Strukturbestimmung von Molekülen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen

1. Mitteilung. Die Struktur des $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ *

JOACHIM HAASE, WOLFGANG STEINGROSS und WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Chemische Physik der Universität Kiel **

(Z. Naturforsch. **22 a**, 195—199 [1967]; eingegangen am 3. November 1966)

Es wird über die Bestimmung der Struktur des Tertiärbutylchloracetylen mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen berichtet. Der aus mikrowellenspektroskopischen Messungen erhaltene Abstand der $\equiv\text{C}-\text{C}_t$ -Bindung von $r=1,47\text{ Å}$ wurde durch die Elektronenbeugungsmessungen bestätigt. Die aus den gemessenen Atomabständen ermittelten Bindungswinkel am tertiären Kohlenstoffatom und am Methylkohlenstoffatom werden im Zusammenhang mit der Abhängigkeit der kovalenten Radien dieser Atome vom Winkel diskutiert.

Die Längen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung einerseits und die Längen der dieser Bindung benachbarten $\text{C}-\text{C}$ -Bindung andererseits stimmen in den Halogenderivaten (1-Halogenpropin-1) des Methylacetylen gut überein. Gegenüber dem Methylacetylen zeigt das Tertiärbutylacetylen eine Abweichung der der Acetylenbindung benachbarten $\text{C}-\text{C}$ -Bindung. LIDE¹ fand auf Grund von mikrowellenspektroskopischen Messungen am Tertiärbutylacetylen einen erheblich größeren Abstand von $1,49\text{ Å}$ gegenüber dem gewöhnlich zu $1,46\text{ Å}$ angegebenen $\text{C}-\text{C}$ -Abstand, der einer Dreifachbindung benachbart ist. Ein ähnliches Ergebnis erhielt LIDE¹ am Tertiärbutylcyanid. Diese Ergebnisse scheinen den von LIDE¹ postulierten Befund zu bestätigen, daß Bindungen, die von einem tertiären C-Atom ausgehen, um etwa $0,03\text{ Å}$ länger sind als die von einem primären C-Atom (CH_3 -Gruppe) ausgehenden Bindungen.

Bei den von BODENSEH, GEGENHEIMER, MENNICKE und ZEIL² durchgeführten mikrowellenspektroskopischen Messungen am Tertiärbutylchloracetylen zeigte sich, daß der der Acetylenbindung benachbarte $\text{C}-\text{C}$ -Abstand erheblich kürzer ist als der am Tertiärbutylacetylen von LIDE erhaltene Wert. Wir haben daher eine Strukturbestimmung des Tertiärbutylchloracetylen mit der Methode der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt, die außerdem noch Aufschluß über die Länge der Acetylenbindung und

die Bindungsverhältnisse der Methylgruppen geben sollte. Die erhaltenen Ergebnisse sollen dann auch mit den von ZEIL³ über den vierbindigen Kohlenstoff der Symmetrie C_{3v} gemachten Betrachtungen verglichen werden.

Experimentelles

Beugungsaufnahmen von Tertiärbutylchloracetylen wurden mit der von uns in Zusammenarbeit mit der Firma Trüb-Täuber & Co. A.G., Zürich (jetzt Elektronenoptische Abteilung der Firma Balzers A.G.)^{4,5} entwickelten Elektronenbeugungsanlage bei drei verschiedenen Kameralängen von 1000, 500 und 250 mm gemacht. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug rund 60 kV.

Bei den ersten Probeaufnahmen am $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ trat eine experimentelle Schwierigkeit auf, die bei vorher von uns untersuchten Substanzen nicht beobachtet worden war: Der auf den Elektronensumpf, d. i. das Zentrum der Sektorblende, zentrierte Elektronenstrahl begann beim Einlassen der Substanz durch die Düse in die Apparatur unkontrollierbar zu wandern. Das Photographieren des Beugungsbildes war unter diesen Umständen unmöglich. Das Wandern des Strahls im Tubus wurde folgendermaßen erklärt: An den Innenwänden der Kühlfalle, die der Einlaßdüse unmittelbar gegenüber angeordnet ist und die das eintretende Gas sofort ausfrieren soll, schlägt sich der größte Teil des aus der Düse ausströmenden Gases in unmittelbarer Nähe der Durchtrittsöffnungen für den Elektronenstrahl nieder. Durch Streuelektroden wird

* Im Auszug vorgetragen von J. HAASE auf der 65. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie in Freudenstadt im Mai 1966.

** Derzeitige Anschrift: 75 Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35.

¹ L. J. NUGENT, D. E. MANN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **36**, 965 [1962].

² H. K. BODENSEH, R. GEGENHEIMER, J. MENNICKE u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **22 a** [1967], im Druck.

³ W. ZEIL, Angew. Chem. **73**, 751 [1961].

⁴ W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. **74**, 84 [1966].

⁵ L. WEGMANN, J. HAASE u. W. ZEIL, 6. Intern. Congr. Electron Microscopy, Kyoto 1966.

die so gebildete Isolationsschicht aufgeladen und bildet in der Nähe der Düse und des durch die Kühlfalle und das Blendsystem der Düse durchtretenden Elektronenstrahls erhebliche Störfelder, deren zeitliches Anwachsen beobachtet werden konnte.

Diese Störung wurde durch die in Abb. 1 dargestellte Zusatzeinrichtung am Düsensystem beseitigt. An das Düsenrohr D wurde bei W ein langes Kupferrohr H, das mit den erforderlichen Durchtrittsöffnungen für den Elektronenstrahl versehen ist, aufgesetzt. Das Kupferrohr hat an der Stelle W einen guten Wärmekontakt, so daß durch die Heizung der Düse gleichzeitig das Kupferrohr auf die Temperatur des gesamten Gaseinlaßsystems gebracht wird. Das warme Rohr bewirkt, daß sich das durch die Düse einströmende Gas nicht mehr an den Stellen I_1 kondensieren kann, sondern erst im hinteren Teil der Kühlfalle bei I_2 ausgefroren wird. Auf diese Weise können die störenden Aufladungen vermieden und das Beugungsbild kann photographiert werden.

Abb. 1. Schnittzeichnung durch die abgeänderte Kühleinheit. A=flüssige Luft, B=Heizflüssigkeit für die Düse, D=Düsen-system, Dü=Düse, ES=Richtung des Elektronenstrahles, G=Gaseinlaß, H=Kupferrohr, I_1 =Stellen, an denen sich das Gas vor dem Einbau des Kupferrohres kondensierte, I_2 =Stelle, an der sich das Gas nach dem Einbau des Kupferrohres kondensiert, K=Kühlfalle, W=Übergangsstück von der Düsen-einheit zum Kupferrohr.

Auswertung und Ergebnisse

Bei jeder Kameralänge wurden außer zwei Eichbeugungsaufnahmen zur Wellenlängenbestimmung (ZnO) mehrere Aufnahmen der Gasbeugung durchgeführt, von denen jeweils vier Aufnahmen pro Kameralänge ausgewertet wurden. Die Auswertung erfolgte über ein Mikrophotometer der Firma Kipp & Zonen, Delft, das mit einem digitalen Anzeige-garät gekoppelt ist. Nach der Umsetzung der gemessenen Lichtdurchlässigkeit in Schwärzung wurde nach einem von KARLE und KARLE⁶ angegebenen Verfahren eine Eichkurve für die Bestimmung der relativen Intensitäten aus den Schwärzungswerten ermittelt. Die vier so erhaltenen Intensitätskurven einer Kameralänge wurden jeweils über einen Skalenfaktor

gemittelt. Für jede erhaltene Intensitätskurve wurde die sogenannte reduzierte Intensitätskurve ermittelt, indem man die Sektorkorrektur, den atomaren Streuuntergrund und den Restuntergrund berücksichtigt. Dieser Restuntergrund resultiert daraus, daß die den atomaren Streuuntergrund bestimmenden Atomform-faktoren nur in schlechter Näherung verfügbar waren und somit der atomare Streuuntergrund nur in dieser Näherung bestimmbar ist. Für die drei Kameralängen sind die drei Intensitätsfunktionen in Abb. 2 dargestellt.

Abb. 2. Einzelintensitätsfunktionen bei den verschiedenen Kameralängen; a) Kameralänge 1000 mm, b) Kameralänge 500 mm, c) Kameralänge 250 mm. I_{rel} in beliebigen Einheiten, s in $\text{\AA}^{-1}$.

Zur Strukturbestimmung des Tertiärbutylchlor-acetyls nach der Radialverteilungsmethode wurde die gesamte Intensitätsfunktion aus den drei in Abb. 2 gezeigten Teilen zusammengesetzt, indem in den einzelnen Teilbereichen der s -Skala die einzelnen Intensitätsfunktionen über Skalenfaktoren aneinandergesetzt wurden. Von einer Mittelung der Einzelkurven in den Überlappungsbereichen der s -Skala wurde abgesehen, da gerade bei den Aufnahmen bei einer Kameralänge von 250 mm durch starkes Zusammenrücken der Interferenzringe die Auflösung sehr reduziert wird und damit Einzelheiten der Intensitätskurve verschwinden. Die so erhaltene Gesamtintensitätsfunktion und die nach Gleichung

$$I(s) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i(s) f_j(s) \cdot \exp\{-l_{ij}^2 s^2/2\} \cdot \frac{\sin(s r_{ij})}{s r_{ij}} \quad (1)$$

⁶ I. L. KARLE u. J. KARLE, J. Chem. Phys. **18**, 957 [1950].

aus den Ergebnissen der Analyse der Radialverteilungsfunktion erhaltene theoretische Intensitätsfunktion ist in Abb. 3 gezeigt. Außerdem enthält Abb. 3 noch die Differenzkurve $\Delta = I_{\text{exp}} - I_{\text{theor}}$.

Abb. 3. Intensitätsfunktionen des Tertiärbutylchloracetyls. a) experimentell, b) theoretisch, c) Differenzkurve $= I_{\text{exp}} - I_{\text{theor}}$. I_{rel} in beliebigen Einheiten, s in $\text{\AA}^{-1}$.

Abb. 4. Radialverteilungsfunktionen des Tertiärbutylchloracetyls. a) experimentell, b) theoretisch, c) Differenzkurve $= \text{RVF}_{\text{exp}} - \text{RVF}_{\text{theor}}$. $f(r)$ in beliebigen Einheiten, r in $\text{\AA}$.

⁷ L. S. BARTELL, L. O. BROCKWAY u. R. H. SCHWENDEMANN, J. Chem. Phys. **23**, 1854 [1955].

⁸ R. A. BONHAM u. T. UKAJI, J. Chem. Phys. **36**, 72 [1962].

⁹ C_t = tertiäres C-Atom, C_m = Methylkohlenstoffatom.

¹⁰ H. D. KAMPHUSMANN, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe 1966.

¹¹ J. HAASE, H. D. KAMPHUSMANN u. W. ZEIL, Z. Physik. Chem. Frankfurt, zur Zeit im Druck.

In Abb. 4 ist die aus der experimentellen Intensitätsfunktion nach der Gleichung

$$f(r) = \int_0^{s_{\text{max}}} s \cdot I(s) \cdot e^{-bs^2} \cdot \sin(sr) \, ds \quad (2)$$

berechnete experimentelle Radialverteilungsfunktion dargestellt. Ebenfalls in Abb. 4 erkennt man die aus der theoretischen Intensitätsfunktion erhaltene theoretische Radialverteilungsfunktion, sowie die Differenzkurve $\Delta = \text{RVF}_{\text{exp}} - \text{RVF}_{\text{theor}}$.

Die erhaltene experimentelle Radialverteilungsfunktion wurde mit Hilfe von GAUSS-Kurven, aus deren Lage sich der entsprechende Atomabstand, und aus deren Halbwertsbreite sich die Schwingungsamplitude dieses Abstandes ermitteln läßt, analysiert. In Tab. 1 ist eine Zusammenstellung der so erhaltenen Atomabstände r_{ij} und Schwingungsamplituden l_{ij} gegeben.

Bezeichnung des Abstandes	r_{ij}	l_{ij}
C—H	$1,098 \pm 0,007$	$0,096 \pm 0,008$
C $\equiv$ C	$1,210 \pm 0,005$	$0,032 \pm 0,008$
C_t —C $\equiv$	$1,468 \pm 0,005$	$0,050 \pm 0,008$
C_t — C_m	$1,525 \pm 0,005$	$0,066 \pm 0,008$
Cl—C $\equiv$	$1,637 \pm 0,005$	$0,067 \pm 0,008$
$\text{C}_t \dots \text{H}$	$2,169 \pm 0,008$	$0,107 \pm 0,008$
$\equiv \text{C} \dots \text{C}_m$	$2,436 \pm 0,010$	$0,070 \pm 0,010$
$\text{C}_m \dots \text{C}_m$	$2,499 \pm 0,008$	$0,080 \pm 0,010$
C $\equiv \dots \text{C}_t$	$2,678 \pm 0,010$	$0,075 \pm 0,010$
$\equiv \text{C} \dots \text{H}$	$2,692 \pm 0,010$	$0,100 \pm 0,010$
$\text{C}_m \dots \text{H}_{\text{cis}}$	$2,74 \pm 0,010$	$0,100 \pm 0,010$
$\text{C}_m \dots \text{H}_{\text{trans}}$	$2,75 \pm 0,010$	$0,100 \pm 0,010$
Cl $\dots \equiv \text{C}$	$2,847 \pm 0,010$	$0,070 \pm 0,010$
$\equiv \text{C} \dots \text{H}_{\text{trans}}$	$3,396 \pm 0,010$	$0,100 \pm 0,010$
$\text{C}_m \dots \text{H}_{\text{cis}}$	$3,460 \pm 0,013$	$0,106 \pm 0,010$
C $\equiv \dots \text{C}_m$	$3,485 \pm 0,010$	$0,100 \pm 0,010$
C $\equiv \dots \text{H}_{\text{cis}}$	$3,548 \pm 0,015$	$0,130 \pm 0,015$
Cl $\dots \text{C}_t$	$4,318 \pm 0,010$	$0,091 \pm 0,010$
Cl $\dots \text{H}_{\text{cis}}$	$4,946 \pm 0,015$	$0,190 \pm 0,020$
Cl $\dots \text{C}_m$	$5,021 \pm 0,010$	$0,190 \pm 0,020$
Cl $\dots \text{H}_{\text{trans}}$	$6,08 \pm 0,020$	—

Tab. 1. Zusammenstellung der aus der Radialverteilungsfunktion bestimmten Atomabstände r_{ij} und Schwingungsamplituden l_{ij} . Bezeichnung: C_t = tertiäres C-Atom, C_m = Methyl-C-Atom.

Die Schwingungsamplituden sind wegen des Versagens der BORNSchen Näherung korrigiert^{7, 8}: Bei der Auflösung der Radialverteilungsfunktion im Bereich von $r = 1,3 \text{ \AA}$ bis $r = 1,9 \text{ \AA}$ — dieser Bereich enthält die Abstände $\text{C}_t - \text{C} \equiv$, $\text{C}_t - \text{C}_m$ und $\equiv \text{C} - \text{Cl}$ (vgl. Anm. ⁹) — wurde der Abstand $\text{C}_t - \text{C}_m$ zu $r = 1,525 \text{ \AA}$ angenommen. Dieser Abstand ergab sich aus der Untersuchung der Struktur des Tertiärbutylchlorids^{10, 11}. Die Rechtfertigung dieser An-

nahme erhält man, indem man die Koordinaten des Methylkohlenstoffatoms in einem x - y -Koordinatensystem (Abb. 5) aus den in der Abbildung angegebenen gestrichelt gezeichneten Abständen errechnet.

Abb. 5. Diagramm zur Bestimmung der Koordinaten des Methylkohlenstoffatoms.

Die Koordinaten des Punktes C_m , die sich aus den einzelnen möglichen Abstandskombinationen ergeben, sowie der aus dem Mittelwert dieser Koordinaten und den Koordinaten des Punktes C_t bestimmte $C_t - C_m$ -Abstand, der sich zu $r = 1,525_0$ Å ergibt, sind in Tab. 2 angegeben.

Abstands-kombination	x -Koordinate	y -Koordinate
$Cl \dots C_m$ $Cl - C \equiv$ $C \equiv \dots C_m$	4,80909	1,443 ₃
$Cl \dots C_m$ $Cl \dots \equiv C$ $\equiv C \dots C_m$	4,80888	1,444 ₀
$\equiv C \dots C_m$ $C \equiv \dots C_m$ $C \equiv C$	4,808852	1,443 ₉
Mittelwerte	4,808852	1,443 ₉
Abstand $(C_t - C_m)_{\text{ber}}$	1,525 ₀	

Tab. 2. Zusammenstellung der aus verschiedenen Abstandskombinationen ermittelten Koordinaten des Methylkohlenstoffatoms und des daraus ermittelten $C_t - C_m$ -Abstandes.

Aus den in Tab. 1 aufgeführten Atomabständen wurden dann die Winkel

$$\alpha = \angle (ClC_tC_m), \quad \beta = \angle (C_tC_mH)$$

ermittelt. Der Winkel α kann aus drei unabhängig zu wählenden Abstandskombinationen bestimmt werden. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Einzelbestimmungen und der Mittelwert für den Winkel α angegeben.

Aus dem Wert für α kann man nach der bekannten Beziehung

$$\cos \varphi = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \quad (3)$$

den Winkel $\varphi = \angle (C_mC_tC_m)$ berechnen. Der Wert dieses Winkels ist ebenfalls in Tab. 3 angegeben, außerdem noch der Wert desselben Winkels, der aus der Abstandskombination $\{C_m - C_t, C_m - C_m\}$ berechnet werden kann. In derselben Tabelle ist auch

Winkel α bestimmt aus Dreieck	
$Cl \dots C_t - C_m$	108° 56'
$C \equiv \dots C_t - C_m$	109° 7'
$\equiv C - C_t - C_m$	108° 54'
Mittelwert des Winkels α	108° 59' $\pm$ 8'
Aus α bestimmter Winkel φ	109° 53'
Winkel φ bestimmt aus der Kombination $(C_m - C_t, C_m \dots C_m)$	110° 9'
Winkel β bestimmt aus Dreieck	
$C_t - C_m - H$	110° 29'
Aus Winkel β bestimmter Winkel δ	108° 26'

Tab. 3. Zusammenstellung der verschiedenen Winkel am Tertiärbtylchloracetylen. Erklärungen siehe Abb. 6.

noch der Wert für den Winkel β und der daraus ebenfalls nach Gl. (3) ermittelte Wert für den Winkel $\vartheta = \angle (HC_mH)$ angegeben. Die für den Winkel α angegebenen Werte zeigen innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung.

Bei der Analyse der Radialverteilungsfunktion wurde für die Methylgruppen folgende Struktur gefunden:

Jede Methylgruppe bildet eine gleichseitige Pyramide, deren Achse in die Verbindungslinie $C_m - C_t$ fällt. Die Stellung der Methylgruppen ergab sich so, daß die in einer Symmetrieebene liegende $C - H$ -Bindung von der in derselben Symmetrieebene liegenden $C_t - Cl$ -Richtung wegweist.

Diskussion

Zunächst sollen die aus den Elektronenbeugungsmessungen am Tertiärbtylchlorid erhaltenen Strukturdaten mit denen der eingangs genannten Arbeit² über das Mikrowellenspektrum des Tertiärbtylchloracetylen verglichen werden.

In Abb. 6 sind die beiden nach den verschiedenen Methoden ermittelten Strukturen des Tertiärbtylchloracetylen dargestellt. Im Bild sind die aus den jeweiligen Messungen tatsächlich ermittelten Daten eingezeichnet, d. h. die Atomabstände, die nach den Elektronenbeugungsmessungen bestimmt wurden und die aus den Mikrowellenspektren gewonnenen Schwerpunktsabstände.

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 $\text{Cl}-\text{C}\equiv$ und $\equiv\text{C}-\text{C}_t$ der Atome auf der Molekülachse —, zeigen, soweit man zwei derartig verschiedene Bestimmungsmethoden überhaupt sinnvoll vergleichen kann, eine sehr gute Überein-

stimmung. Die Verkürzung der $\text{C}-\text{C}$ -Bindung, die der Acetylenbindung benachbart ist und die unter Annahme der Acetylenbindung zu $1,205 \text{ \AA}$ 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 $r = 1,210 \text{ \AA}$ ergibt, ist damit gerechtfertigt.

Die von ZEIL³ 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 $r = 1,471 \text{ \AA}$ für die $\text{sp}^3\text{-sp}$ -Bindung und $r = 1,528 \text{ \AA}$ für die $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -Bindung am tertiären C-Atom. Dem stehen die gemessenen Abstände von $r = 1,468 \text{ \AA}$ und $r = 1,525 \text{ \AA}$ gegenüber. Der gegenüber dem Tertiärbutylacetylen verkürzte $\text{sp}^3\text{-sp}$ -Abstand findet damit seine Erklärung in dem geringeren Winkel von $110^\circ 1'$ gegenüber dem Winkel von $110^\circ 48'$ 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)

5μ 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 5μ starke Folien her^{1,2} und nahmen Spektren der Folien bei verschiedenem Hydratationsgrad auf. Über dieses Vorgehen ist in³ berichtet.

Die Spektren zeigt Abb. 1. In jeder dieser Abbildung findet man ein Spektrum des jeweiligen Natriumsalzes 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 gezeigt⁴.

¹ G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforschg. **16 b**, 716 [1961].

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

³ G. ZUNDEL, A. MURR u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforschg. **17 a**, 1027 [1962].

⁴ 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.