

auf -80° und läßt die Lösung von NaC_5H_5 unter Rühren langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird rotviolett bis braun. Nach etwa 1 Stde. Rühren bei -80° läßt man die Mischung auf Raumtemperatur kommen, ohne zu erwärmen.

Dann zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab (Badtemperatur gegen Ende max. 60°) und sublimiert den dunklen Rückstand i. Hochvak. Bei 100° erhält man zunächst eine geringe Menge $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das leicht entfernt werden kann; bei $140-180^\circ$ sublimiert $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$ in tiefblauen Nadeln. Ausb. 1.43 g (0.0066 Mol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$, entspr. 23.4% d. Th., bez. auf VCl_4 .

Zur Analyse wurde bei 130° i. Hochvak. resublimiert.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$ (216.6) Ber. V 23.52 C 55.45 H 4.65 Cl 16.37

Gef. V 23.48 C 55.64 H 4.78 Cl 16.32

Mol.-Gew. 222 (kryoskop. in Benzol)

GUSTAV KORTÜM und JOSEF VOGEL

Chemisorption und Farbe des Malachitgrün-*o*-carbonsäurelactons in verschiedenen Grenzflächenphasen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. November 1959)

Mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektren wird nachgewiesen, daß die blaue Farbe des an Salzen adsorbierten, sonst farblosen Malachitgrün-*o*-carbonsäurelactons auf der Aufspaltung des Lactonringes unter Entstehung des Zwitterions beruht. Es läßt sich zeigen, daß diese Aufspaltung allein auf die polarisierende Wirkung der Kationen des Gitters zurückzuführen ist, und daß sich in der Grenzfläche ein Gleichgewicht zwischen chemisorbierten und physikalisch adsorbierten Molekeln einstellt, dessen Lage z. B. in der Reihe der Alkalichloride unter sonst gleichen Bedingungen durch die Größe des *Kations* bestimmt ist. An Polyäthylen wird das Lacton ohne Ringaufspaltung, d. h. rein physikalisch adsorbiert. Wasserdampf verdrängt die chemisorbierten Molekeln aus der Grenzfläche unter reversibler Ausbleichung der Farbe, und zwar vom LiCl bis zum CsCl mit zunehmender Geschwindigkeit.

1. PROBLEMSTELLUNG

Die zuerst von WEITZ¹⁾ und DE BOER²⁾ mitgeteilte Beobachtung, daß eine Reihe von Stoffen bei ihrer Adsorption an bzw. Desorption von aktiven Oberflächen geeigneter Adsorbentien reversible Farbänderungen erleiden, wurde vor kurzem an einigen Beispielen mit Hilfe diffuser Reflexionsmessungen näher untersucht³⁾ und als eine LEWISSCHE Säure-Base-Reaktion unter Elektronenaustausch zwischen Adsorbens und Adsorpt gedeutet. Unter dem Gesichtspunkt, daß bei vielen katalytischen Prozessen

¹⁾ Vgl. E. WEITZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 538 [1928]; E. WEITZ, F. SCHMIDT und J. SINGER, ebenda **46**, 222 [1940]; **47**, 65 [1941], und die dort angegebene Literatur.

²⁾ Vgl. J. H. DE BOER, Angew. Chem. **70**, 383 [1958], und die dort angegebene Literatur.

³⁾ G. KORTÜM, J. VOGEL und W. BRAUN, Angew. Chem. **70**, 651 [1958].

analoge Vorgänge eine Rolle spielen, haben G. M. SCHWAB und E. SCHNECK⁴⁾ den Einfluß saurer Adsorbentien auf basische Farbstoffe nach der gleichen Methode untersucht. Dabei soll die Adsorption der Farbstoffe sowohl durch Salzbildung unter Protonaustausch wie durch Elektronenübergang zwischen dem Adsorpt als Elektronen-Donator und dem Adsorbens als Elektronen-Acceptor verlaufen. Diese Vorgänge wurden bereits von WERTZ als „polar auswählende Adsorption“ bzw. als „polarisierend wirkende Adsorption“ unterschieden, ohne daß sie allerdings nach der heutigen Auffassung wesensverschieden sind.

Um unsere Kenntnisse über derartige Adsorptionsvorgänge zu vertiefen, wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen angestellt. Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu haben, wurden die Alkalihalogenide und die Erdalkalisulfate als Adsorbens, das Malachitgrün-*o*-carbonsäurelacton als Adsorpt gewählt; in diesen Systemen ist ein Protonaustausch nicht möglich. Das farblose Lacton wird an den genannten Salzen reversibel mit grünblauer Farbe adsorbiert, wie ebenfalls schon WERTZ festgestellt hat. Durch Variation der Kationen bzw. Anionen des adsorbierenden Salzes sollte weiterhin versucht werden, den oben erwähnten Elektronenübergang auch vom topochemischen Standpunkt aus festzulegen und so die Chemisorption jedenfalls für diesen speziellen Fall auf definierte Vorgänge zurückzuführen.

2. EXPERIMENTELLES

Das Malachitgrün-*o*-carbonsäurelacton (MGL) wurde nach O. FISCHER⁵⁾ dargestellt und mehrmals aus Alkohol bis zur Konstanz von Schmelzpunkt (192°)⁶⁾ und Absorptionsspektrum (in Methanol) umkristallisiert.

Adsorbentien: LiCl, NaBr und NaJ (reinst), NaCl, NaF und KCl p. a. von Merck. RbCl und LiF standen in Form von großen, aus p. a.-Präparaten gezüchteten Einkristallen zur Verfügung⁷⁾, CsCl war ein hochgereinigtes kristallines Pulver⁸⁾.

MgSO₄ wurde aus MgSO₄·7H₂O p. a. von Merck durch vorsichtiges Erhitzen zunächst auf 150° (Verlust von 6H₂O), dann auf 200° (Verlust des restlichen Wassers) hergestellt. CaSO₄ wurde aus CaSO₄·2H₂O p. a. von Merck durch Entwässern bei 200° gewonnen. BaSO₄ (reinst) von Merck. MgO und CaO p. a. von Merck. SiO₂ „zur Verteilungschromatographie“ von Merck. Polyäthylen (Hostalen-S) der Farbwerke Hoechst.

Einzelheiten über die Trocknung dieser Adsorbentien bei den jeweiligen Messungen.

Obwohl die zu untersuchenden Präparate wesentlich weniger empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit waren als das früher untersuchte *p*-Dimethylamino-azobenzol, wurden trotzdem alle Meßproben unter Luftausschluß nach dem beschriebenen Verfahren³⁾ hergestellt und gemessen. MGL wurde zusammen mit den vorgetrockneten Adsorbentien ebenfalls unter Luftausschluß jeweils 5 Stdn. in einer Kugelmühle mit Achatbechern gemahlen. Bei längerem Mahlen änderte sich das Reflexionsvermögen nicht mehr.

Zur Aufnahme der diffusen Reflexionsspektren diente das lichtelektrische Zeiß-Spektralphotometer PMQ II mit Reflexionszusatz RA 2; Strahlungsquelle war eine Glühlampe bzw. Wasserstofflampe H 30; als Empfänger diente ein Elektronenvervielfacher (RCA, I P 28).

4) Z. physik. Chem. [N. F.] **18**, 206 [1958]. 5) Liebigs Ann. Chem. **206**, 92 [1881].

6) F. RÖMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2936 [1909].

7) Für die Überlassung dieser Präparate sind wir Herrn Dr. HAUSSÜHL vom Mineralogischen Institut der Universität zu Dank verpflichtet.

8) Dieses wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. WEISSKIRCHNER vom Mineralogischen Institut der Universität zur Verfügung gestellt.

Die maximale Bandbreite betrug nur wenige Å. Zur Darstellung der Spektren sind die Logarithmen der KUBELKA-MUNK-Funktion

$$\log F(R_{\infty}) = \log \epsilon + \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad \log \frac{F(R_{\infty})}{c} = \log \epsilon + \text{konst.}$$

in Abhängigkeit von der Wellenzahl aufgetragen, also die „typischen Farbkurven“ der Adsorpte, die bis auf eine konstante Verschiebung in Ordinatenrichtung mit den wahren Absorptionskurven übereinstimmen.

Als Weißstandards dienten, außer bei RbCl und CsCl, die jeweiligen Adsorbentien in reiner Form, ebenfalls 5 Stdn. gemahlen und in gleicher Weise wie die Adsorbentien selbst thermisch vorbehandelt.

RbCl und CsCl waren nur in so kleinen Mengen vorhanden, daß es nicht möglich war, einen Teil davon als Weißstandard zu verwenden. Diese beiden Adsorbentien wurden deshalb zunächst in reiner Form gegen NaCl als Standard gemessen. Da sich hierbei nur innerhalb der Fehlergrenze liegende Unterschiede der Reflexionswerte feststellen ließen, wurde in diesen beiden Fällen NaCl als Standard benutzt.

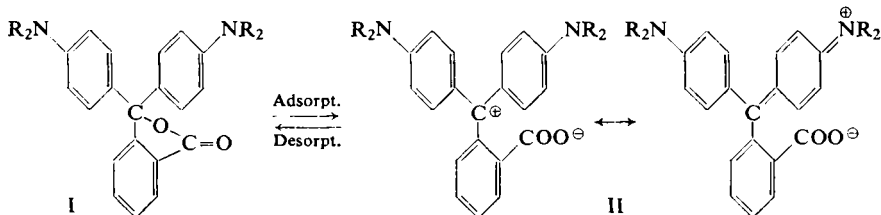
Die mit Quarzplatten gegen Luft und Feuchtigkeit abgeschlossenen Proben zeigten über mehrere Tage innerhalb der Fehlergrenze der Methode konstantes Reflexionsvermögen. Wurden die Quarzplättchen entfernt und die Proben an der Luft stengelassen, so verblaßte die (blaue) Farbe der Adsorpte, und die Spektren waren nicht mehr reproduzierbar. Bei erneutem Aufsetzen der Quarzplättchen blieb die Farbe wieder konstant, bis abermals die Deckgläschen entfernt wurden. Dieses Verhalten der Proben ist charakteristisch für die Verdrängung der adsorbierten Molekeln durch Wasserdampf, wie sie schon beim *p*-Dimethylamino-azobenzol in noch stärkerem Maße beobachtet wurde.

3. MESSERGEBNISSE

a) Spektrum des freien und des chemisorbierten Lactons

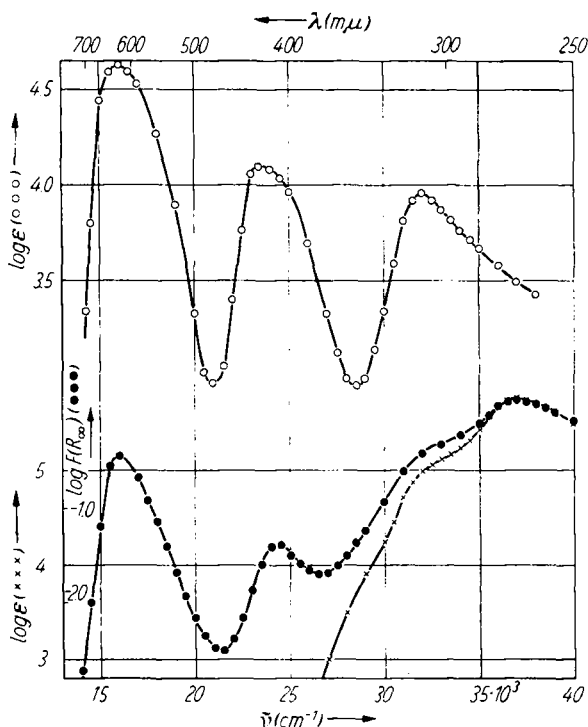
Das Lacton ist in kristallisierter Form weiß, seine Lösungen, auch in Säuren, sind farblos. Bei der Adsorption aus wasserfreier Benzollösung an hochgetrocknete Adsorbentien oder beim trockenen Verreiben mit solchen entsteht ein blaues Adsorpt.

In Abbild. 1 ist das Spektrum der methanolischen Lösung dem Reflexionsspektrum des an NaCl adsorbierten Lactons gegenübergestellt, NaCl war vorher bei 400° getrocknet, der Molenbruch des MGL betrug $x = 7.46 \cdot 10^{-4}$. Charakteristisch für das Spektrum des Adsorpts sind die beiden Banden bei 16000 und 24000 cm^{-1} , die auch im Durchsichtsspektrum des Malachitgrüns zu beobachten sind⁹⁾, das ebenfalls in Abbild. 1 wiedergegeben ist. Die Annahme liegt nahe, daß der Lactonring bei der Adsorption des MGL aufgespalten wird, wobei ein Zwitterion entsteht, dessen mesomere Struktur der des Malachitgrüns analog ist:



⁹⁾ H. MOHLER und H. FORSTER, Z. analyt. Chem. **108**, 167 [1937]; G. N. LEWIS und J. BIGEISEN, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2102 [1943].

Da es bekanntlich nicht gelingt, das MGL durch Schmelzen oder Erhitzen in Lösung in das Zwitterion überzuführen, bedarf die Ringspaltung offenbar einer hohen Aktivierungsenergie, die durch Adsorption auf Grund VAN DER WAALSScher Kräfte allein nicht so weit herabgesetzt werden dürfte, daß die Aufspaltung bereits bei Raum-



Abbild. 1. Spektrum des MGL in Methanollösung ($\times \times \times$), des Malachitgrüns in Methanol-lösung (ooo), des MGL an NaCl adsorbiert ($\bullet \bullet \bullet$)

temperatur stattfinden kann. Deshalb ist anzunehmen, daß es sich hier analog wie beim früher untersuchten *p*-Dimethylamino-azobenzol um eine Chemisorption handelt. Im Vergleich zum Buttergelb ist die Adsorptionsverbindung gegen Verdrängung durch Wasserdampf relativ beständig: Das MGL wird bei Luftzutritt sehr langsam desorbiert, denn die Farbe des Zwitterions verschwindet erst nach einigen Stunden, während dies beim Buttergelb in wenigen Sekunden bzw. Minuten (je nach dem Träger) der Fall war.

Über den Bindungscharakter bei dieser Chemisorption läßt sich zunächst nichts Sicheres aussagen. Auszuschließen ist lediglich die Vorstellung, daß das primär entstehende Carbenium-Kation durch eine im wesentlichen kovalente Bindung an ein Anion des Gitters gebunden werden könnte. In diesem Fall müßte das Spektrum des Adsorpts dem des farblosen Malachitgrün-carbinols ähnlich sein. Die Analogie des Spektrums mit dem des Malachitgrün-Kations weist vielmehr darauf hin, daß das Resonanzsystem II als solches erhalten bleibt. Es ist daher zu vermuten und wird durch die unten wiedergegebenen Messungen bestätigt, daß es sich um eine mehr

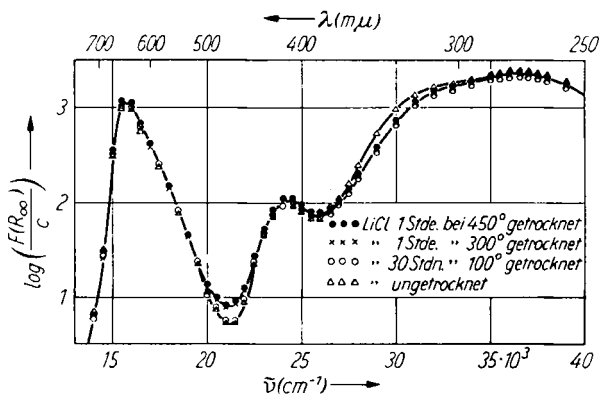
oder weniger unpolare Bindung der Carboxylatgruppe an die Kationen des Gitters handelt, was auch deswegen wahrscheinlich ist, weil die negative Ladung des Zwitterions weitgehend in der Carboxylatgruppe lokalisiert bleibt, während die positive Ladung sich durch Resonanz über den größeren Teil der Molekel verteilt. Man kann dies auch so formulieren, daß die Chemisorption und die damit verknüpfte Ringspaltung des Lactons im wesentlichen durch die polarisierende Wirkung der Gitterkationen des Adsorbens zustande kommt.

Ist diese Auffassung richtig, so sollte man erwarten, daß die Lage des Gleichgewichts $I \rightleftharpoons II$ zwischen chemisorbiertem und desorbiertem bzw. lediglich physikalisch adsorbiertem MGL, wie es oben formuliert wurde, unter sonst gleichen Bedingungen (Grenzflächenkonzentration, Gittertyp, Korngröße des Adsorbens, Temperatur) im wesentlichen von Ladung und Größe der Kationen des Gitters abhängt. Um dies zu prüfen, haben wir zunächst die Reflexionsspektren unter möglichstster Konstanzhaltung der äußeren Versuchsbedingungen an den Alkalichloriden untersucht. Gleichzeitig wurde dabei der Einfluß adsorbierten Wassers, d. h. der Trocknung der Adsorbentien auf das Reflexionsspektrum des adsorbierten MGL geprüft.

b) Adsorption an den Alkalichloriden

LiCl: Es wurden vier Proben gemessen, bei denen das LiCl jeweils in der angegebenen Weise vorgetrocknet war:

- I. LiCl 1 Stde. bei 450° getrocknet; $x = 7.78 \cdot 10^{-4}$
- II. LiCl 1 Stde. bei 300° getrocknet; $x = 7.85 \cdot 10^{-4}$
- III. LiCl 30 Stdn. bei 100° getrocknet; $x = 7.92 \cdot 10^{-4}$
- IV. LiCl ungetrocknet; $x = 7.90 \cdot 10^{-4}$

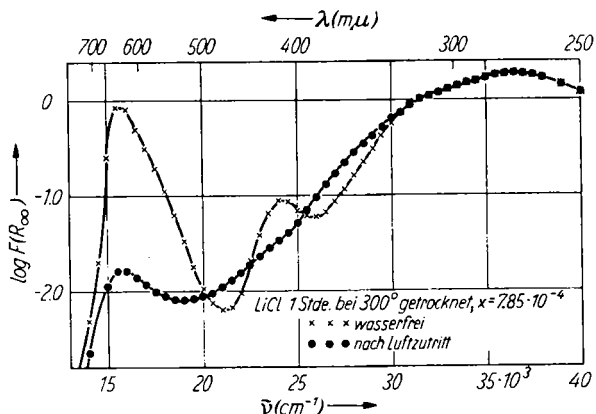


Abbild. 2. Spektrum des MGL an LiCl, nach verschieden intensiver Vortrocknung, adsorbiert

Die Spektren sind in Abbild. 2 wiedergegeben. Da LiCl sehr hygroskopisch ist, ist die letzte Stelle der Molenbrüche x unsicher. Um die durch die Einwaage bedingten geringen Konzentrationsunterschiede zu eliminieren, ist $\log \frac{F(R_{\infty})}{c}$ als Funktion der Wellenzahl aufgetragen. Man sieht, daß die unterschiedliche Trocknung des Adsorbens praktisch keinen Einfluß auf den Grad der Ringspaltung ausübt, was bedeutet, daß adsorbiertes Wasser in der Grenzfläche vom Lacton verdrängt wird. Bei Luft-

und Feuchtigkeitszutritt (Abnahme der Deckplatten) verblaßt die Farbe des Adsorpts außerordentlich langsam, d. h. auch bei Überschuß an Wasser wird das Zwitterion nur sehr schwer aus der Grenzfläche verdrängt. Das hat z. B. zur Folge, daß reines LiCl an der Luft sehr viel rascher zerfließt als LiCl, an das eine monomolekulare Schicht des MGL adsorbiert ist.

In Abbild. 3 ist das Spektrum eines feuchten Kristallbreis nach 12stdg. Stehen an der Luft wiedergegeben. Die beiden charakteristischen Banden des Zwitterions sind noch deutlich zu erkennen. Selbst nach völligem Zerfließen der Kristalle zeigt die gesättigte wäßrige Lösung noch einen bläulichen Farbton, der erst beim Verdünnen ganz verschwindet.



Abbild. 3. Abnahme der Farbintensität von MGL an LiCl adsorbiert nach 12stdg. Stehenlassen an feuchter Luft

NaCl: Es wurden ebenfalls vier Proben ähnlicher Konzentration untersucht in Abhängigkeit von der Vortrocknung des Adsorbens:

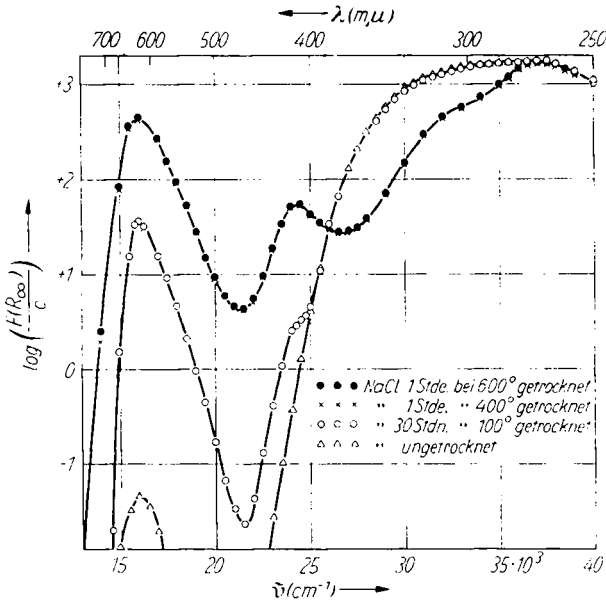
- I. NaCl 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 7,59 \cdot 10^{-4}$
- II. NaCl 1 Stde. bei 400° getrocknet; $x = 7,46 \cdot 10^{-4}$
- III. NaCl 30 Stdn. bei 100° getrocknet; $x = 7,43 \cdot 10^{-4}$
- IV. NaCl ungetrocknet; $x = 7,44 \cdot 10^{-4}$

Wie aus Abbild. 4 hervorgeht, macht sich hier im Gegensatz zum LiCl der Einfluß der Vortrocknung erheblich bemerkbar; selbst eine 30stdg. Trocknung des NaCl bei 100° genügt nicht, um das Wasser aus der Grenzfläche zu entfernen, und es wird offenbar auch nicht vom Lacton verdrängt. Erst bei vollständiger Entfernung des adsorbierten Wassers erhält man die volle Intensität der typischen Farbkurve des Zwitterions. Dem entspricht, daß bei Zutritt feuchter Luft die Farbe der Proben wesentlich rascher verblaßt als beim LiCl, d. h. das Lacton wird in der NaCl-Grenzfläche sehr viel leichter von Wasser verdrängt als in der LiCl-Grenzfläche.

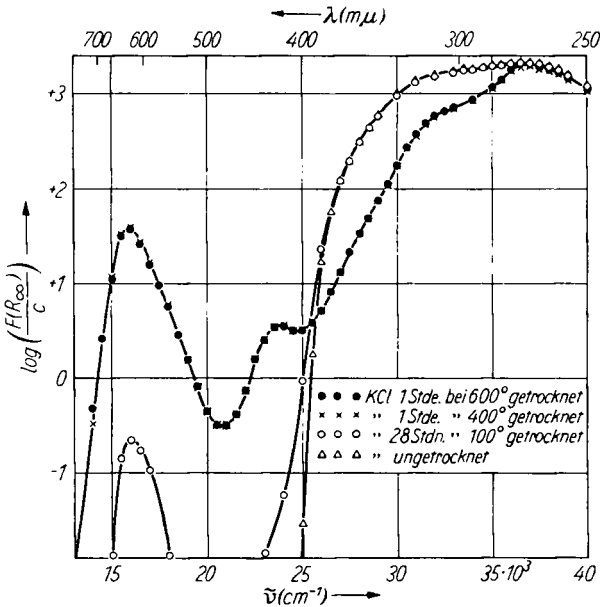
KCl: Die Reflexionsspektren der vier Proben

- I. KCl 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 7,46 \cdot 10^{-4}$
- II. KCl 1 Stde. bei 400° getrocknet; $x = 7,40 \cdot 10^{-4}$
- III. KCl 28 Stdn. bei 100° getrocknet; $x = 7,30 \cdot 10^{-4}$
- IV. KCl ungetrocknet; $x = 7,51 \cdot 10^{-4}$

sind in Abbild. 5 wiedergegeben.



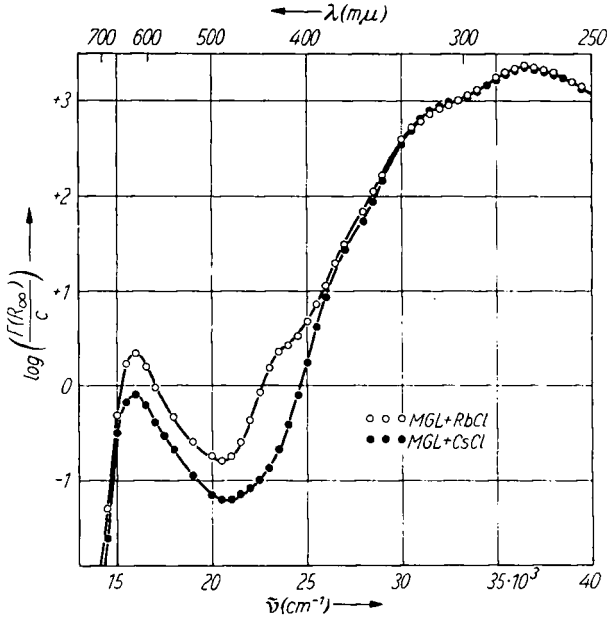
Abbild. 4. Spektrum des MGL an NaCl, nach verschieden intensiver Vortrocknung, adsorbiert



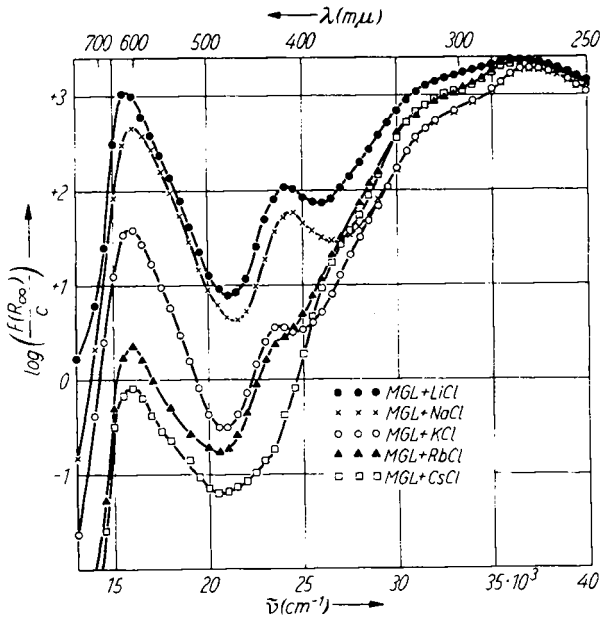
Abbild. 5. Spektrum des MGL an KCl, nach verschieden intensiver Vortrocknung, adsorbiert

Wie der Vergleich mit Abbild. 4 zeigt, ist der Einfluß der Vortrocknung hier bereits sehr groß. Die Probe III erschien für das Auge noch eben schwach bläulich, die Probe IV rein weiß. Das bestätigt die Beobachtung von WERTZ, der bei der Adsorption von

MGL an (ungetrocknetem) KCl keinen Farbeffekt mehr feststellte. Das Ausbleichen der Farbe bei Zutritt feuchter Luft verläuft hier bereits sehr schnell, nach etwa 5 Stdn.



Abbild. 6. Spektrum des MGL an RbCl und CsCl, nach einstündiger Vortrocknung bei 400°, adsorbiert



Abbild. 7. Reflexionsspektren des MGL, adsorbiert an den hochgetrockneten Alkalichloriden bei gleicher Konzentration und gleicher Korngröße

erschien auch die Probe II bereits weiß, und die Banden des Zwitterions konnten nur spektrometrisch gerade noch nachgewiesen werden.

RbCl und CsCl: Es wurde nur je eine Probe derselben Konzentration untersucht, wobei beide Salze bei 400° 1 Stde. lang vorgetrocknet waren. Selbst diese Proben waren nur noch schwach bläulich, ihre Spektren sind in Abbild. 6 wiedergegeben. Adsorpte bei unvollständiger Trocknung blieben rein weiß.

In Abbild. 7 sind die Reflexionsspektren der Adsorpte an den extrem getrockneten Alkalichloriden gemeinsam dargestellt. Die beiden für das Zwitterion charakteristischen Banden nehmen von LiCl bis CsCl monoton an Intensität ab, während ihre spektrale Lage sich praktisch nicht ändert. Da dies unter den gewählten Bedingungen weder durch teilweise Blockierung der Grenzfläche durch Wasser noch durch verschiedene Korngröße der Adsorbentien bedingt sein kann, muß es sich offenbar um eine Verschiebung des oben erwähnten Gleichgewichts zwischen chemisorbierten und physikalisch adsorbierten Molekeln durch Variation der Größe der Gitterkationen handeln. Die von Li⁺ nach Cs⁺ abnehmende polarisierende Wirkung der Kationen verschiebt dieses Gleichgewicht zunehmend nach links. Im gleichen Sinne kann die von Li⁺ nach Cs⁺ zunehmende Unbeständigkeit der blauen Adsorpte gegen Luftfeuchtigkeit gedeutet werden, da mit abnehmender Festigkeit der Bindung der Carboxylatgruppe an das Kation das Adsorpt leichter durch Wasser verdrängt wird.

c) Adsorption an Erdalkalisulfaten und -oxyden

Eine analoge Abhängigkeit der Bandenintensität von der Größe des Kations beobachtet man bei der Adsorption von MGL an den Erdalkalisulfaten, wie aus Abbild. 8 hervorgeht. Es wurden folgende Proben ähnlicher Konzentration untersucht:

- I. MgSO₄ 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 4.24 \cdot 10^{-4}$
- II. CaSO₄ 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 3.94 \cdot 10^{-4}$
- III. BaSO₄ 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 4.10 \cdot 10^{-4}$

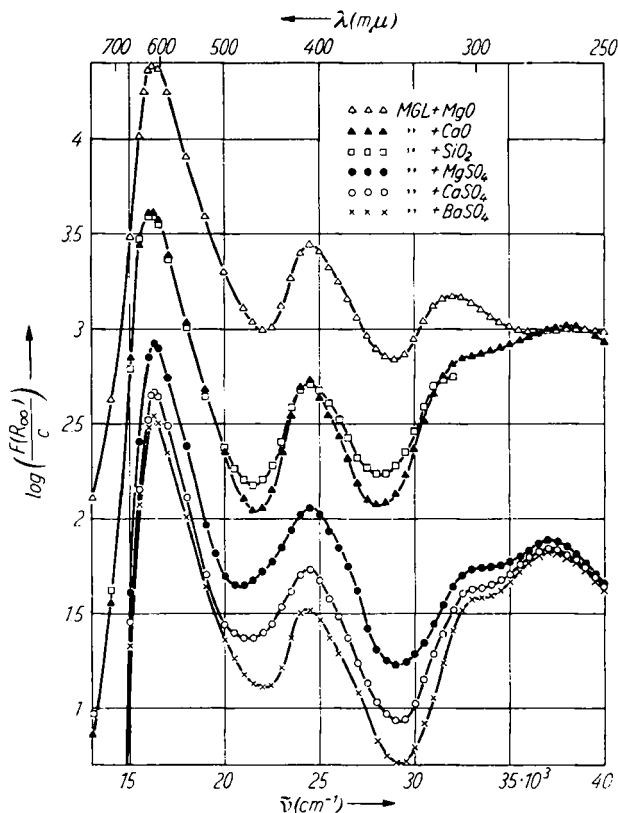
Die Lage der für das Zwitterion charakteristischen Banden ist gegenüber den Adsorpten an den Alkalichloriden kaum verändert, die Intensität der Banden ist trotz der merklich kleineren Konzentration etwa ebenso groß wie an LiCl und NaCl und relativ weniger abgestuft. Dies dürfte teils auf der stärker polarisierenden Wirkung der zweiwertigen Kationen beruhen, die das Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ mehr nach rechts verschiebt, teils auch auf der Verschiedenheit der Streufaktoren bei den Chloriden bzw. Sulfaten.

Auffallend ist die bei gleicher Konzentration sehr viel höhere Intensität dieser Banden bei den Adsorpten an Oxyden. Hier wurden untersucht:

- I. MgO 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 3.93 \cdot 10^{-4}$
- II. CaO 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 3.91 \cdot 10^{-4}$
- III. SiO₂ 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 4.39 \cdot 10^{-4}$

Auch in diesem Fall nimmt zwar die Intensität der Banden des Zwitterions von MgO zu CaO hin ab, doch ist der Intensitätsunterschied bei gleicher Lage der Banden sehr viel größer als bei den entsprechenden Sulfaten. Die Deutung dieser Ergebnisse, verglichen mit denen bei den Alkali- und Erdalkalisalzen, bleibt offen. Möglicherweise ist dafür zum Teil die sehr viel größere spezifische Oberfläche der Oxyde und die dadurch bedingte größere Anzahl aktiver Zentren oder der hohe Fehlordnungsgrad

der Kristalle verantwortlich zu machen, außerdem sind jedoch die Streufaktoren der KUBELKA-MUNK-Funktion bei den Chloriden, Sulfaten und Oxyden sicherlich verschieden, so daß die Intensitäten nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind.



Abbild. 8. Spektren des MGL, adsorbiert an hochgetrockneten Erdalkalisulfaten und Oxyden

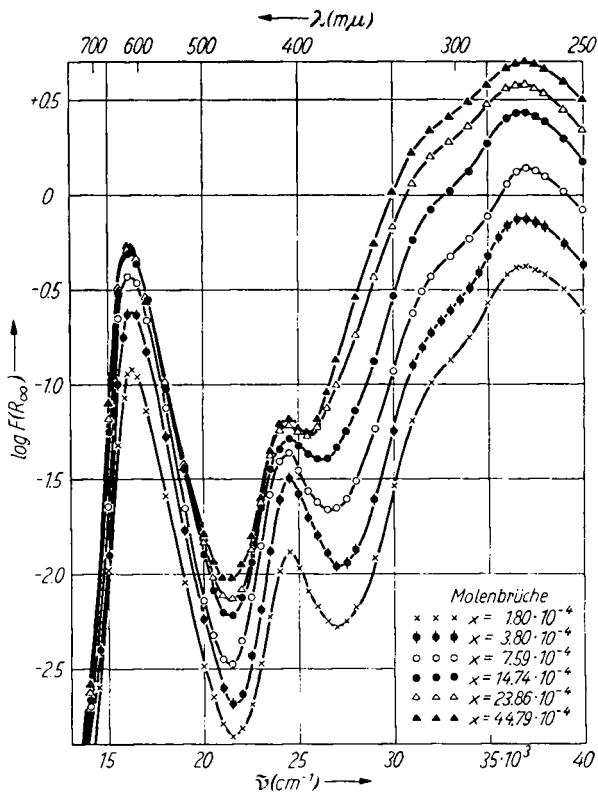
d) Konzentrationsabhängigkeit der Reflexionsspektren

Wie beim früher untersuchten *p*-Dimethylamino-azobenzol kann man mit Hilfe der Konzentrationsabhängigkeit der Reflexionsspektren nachweisen, daß das MGL nebeneinander chemisorbiert und physikalisch adsorbiert wird, und zwar auch dann, wenn die Grenzfläche noch nicht vollständig von einer monomolekularen Adsorptionsschicht besetzt ist.

In Abbild. 9 ist diese Konzentrationsabhängigkeit an hochgetrocknetem NaCl als Adsorbens wiedergegeben. Der Konzentrationsbereich erstreckte sich von etwa 2 bis $45 \cdot 10^{-4}$ (Molenbruch). Analoge Spektren wurden an KCl als Adsorbens aufgenommen. Trägt man die $F(R_{\infty})$ -Werte der Maxima der längstwelligsten Bande gegen den Molenbruch des MGL auf, so erhält man die Kurven I bzw. III, die die charakteristische Form der Adsorptionsisotherme einer Chemisorption besitzen (Abbild. 10).

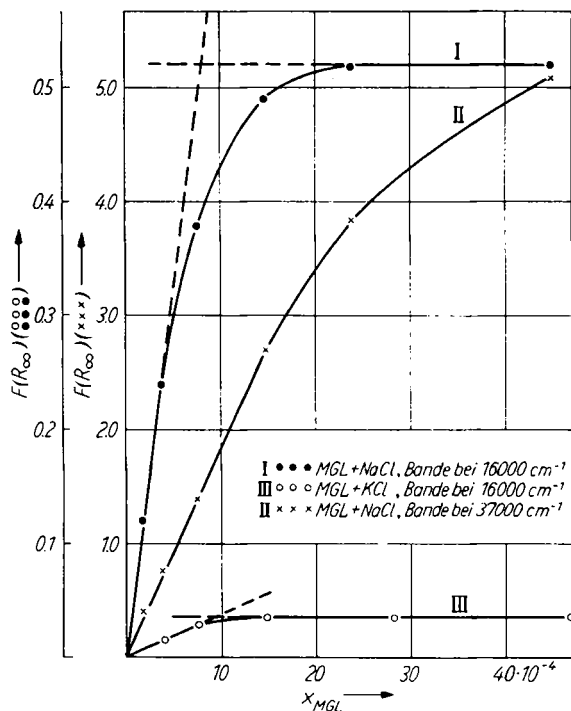
Aus ihnen geht hervor, daß bis etwa $x = 5 \cdot 10^{-4}$ die KUBELKA-MUNK-Funktion $F(R_{\infty}) \sim x$ gültig ist, daß jedoch mit zunehmender Konzentration die Isotherme

umbiegt und sich einem konstanten Grenzwert nähert, der nicht überschritten wird. Durch Extrapolation erhält man den Sättigungsmolenbruch der Chemisorption zu $8 \text{ bis } 9 \cdot 10^{-4}$, ein Wert, der mit dem für Buttergelb an BaSO_4 gefundenen vergleichbar ist. Dagegen zeigt der Vergleich der Kurven I und III, daß letztere in ihrem linearen Teil viel flacher ansteigt als I, und daß ihr Grenzwert etwa 25mal niedriger liegt als der von I. Da die Korngröße der Adsorbentien und damit die Grenzfläche in beiden Fällen etwa gleich war, können diese Beobachtungen nur dadurch gedeutet werden, daß das Gleichgewicht $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ in der Grenzfläche des NaCl sehr viel stärker nach rechts verschoben ist als in der des KCl, was wiederum die oben gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt.



Abbild. 9. Konzentrationsabhängigkeit der KUBELKA-MUNK-Funktion verschiedener Banden des MGL an hochgetrocknetem NaCl

Trägt man die $F(R_\infty)$ -Werte der Maxima der Bande bei $\tilde{\nu} = 37000 \text{ cm}^{-1}$ gegen x auf, so erhält man die Kurve II. Diese Bande tritt auch in Lösung auf (vgl. Abbild. 1) und ist charakteristisch für das unaufgespaltene Lacton. Hier handelt es sich um den Typ einer physikalischen Adsorption, bei der keine Sättigungsgrenze auftritt, weil die Molekeln in mehreren Schichten übereinander adsorbiert werden können. Beide Adsorptionstypen lassen sich somit nebeneinander aus den Reflexionsspektren ableiten.



Abbild. 10. Aus Reflexionsmessungen ermittelte Adsorptionsisothermen des MGL an hochgetrocknetem NaCl bzw. KCl

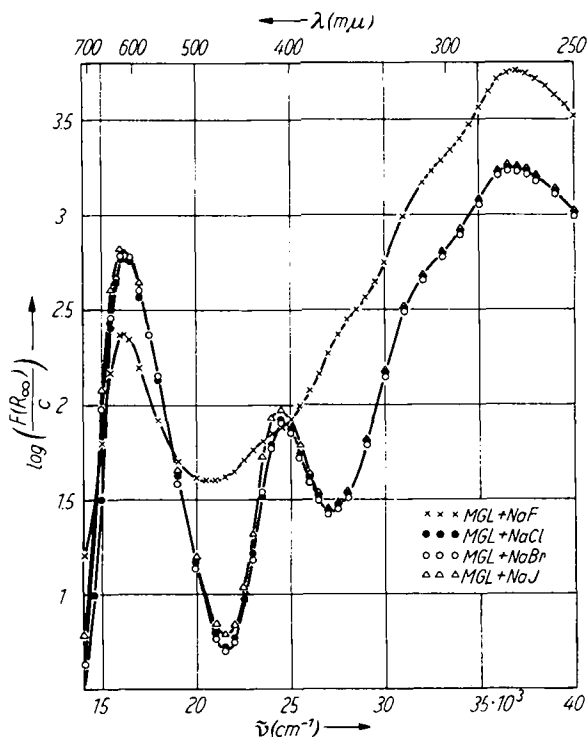
e) Einfluß der Gitteranionen auf die Chemisorption

Eine weitere Stütze für die Auffassung, daß die Chemisorption des MGL unter Aufspaltung des Lactonrings eine Folge der polarisierenden Wirkung der Kationen des Adsorbens-Gitters ist, bilden schließlich einige Messungen von Reflexionsspektren an Natrium- und Lithiumhalogeniden unter Variation des Anions. Es wurden folgende Proben untersucht:

- I. NaF 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 3.9 \cdot 10^{-4}$
- II. NaCl 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 3.8 \cdot 10^{-4}$
- III. NaBr 1 Stde. bei 600° getrocknet; $x = 3.9 \cdot 10^{-4}$
- IV. NaJ 1 Stde. bei 550° getrocknet; $x = 4.3 \cdot 10^{-4}$

Die Spektren sind in Abbild. 11 wiedergegeben. Man entnimmt ihr, daß der Einfluß verschiedener Anionen in der Reihe vom Chlorid zum Jodid praktisch innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt. Ein beträchtlicher Unterschied ist jedoch beim Übergang vom Chlorid zum Fluorid zu beobachten. Das gleiche wurde auch bei den Lithiumsalzen beobachtet. Eine unterschiedliche Wasserbelegung der Grenzfläche wurde auch hier durch Variation der Vortrocknung ausgeschlossen, das Spektrum bleibt ungeändert, wenn man NaF bzw. LiF bei 800° bzw. 750° vortrocknet. Bei den Fluoriden geht die Chemisorption gegenüber den übrigen Halogeniden des gleichen Kations beträchtlich zurück, d. h. das Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ scheint nach links ver-

schoben zu sein. Daß diese Deutung nicht ausreicht, geht jedoch daraus hervor, daß die Intensität der kurzwelligen, dem ungespaltenen Lacton zuzuordnenden Banden (vgl. Abbild. 1) trotz gleicher Gesamtkonzentration wesentlich größer ist, als bei den übrigen Halogeniden, wo sie stets ungefähr zusammenfallen. Ähnliche Unterschiede



Abbild. 11. Spektrum des MGL, adsorbiert an den hochgetrockneten Natriumhalogeniden bei gleicher Konzentration

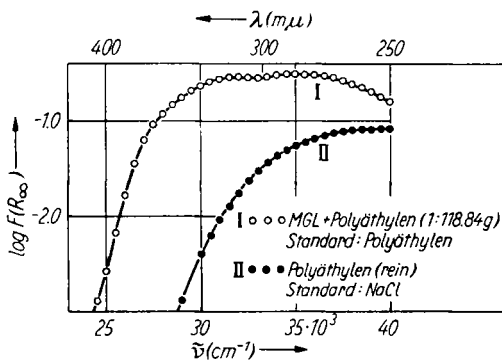
wurden bereits bei den Oxyden bzw. Sulfaten als Adsorbentien beobachtet (vgl. Abbild. 8). Hier spielt offenbar der Einfluß des Streufaktors in der KUBELKA-MUNK-Funktion eine Rolle, durch den ja die $F(R_{\infty})$ -Werte mitbestimmt werden. Nur bei gleicher Korngröße der Adsorbentien sind die $F(R_{\infty})$ -Werte miteinander vergleichbar, worauf früher schon mehrfach hingewiesen wurde¹⁰⁾. Tatsächlich fallen die Fluoride stets wesentlich feinkörniger an als die übrigen Halogenide, was mit der geringen Deformierbarkeit des F^{\ominus} -Ions in Zusammenhang stehen dürfte.

Daß die Chemisorption des MGL unter Aufspaltung des Lactonrings tatsächlich auf der polarisierenden Wirkung der Ionen des Adsorbens beruht, geht daraus hervor, daß bei der Adsorption an anderen Stoffen die Aufspaltung ausbleibt.

In Abbild. 12 ist das Reflexionsspektrum des MGL, an Polyäthylen (Hostalen S) adsorbiert, wiedergegeben. Letzteres wurde 60 Stdn. bei 100° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet und mit MGL im Verhältnis 118:1 vermahlen. Hier treten die Banden des

¹⁰⁾ Vgl. G. KORTÜM und J. VOGEL, Z. physik. Chem. N. F. **18**, 230 [1958].

Zwitterions nicht auf, die Probe bleibt rein weiß. Lediglich die UV-Banden des Lactons treten auf, sind jedoch wegen der Eigenabsorption des Polyäthylens in diesem Gebiet (vgl. Kurve II) verzerrt.



Abbild. 12. Spektrum des an trockenem Polyäthylen adsorbierten MGL

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE schulden wir für die Unterstützung dieser Messungen unseren aufrichtigen Dank.

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

Über Säuren des Schwefels, XXIV¹⁾

Zur Kenntnis der Rhodanschwefelsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. November 1959)

Rhodanschwefelsäure konnte nach zwei Verfahren dargestellt werden: durch Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Silberrhodanid und durch Addition von Schwefeltrioxyd an Rhodanwasserstoff. Einige Eigenschaften der neuen Verbindung, besonders ihr Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff, werden beschrieben.

An Halogenschwefelsäuren sind die Verbindungen FSO_3H , ClSO_3H und BrSO_3H sowohl frei als auch in Form ihrer Salze bekannt. Als erstes Salz einer Pseudohalogen-schwefelsäure erhielt W. TRAUBE²⁾ das Kaliumsalz der Azidoschwefelsäure aus Kalium-nitrit und Hydrazinschwefelsäure. Z. CSÜRÖS³⁾ gelang 1951 die Darstellung der freien Säure aus Stickstoffwasserstoffsäure und Chlorschwefelsäure in Chloroform, wobei allerdings eine Isolierung der Verbindung aus dem Lösungsmittel nicht durchführbar

¹⁾ XXIII. Mittel.: M. SCHMIDT und G. TALSKY, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 938 [1914].

³⁾ Z. CSÜRÖS, K. ZECH und S. ZECH, Acta chim. Acad. Sci. hung. **2**, 84 [1951].