Außerdem ist die Umordnung der Säure-Gruppen für die Assoziation dieser Gruppen von wesentlicher Bedeutung, denn bei dieser Umordnung erhalten die nun doppeltgebundenen O-Atome eine beträchtliche Wasserstoff-Brücken-Akzeptor-Eigenschaft (siehe hierzu ZUNDEL, METZGER und SCHEUING⁹).

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel, welche für die Durchführung dieser Arbeit notwendig waren.

⁸ G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, 3. Aufl. Weinheim 1962, S. 137 u. 333.

⁹ G. ZUNDEL, H. METZGER u. ILSE SCHEUING, Z. Naturforschg. **22b**, 127 [1967].

Gas-Solid Interaction: Study of the Systems $\text{C}_6\text{H}_6-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CCl}_4-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{12}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by Means of the B.D.D.T. Equation*

MANLIO SANESI and VITTORIANO WAGNER**

Institute of Physical Chemistry of the University, Pavia, Italy

(Z. Naturforschg. **22a**, 203—207 [1967]; received 27 October 1966)

Gas-solid adsorption was experimentally investigated at 25 °C for the title systems, which all exhibit isotherms of type IV with a hysteresis loop.

The B.D.D.T. equation was employed for the treatment of the experimental data, and the values obtained for its four constants have been discussed and compared with values derived by independent methods. In particular, for $\text{C}_6\text{H}_6-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a good agreement was found between the calculated value of the interaction energy in monolayer and calorimetric data.

Among the different types of VANDER WAALS adsorption, the systems showing multilayer adsorption complicated by capillary condensation (type IV isotherms) have not been extensively investigated so far¹.

The only general kinetic theory available for these cases is that of B.D.D.T.² By a generalization of the B.E.T. procedure³, these authors derived a rather complicated relation between a (amount of adsorbed gas) and $x \equiv p_R$ (relative pressure) of the form

$$a = a_m \cdot f(x, C, n, g) \quad (1)$$

where

$$\begin{aligned} a_m &= \text{amount absorbed in a completed mono-} \\ &\quad \text{layer;} \\ C &= \exp\{(E_1 - E_L)/RT\}; \end{aligned} \quad (2)$$

with

E_1 = average interaction energy⁴ of monolayer with solid surface

and

E_L = heat of vaporization of the liquid;
 n = maximum number of layers that can be absorbed (as an average) between the capillary pore walls;
 $g = \exp(Q/RT)$. (3)

Q has been defined by B.D.D.T. as "an additional energy of adsorption" for the last layer, i. e. that which fills the pores to completion.

Eq. (1), which contains four unknown parameters (a_m , C , n , and g), has received very few practical applications up-to-day⁵. Two simplified procedures have been proposed: the first, adopted in the origi-

* Work performed with the partial support of Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome.

** Chemistry Dept., High Temperature Chemistry, C. C. R. EURATOM, Ispra, Italy.

¹ S. BRUNAUER, Solid Surfaces and the Solid-Gas Interface, Amer. Chem. Soc., Washington 1961, p. 5 ff.

² S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. E. DEMING, and E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1723 [1940].

³ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, and E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 [1938].

⁴ In the kinetic equations from which Eq. (1) is derived, E_1 stands for the average potential barrier of desorption.

⁵ L. G. JOYNER and P. H. EMMETT, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2359 [1948].