

Abb. 6. Darstellung der Struktur des Tertiärbutylchloracetylen. a) Aus Elektronenbeugungsmessungen bestimmte Abstände, b) aus dem Rotationsspektrum bestimmte Schwerpunktsabstände. s bedeutet den Schwerpunkt des Moleküls.

Diejenigen Abstände im Molekül, die nach beiden Methoden ermittelt wurden – es handelt sich um die Abstände Cl – C $\equiv$  und  $\equiv$ C – C<sub>t</sub> der Atome auf der Molekülachse –, zeigen, soweit man zwei derartig verschiedene Bestimmungsmethoden überhaupt sinnvoll vergleichen kann, eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Verkürzung der C – C-Bindung, die der Acetylenbindung benachbart ist und die unter Annahme der Acetylenbindung zu 1,205 Å aus den Mikrowellenspektren bestimmt wurde, bestätigt sich. Die bei der Auswertung der Mikrowellenspektren gemachte Annahme über die Acetylenbindung, deren Länge sich aus der Elektronenbeugungsmessung zu  $r = 1,210$  Å ergibt, ist damit gerechtfertigt.

Die von ZEIL<sup>3</sup> angegebene Beziehung zwischen den Bindungswinkeln und den kovalenten Radien am tertiären C-Atom ergibt unter Zugrundelegung der aus den Elektronenbeugungsmessungen erhaltenen Winkel einen Abstand von  $r = 1,471$  Å für die sp<sup>3</sup>-sp-Bindung und  $r = 1,528$  Å für die sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>-Bindung am tertiären C-Atom. Dem stehen die gemessenen Abstände von  $r = 1,468$  Å und  $r = 1,525$  Å gegenüber. Der gegenüber dem Tertiärbutylacetylen verkürzte sp<sup>3</sup>-sp-Abstand findet damit seine Erklärung in dem geringeren Winkel von 110°1' gegenüber dem Winkel von 110°48' im Tertiärbutylacetylen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit.

## Die Umordnung der Bindungselektronen in den Anionen durch das Proton, eine IR-spektroskopische Untersuchung von Polyelektrolyten

G. ZUNDEL

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München  
(Direktor Prof. Dr. Dr. h. c. G.-M. SCHWAB)

(Z. Naturforschg. 22 a, 199–203 [1967]; eingegangen am 29. Oktober 1966)

5  $\mu$  thick polyelectrolyte films were IR-spectroscopically investigated at different degrees of hydration. In the salts essentially equal XO-bonds, i. e. very high mesomerism, are found in the anions. When however the proton approaches the anion, it rearranges the bonding electrons. Bonds with single- and double-bond character are observed. The mesomerism is highly decreased. The bands of the stretching vibrations of the bonds of these anions can hence serve as a measure of the degree of true dissociation. The latter shows a characteristic progression; it decreases in passing from polystyrene sulphonic acid to polystyrene phosphorous acid. This progression is closely connected with the observed mesomerism in the anions.

Die Elektronenstruktur der Anionen hängt davon ab, ob das Proton an das Anion gebunden ist oder nicht. Dies untersuchten wir mit Hilfe von Ionenaustauschern IR-spektroskopisch. Hierzu stellten wir diese als 5  $\mu$  starke Folien her<sup>1, 2</sup> und nahmen Spektren der Folien bei verschiedenem Hydratationsgrad auf. Über dieses Vorgehen ist in<sup>3</sup> berichtet.

<sup>1</sup> G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforschg. 16 b, 716 [1961].

<sup>2</sup> G. ZUNDEL, Die Hydratation der Ionen, eine IR-spektroskopische Untersuchung von Polyelektrolyten, Habilitationsschrift München 1966.

Die Spektren zeigt Abb. 1. In jeder dieser Abbildung findet man ein Spektrum des jeweiligen Na-Salzes und ein Spektrum der Säure bei großem Hydratationsgrad. Ändert sich das Spektrum der Folie mit abnehmendem Hydratationsgrad, so ist auch ein Spektrum der scharf getrockneten Säure-Folie gezeigt<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> G. ZUNDEL, A. MURR u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforschg. 17 a, 1027 [1962].

<sup>4</sup> Die Banden des Hydratwassers sind diskutiert in G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Elektrochem. 66, 122 [1962]; G. ZUNDEL u. A. MURR, Z. Physik. Chem. Frankfurt, im Druck.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

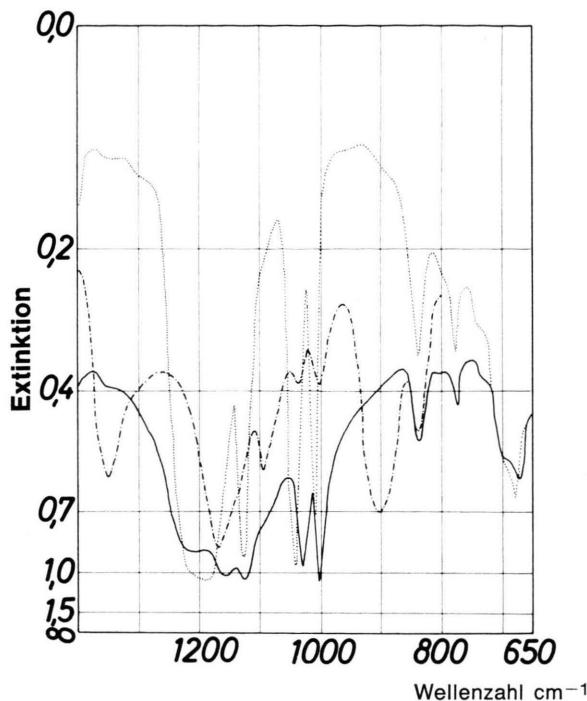


Abb. 1 a.

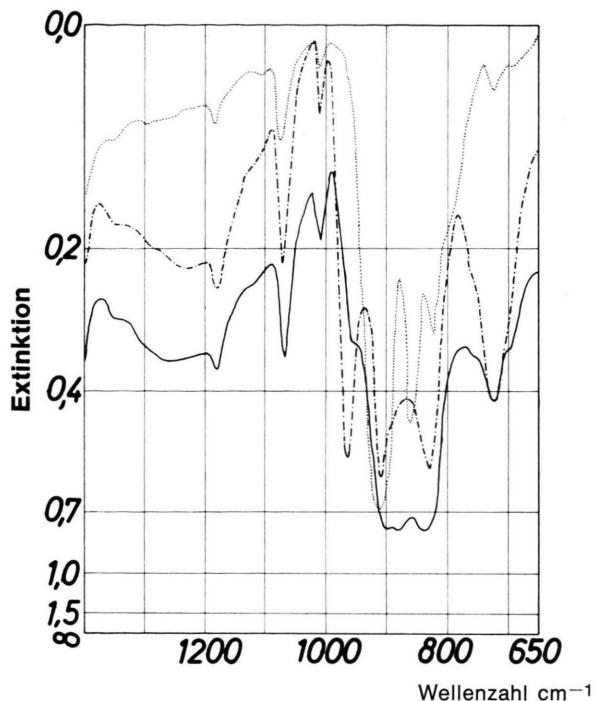


Abb. 1 b.

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-Phosphen-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<sub>2</sub>O-hydratisiert hat. Das andere ist das Spektrum der scharf getrockneten Folie. Eine Erklärung der Unterschiede zwischen diesen Spektren ist in <sup>2</sup> 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.

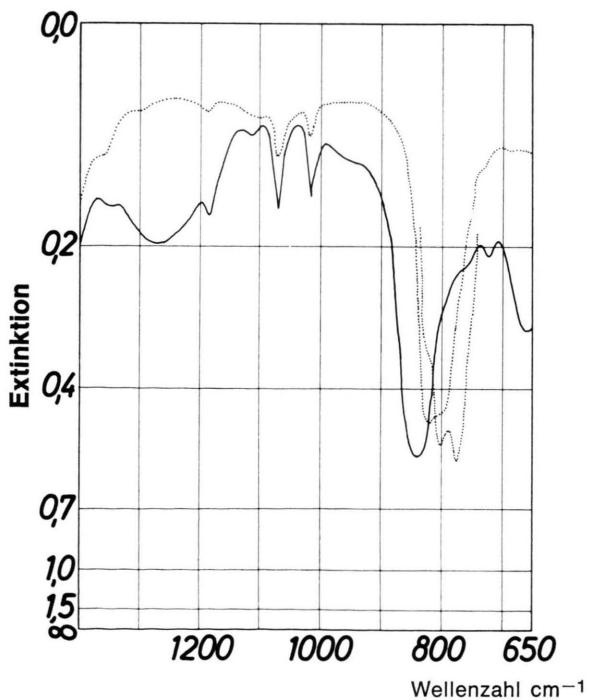


Abb. 1 d.

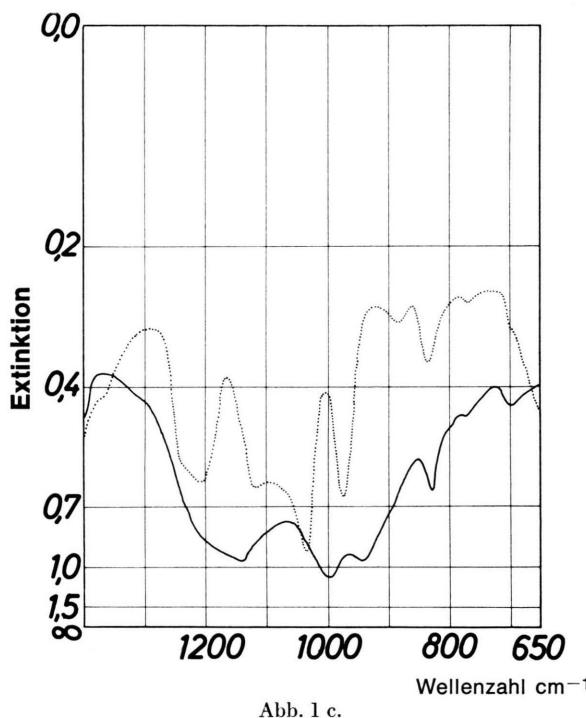


Abb. 1 c.

Die Banden der IR-Spektren dieser Substanzen sind in <sup>1</sup> und <sup>2</sup> 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<sup>5</sup>.

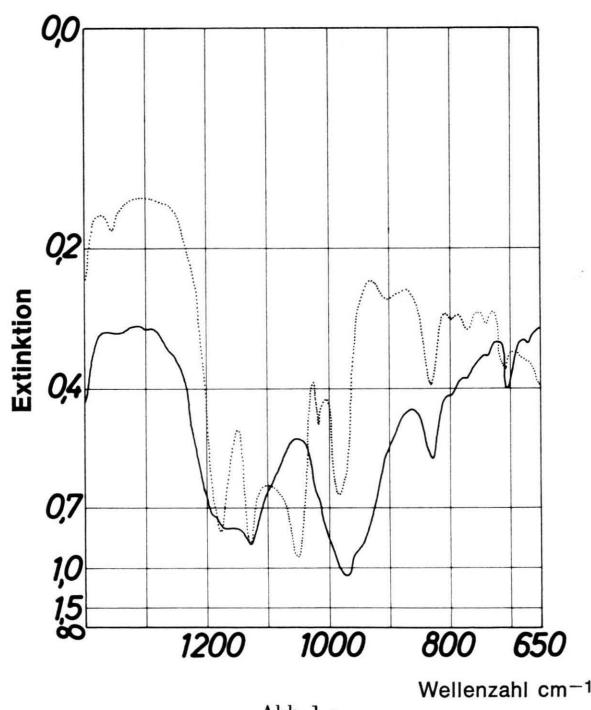
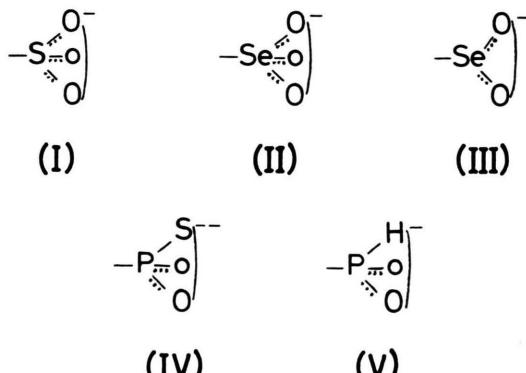
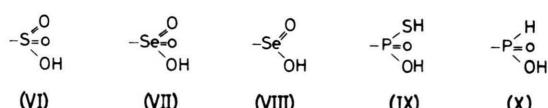


Abb. 1 e.

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 <sup>6, 7</sup>).

**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).



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.

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

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

<sup>7</sup> 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 $1200\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische Valenzschwingung (Dublett zufolge Entartungsaufhebung s. (5)) $1040\text{ cm}^{-1}$ symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SO}_3^-$ (I) Ions	um $1200\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische Valenzschwingung (Dublett zufolge Entartungsaufhebung s. (5)) $1034\text{ cm}^{-1}$ symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SO}_3^-$ (I) Ions	1350 und $1172\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der Doppelbindungen $907\text{ cm}^{-1}$ Valenzschwingung der Einfachbindung der $-\text{SO}_2\text{OH}$ (VI) Gruppe
Polystyrol-Selenon-Säure bzw. Na-Salz	1 b	$909\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische Valenzschwingung $860\text{ cm}^{-1}$ symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SeO}_3^-$ (II) Ions	$870\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische Valenzschwingung $840\text{ cm}^{-1}$ symmetrische Valenzschwingung des $-\text{SeO}_3^-$ (II) Ions daneben — jedoch nur schwach — auch die bei scharfer Trocknung beobachteten Banden	956 und $900\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der Doppelbindungen $720\text{ cm}^{-1}$ Valenzschwingung der Einfachbindung der $-\text{SeO}_2\text{OH}$ (VII) Gruppe
Polystyrol-Thiophosphon-Säure bzw. Na-Salz	1 c	$1218\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische $1037\text{ cm}^{-1}$ symmetrische PO-Valenzschwingung des $-\text{PO}_2\text{S}^{--}$ (IV) Ions	$1170\text{ cm}^{-1}$ Valenzschwingung der PO-Doppelbindung $996\text{ cm}^{-1}$ Valenzschwingung der PO-Einfachbindung (?) der $-\text{POSHO}$ (IX) Gruppe unabhängig vom Grad der Hydratation	
Polystyrol-Selenin-Säure bzw. Na-Salz	1 d	$803\text{ cm}^{-1}$ *) symmetrische Valenzschwingung $776\text{ cm}^{-1}$ *) antisymmetrische Valenzschwingung des $-\text{SeO}_3^-$ (III) Ions	$839\text{ cm}^{-1}$ Valenzschwingung der SeO-Doppelbindung verschiebt sich bei scharfer Trocknung ein wenig nach größeren Wellenzahlen $658\text{ cm}^{-1}$ Valenzschwingung der SeO-Einfachbindung der $-\text{SeOOH}$ (VIII) Gruppe unabhängig vom Grad der Hydratation	
Polystyrol-Phosphin-Säure bzw. Na-Salz	1 e	$1183\text{ cm}^{-1}$ antisymmetrische $1056\text{ cm}^{-1}$ symmetrische PO-Valenzschwingung des $-\text{PHO}_2^-$ (V) Ions	$1170\text{ cm}^{-1}$ Valenzschwingung der PO-Doppelbindung $965\text{ cm}^{-1}$ 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  $\text{D}_2\text{O}$ -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  $720\text{ cm}^{-1}$  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  $-SeOOH$  (VIII)- und  $-PHOOH$  (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 eintritt<sup>8</sup>. 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 SCHEUING<sup>9</sup>).

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

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

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

## Gas-Solid Interaction: Study of the Systems $C_6H_6-\gamma-Al_2O_3$ , $CCl_4-\gamma-Al_2O_3$ and cyclo- $C_6H_{12}-\gamma-Al_2O_3$ 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. **22 a**, 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  $C_6H_6-\gamma-Al_2O_3$  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 far<sup>1</sup>.

The only general kinetic theory available for these cases is that of B.D.D.T.<sup>2</sup>. By a generalization of the B.E.T. procedure<sup>3</sup>, 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

$a_m$  = amount absorbed in a completed monolayer;

$$C = \exp\{(E_1 - E_L)/RT\}; \quad (2)$$

with

$E_1$  = average interaction energy<sup>4</sup> 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-day<sup>5</sup>. Two simplified procedures have been proposed: the first, adopted in the origi-

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

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

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

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

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

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

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