

Über den Zustand des Wassers im flüssigen Schwefeldioxyd *)

Von A. SIMON und A. PISCHTSCHAN

Mit 4 Abbildungen

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Ramanspektroskopische Untersuchungen ergeben, daß in flüssigem SO_2 gelöstes Wasser vorwiegend monomer verteilt vorliegt.

Frequenzen bei 1620, 3601 und 3672 cm^{-1} werden der Deformationsschwingung sowie der symmetrischen und der antisymmetrischen Valenzschwingung des isolierten Wassermoleküls im flüssigen Zustand zugeordnet. Eine unterhalb 3600 cm^{-1} auftretende schwache Bande wird auf geringe Störungen dieser monomeren Verteilung zurückgeführt.

Analoge Untersuchungen zeigen, daß sich D_2O in flüssigem SO_2 in gleicher Weise verhält wie normales Wasser.

Vorliegende Theorien über den Charakter des in flüssigem SO_2 gelösten Wassers werden diskutiert.

Einleitung

Wasser besitzt in flüssigem Schwefeldioxyd eine begrenzte Löslichkeit. MAASS und MAASS¹⁾ finden für die Sättigungskonzentration folgende Werte, aus denen auch die geringe Temperaturabhängigkeit hervorgeht:

5 °C	1,02% H_2O
10 °C	1,33% H_2O
18 °C	1,34% H_2O
22 °C	1,34% H_2O
25 °C	1,42% H_2O
27 °C	1,52% H_2O

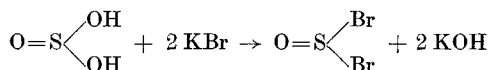
*) Die Veröffentlichung dieses Teils der 1957 abgeschlossenen Diplomarbeit A. PISCHTSCHAN wurde durch äußere Umstände bisher verzögert. Inzwischen wurde unser hier mitgeteiltes, aus RAMAN-Spektren abgeleitetes Ergebnis auch mittels UR-Absorptionsmessungen gefunden und veröffentlicht: H. HOYER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 631 (1960).

¹⁾ C. E. MAASS und O. MAASS, J. Amer. chem. Soc. **50**, I 1352 (1928).

Weitere Bestimmungen liegen vor von WICKERT²⁾ und von JANDER³⁾. Über den Zustand des H₂O im flüssigen SO₂ herrscht bisher noch keine übereinstimmende Ansicht.

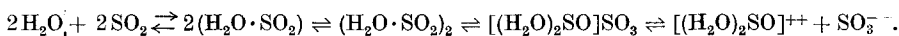
MAASS und MAASS schließen Assoziation von H₂O-Molekülen mit großer Sicherheit aus. Sie halten aber die Bildung von schwefliger Säure für wahrscheinlicher als die Existenz einzelner H₂O-Moleküle.

Nach WICKERT setzt sich das Wasser zum sogenannten Thionylhydroxyd $O=S\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ um, mit dessen nachfolgender Dissoziation in SO²⁺- und OH⁻-Ionen. Als Beweise für die Existenz des Thionylhydroxyds führt WICKERT die temperaturabhängige Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des flüssigen SO₂ bei Zusatz von Wasser an, weiterhin elektrolytische Zersetzungserscheinungen bei Anlegen eines Gleichstroms von 30 000 Volt Spannung an das wassergesättigte flüssige SO₂ und schließlich chemische Umsetzung von KBr zu KHSO₃ in derselben Lösung nach



KOH + SO₂ → KHSO₃. Das KHSO₃ sieht er als Kristallverbindung K₂S₂O₅ · H₂O an.

Ebenfalls aus Leitfähigkeitsmessungen sowie aus ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen schließt JANDER auf eine vorwiegend bimolekulare Verteilung des H₂O im flüssigen SO₂. Anteile sollen sich nach folgendem Schema umsetzen:



Aus der Kinetik chemischer Reaktionen schließt er jedoch auf eine Hemmung an irgendeiner Stelle dieser Reihenfolge, welche eine totale Rechtsverschiebung aller Gleichgewichte verhindert.

Zur Klärung dieser Frage wurde von uns das RAMAN-Spektrum des bei Zimmertemperatur wassergesättigten flüssigen Schwefeldioxyds aufgenommen.

Versuchsergebnisse

Im RAMAN-Spektrum treten vorwiegend die Frequenzen des SO₂ auf, vermessen zu

$$\begin{aligned} \delta \text{ S} &= 0 & 528 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_s \text{ S} &= 0 & 1150 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{as} \text{ S} &= 0 & 1340 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

²⁾ K. WICKERT, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 90 (1938).

³⁾ G. JANDER, „Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln“, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, 293.

Darüber hinaus werden einige schwächere Linien und eine schwache Bande beobachtet, die im absolut wasserfreien SO_2 fehlen und welche folgende Frequenzwerte haben (Abb. 1 und 2):

1620 cm^{-1}	schwache diffuse Linie
3300–3600 cm^{-1}	schwache Bande mit einem wenig ausgeprägten Maximum bei etwa 3510 cm^{-1}
3601 cm^{-1}	relativ starke scharfe Linie
3672 cm^{-1}	mittelstarke breite Linie

Hier handelt es sich offensichtlich um Schwingungen von OH-Gruppen. Zur Bestätigung wurden Lösungen von D_2O in flüssigem SO_2 untersucht.

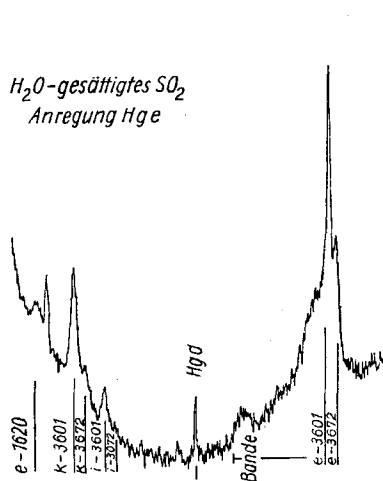


Abb. 1. H_2O -gesättigtes SO_2 . Anregung Hg e

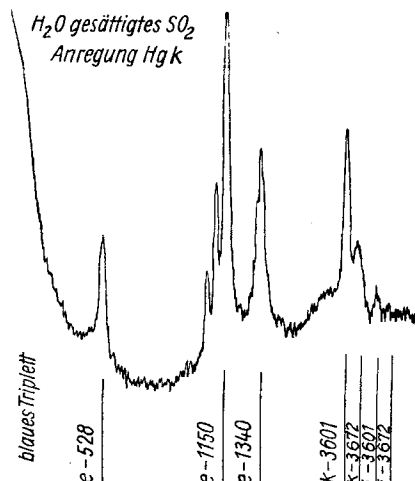


Abb. 2. H_2O -gesättigtes SO_2 . Anregung Hg k

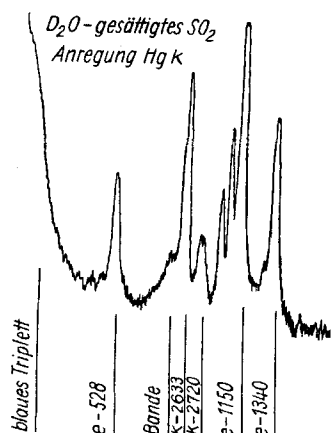


Abb. 3. D_2O -gesättigtes SO_2 . Anregung Hg k

Erwartungsgemäß erleiden folgende Frequenzen die durch den Isotopieeffekt bedingte Depression (Abb. 3):

3300–3600 cm^{-1}	→ 2520–2590 cm^{-1}
3601 cm^{-1}	→ 2633 cm^{-1}
3672 cm^{-1}	→ 2720 cm^{-1}

Die Linie bei 1620 cm^{-1} verschwindet bei der Deuterierung gleichfalls, jedoch wird die entsprechende verschobene Frequenz nicht beobachtet. Sie fällt, wie man leicht berechnen kann, in das Gebiet der sehr breiten, stets überexponierten SO_2 -Frequenz 1150 cm^{-1} und wird sicher von dieser überdeckt.

Zum praktisch unveränderten Spektrum des SO_2 addieren sich also einige weitere Frequenzen, die aus dem gelösten Wasser stammen (Abb. 4).

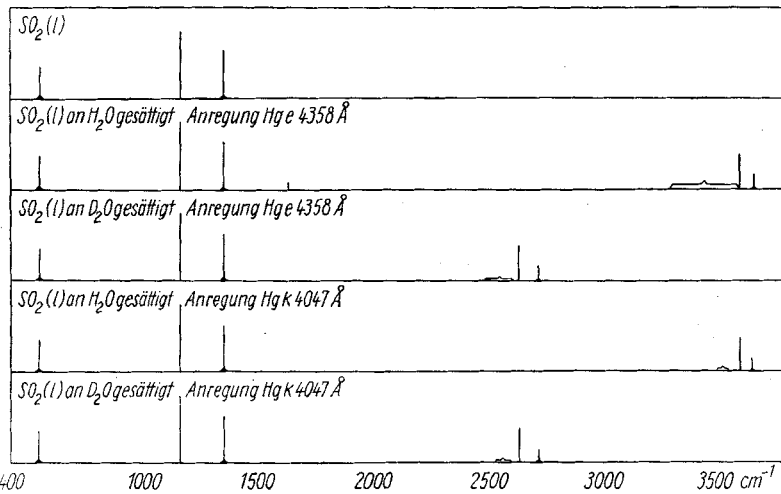


Abb. 4. Schwingungsspektren des SO_2 im Zustand der H_2O - bzw. D_2O -Sättigung

Da normales flüssiges Wasser jedoch ein erheblich davon abweichendes Spektrum aufweist, muß das Wasser im flüssigen SO_2 in einer besonderen Form vorliegen.

Theoretischer Teil

Entsprechend dem gewinkelten Bau des H_2O -Moleküls besitzt dieses folgende drei Grundschwingungen⁴⁾:

1595 cm^{-1}	Deformationsfrequenz
3654 cm^{-1}	symmetrische Valenzfrequenz
3756 cm^{-1}	antisymmetrische Valenzfrequenz

Für diese Werte wurden Ultrarot- und RAMAN-Messungen im Dampfzustand zugrunde gelegt. Das Spektrum des flüssigen Wassers weist neben einigen niederen und mittleren Frequenzen vor allem die bekannte breite, in sich nicht einheitliche, Wasserbande zwischen etwa 3200 und 3600 cm^{-1} auf. Auch in dieser Beziehung zeigt das Wasser ein gegenüber den meisten anderen Flüssigkeiten anormales Verhalten.

Zahlreiche Untersuchungen wurden angestellt, um die besonderen Eigenschaften des flüssigen Wassers zu erklären.

Ausgehend vom freien Wassermolekül im Gaszustand und von der Struktur des Eises konnte einige Klärung herbeigeführt werden. Grundsätzliche Fragen sind aber nach wie vor offen.

⁴⁾ G. HERZBERG, „Molecular Spectra and Molecular Structure II“, VI. Aufl. 1951, 280.

Im Eis scheint durch Röntgenmessungen eine Viererkoordination (H_2O)₅ sichergestellt zu sein⁵⁾, welche dessen tridymit- bzw. quarzartigen Aufbau bedingt. Im RAMAN-Spektrum bei -183°C zeigt sich diese Koordination durch eine sehr scharfe Frequenz von 3090 cm^{-1} ⁶⁾.

BERNAL und FOWLER⁷⁾ deuten den Zustand des flüssigen Wassers als ein teilweises Weiterbestehen der im Eis vorhandenen Ordnung („quasikristallin“).

Die komplexe Natur der Wasserbande ist eine wertvolle Stütze für die Annahme eines dynamischen Gleichgewichts zwischen verschiedenen polymeren Formen des Wassers. I. R. RAO⁸⁾ nimmt eine Polymerisation bis zu (H_2O)₃ an. C. S. S. RAO⁹⁾ stellt fest, daß bei normaler Temperatur die Zweieraggregate die stabilsten sind.

CROSS, BURNHAM und LEIGHTON¹⁰⁾ leiten über die Anschauung von gekoppelten Schwingungen der durch Wasserstoffbrücken gebildeten O—H—O-Oszillatoren die Existenz verschieden polymerer H_2O -Formen ab. Während sie für das im Dampfzustand bei 375°C und allerdings mehr als 200 atm Druck als isoliert angenommene H_2O -Molekül eine RAMAN-Frequenz von 3600 cm^{-1} und für die vollständige Viererkoordination im Eis von 0°C eine solche von 3150 cm^{-1} angeben, ordnen sie die im flüssigen Wasser von 0°C gefundenen Frequenzen 3390 und 3270 cm^{-1} den Schwingungen von zweifach bzw. dreifach koordinierten Wassermolekülen zu. Daneben lassen sie noch einige weitere, aber weniger bevorzugte, Möglichkeiten der gegenseitigen Beeinflussung im flüssigen Wasser zu, woraus sich die Übergänge zwischen den Maxima der Wasserbande herleiten.

Zahlreiche Forscher halten die These der mehr oder weniger genau definierbaren Assoziante aufrecht.

KUJUMZELIS¹¹⁾ schließt sich im wesentlichen der Meinung der letztgenannten Autoren an. EUCKEN¹²⁾ gibt aus vorwiegend kalorimetrischen und Kompressibilitätsmessungen eine zahlenmäßige Beteiligung verschiedener Assoziante an der Struktur des flüssigen Wassers an: neben hauptsächlich (H_2O)₈ sind auch Teilchen der Art (H_2O)₄, (H_2O)₂, eventuell in geringem Maße (H_2O)₃, (H_2O)₅ und (H_2O)₇ vorhanden. Tempera-

⁵⁾ W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **125**, 670 (1929).

⁶⁾ G. B. B. M. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **141**, 535 (1933).

⁷⁾ I. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, Trans. Faraday Soc. **29**, 1049 (1933).

⁸⁾ I. R. RAO, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **130**, 489 (1931).

⁹⁾ C. S. S. RAO, Current Sci. **3**, 154 (1934).

¹⁰⁾ P. CROSS, I. BURNHAM u. P. LEIGHTON, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1134 (1937).

¹¹⁾ TH. G. KUJUMZELIS, Z. Physik **110**, 742 (1938).

¹²⁾ A. EUCKEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 255 (1948).

turerhöhung führt auch hier zu einem Abbau der großen Molekülgruppierungen. PAULING¹³⁾ nimmt die Existenz von $(\text{H}_2\text{O})_8$ -Aggregaten an, welche sich weiter hydratisieren.

PIMENTEL¹⁴⁾ unterscheidet streng die verschiedenen polymeren Formen. Nach HORNIG, WHITE und REDING¹⁵⁾ sind verschiedene Assoziate nicht vorhanden. Aus Neutronenbeugungs- und Röntgenarbeiten wird auf eine allgemeine Viererkoordination geschlossen. VAN PANTHALEON VAN ECK¹⁶⁾ leitet aus Röntgen- und Ultrarotmessungen eine vorwiegend sechsfache Koordination ab.

Angefochten wird die Existenz irgendwelcher definierter Assoziate u. a. von GIULOTTO, LANZI und TOSCA¹⁷⁾ auf Grund von Kernrelaxationsmessungen.

SSAMOLOW¹⁸⁾ schließt aus übernommenen Röntgen-, Neutronenbeugungs- und Selbstdiffusionsdaten auf relativ starke H-Brücken, die teilweises Bestehenbleiben der Nahordnung der Moleküle bewirken.

Ähnlich äußert sich FRANK¹⁹⁾: eisähnliche Anteile sollen von regelloser Flüssigkeit umgeben sein.

Wie unterschiedlich all die Meinungen auch sein mögen, übereinstimmend wird eine Zunahme zwischenmolekularer Kräfte beim Übergang vom isolierten Molekül im Dampfzustand über die Flüssigkeit zum festen Eis angenommen. Die Natur dieser Kräfte wird ebenso einheitlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt. Diese Bindungskräfte müssen innerhalb des flüssigen Wassers einer bestimmten Verteilung unterliegen. Die aus der unterschiedlichen Stärke der O—H-Bindung im freien Wassermolekül und derselben im Eis von 0 °C resultierenden RAMAN-Frequenzen 3654 und 3150 cm^{-1} differieren um 500 cm^{-1} .

Wir betrachten nun die stärkste der drei in vorliegender Arbeit gefundenen RAMAN-Frequenzen des im flüssigen SO_2 verteilten Wassers (3601 cm^{-1}) im Hinblick auf eine mögliche Assoziation dieses Wassers und nehmen die Zuordnung zur symmetrischen Valenzschwingung schon voraus. Eine weitgehende Assoziation ist sofort auszuschließen. Die Differenz von 53 cm^{-1} gegenüber der Schwingung von 3654 cm^{-1} im Gaszustand ist recht gering. Auffallend ist die fast völlige Übereinstimmung mit

¹³⁾ L. PAULING, *Angew. Chem.* **69**, 755 (1957).

¹⁴⁾ C. G. PIMENTEL, *Angew. Chem.* **69**, 755 (1957).

¹⁵⁾ D. F. HORNIG, H. F. WHITE u. F. P. REDING, *Spectrochim. Acta* **XII**, 338 (1958).

¹⁶⁾ C. L. VAN PANTHALEON VAN ECK, H. MENDEL u. I. FAHRENFORT, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A **247**, 472 (1958).

¹⁷⁾ L. GIULOTTO, G. LANZI u. L. TOSCA, *Archades Sci. Sonderheft* **10**, **162**, 250 (1957).

¹⁸⁾ O. JA. SSAMOLOW, *Журнал Физической Химии* **31**, 537 (1957).

¹⁹⁾ H. S. FRANK, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A **247**, 481 (1958).

dem von CROSS, BURNHAM und LEIGHTON¹⁰⁾ gefundenen Wert von 3600 cm^{-1} für die symmetrische Valenzschwingung des Wassers bei $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mehr als 200 atm Druck. Die Frequenzerniedrigung um 54 cm^{-1} wird in diesem Falle keiner Assoziation zugeschrieben, sondern einer unter diesen Bedingungen auftretenden geringen elektrostatischen Wechselwirkung der freien Moleküle. In gleicher Weise werden die Spektren von in indifferenten Lösungsmitteln gelösten hydroxylhaltigen Stoffen gedeutet. Alkohole oder Phenole z. B. geben, in geringer Konzentration in CCl_4 gelöst, eine scharfe O–H-Absorptionsbande zwischen 3540 und 3650 cm^{-1} . Für Äthanol geben ERRERA und MOLLET²⁰⁾ 3640 cm^{-1} an. COBURN und GRUNWALD²¹⁾ untersuchten die Assoziation des Äthanol in CCl_4 und diskutieren für geringe Konzentration eine monomolekulare Verteilung. Die Frequenzen liegen auch hier um entsprechende Beträge unter denen derselben Stoffe im Gaszustand, wie z. B. im Methanoldampf bei 3682 cm^{-1} ²²⁾, in aliphatischen einwertigen Alkoholen allgemein um 3685 cm^{-1} ²³⁾.

In Tetrachlorkohlenstoff oder in Schwefelkohlenstoff gelöstes Wasser absorbiert nach BORST, BUSWELL und RODEBUSH²⁴⁾ bei 3611 cm^{-1} (UR). FOX und MARTIN²⁵⁾, sowie GREINACHER, LÜTTKE und MECKE²⁶⁾ finden für die gleiche Lösung in CCl_4 die UR-Frequenz 3614 cm^{-1} . Letztgenannte Autoren vermessen die ν_s O–H in CS_2 -Lösung zu 3610 cm^{-1} (UR). In allen Fällen wird für das Wasser der nichtassoziierte Zustand angenommen.

Dem monomeren Zustand des Wassers, außer im Dampf, waren schon in älteren Arbeiten bestimmte Frequenzen zugeordnet worden, die alle im Bereich von 3600 cm^{-1} liegen²⁷⁾.

Die Diskrepanz zwischen der Valenzfrequenz der in Lösung befindlichen H_2O -Moleküle (von etwas über 3600 cm^{-1}) und der im Gas anzutreffenden Frequenz (von 3654 cm^{-1}) ist leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß Valenzfrequenzen allgemein beim Wechsel von einem

²⁰⁾ I. ERRERA u. P. MOLLET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 259 (1937).

²¹⁾ W. C. COBURN jr. u. E. GRUNWALD, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1318 (1958).

²²⁾ G. HERZBERG, l. c. S. 335.

²³⁾ R. FREYMAN, Spectre Infrarouge et Structure Moleculaire. Centre National de la Recherche Scientifique, ed. Gauthiers Villars, Paris 1947, S. 31.

²⁴⁾ L. B. BORST, A. M. BUSWELL u. W. H. RODEBUSH, J. chem. Physics **6**, 61 (1938).

²⁵⁾ I. I. FOX u. A. E. MARTIN, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **174**, 234 (1940).

²⁶⁾ E. GREINACHER, W. LÜTTKE u. R. MECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 23 (1955).

²⁷⁾ I. R. RAO, l. c.; M. MAGAT, Ann. Physique [11], **6**, 108 (1936); J. H. HIBBEN, J. chem. Physics **5**, 166 (1937); F. CENNAMO, Nuovo Cimento [N.S.] **15**, 10 (1938); G. BOSCHIETTER, Chemisch Weekblad **34**, 799 (1937); TH. G. KUJUNZELIS, l. c.

Aggregatzustand in den anderen beeinflußt werden, meist zu tieferen Werten beim Übergang zum Zustand höherer Dichte. Dieser Frequenzgang ist nicht bedingt durch Assoziation der Moleküle, sondern allein durch größere gegenseitige Störungen infolge der dichteren Packung. So wird die symmetrische Valenzschwingung des SO_2 beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit von 1151 auf 1144 cm^{-1} und die antisymmetrische Valenzschwingung von 1361 auf 1336 cm^{-1} erniedrigt²⁸⁾.

Unter diesem Aspekt kann man das Wasser in CCl_4 - oder in CS_2 -Lösung als in etwa dem gleichen Störungszustand ansehen wie das Wasser bei höherem Druck bei seiner kritischen Temperatur, entsprechend der von CROSS, BURNHAM und LEIGHTON¹⁰⁾ gefundenen RAMAN-Frequenz von 3600 cm^{-1} .

Das Auftreten einer starken RAMAN-Frequenz von 3601 cm^{-1} in Lösungen von Wasser in flüssigem SO_2 von Zimmertemperatur berechtigt somit zu dem Schluß, daß auch hier das gelöste Wasser monomer verteilt, aber etwa den gleichen Störkräften ausgesetzt ist wie die Moleküle einer nicht-assoziierten Flüssigkeit.

Die Ursache für die Existenz einer schwachen Bande unterhalb 3600 cm^{-1} muß geringen Störungen dieser Verteilung zugeschrieben werden, etwa durch das Auftreten weniger dimerer oder trimerer H_2O -Aggregate oder durch geringe Wechselwirkungen zwischen den H_2O - und SO_2 -Molekülen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß im vorliegenden Falle mit einer Lösung von etwa 1,3% Wassergehalt eine gegenüber den zum Vergleich angeführten CCl_4 - und CS_2 -Lösungen schon recht hohe Konzentration vorliegt. Auch dort gilt die monomere Verteilung nur für sehr geringe Wassergehalte.

Die beiden anderen Frequenzen von 3672 und 1620 cm^{-1} sind zwanglos als antisymmetrische Valenzschwingung bzw. als Deformationschwingung zu deuten. Die erstgenannte Frequenz ist um 2,2% ihres Wertes im Gaszustand erniedrigt, also im üblichen Maßstab für den Übergang gasförmig-flüssig. Die Deformationsfrequenz des Wasserdampfes beträgt 1595 cm^{-1} ¹⁴⁾, im flüssigen Wasser bei normaler Temperatur liegt sie bei 1630 – 1660 cm^{-1} ¹⁰⁾²⁹⁾. Der gefundene Wert von 1620 cm^{-1} ist als Deformationsfrequenz des monomeren „flüssigen“ Wassers in diesen Gang gut einzuordnen. Auch die für die D_2O -Lösungen vermessenen RAMAN-Linien, zugeordnet 2633 cm^{-1} der ν_3 und 2720 cm^{-1} der ν_{3s} , sowie die Lage und Breite der Bande sind in guter Übereinstimmung mit der

²⁸⁾ G. HERZBERG, *I. c.*, S. 285.

²⁹⁾ E. BAUER u. M. MAGAT, *Physica* **5**, 718 (1938).

hier vorgebrachten Auffassung. Die Grundschwingungen des D_2O sind ³⁰⁾:

1179 cm^{-1}	Deformationsfrequenz
2666 cm^{-1}	symmetrische Valenzfrequenz
2789 cm^{-1}	antisymmetrische Valenzfrequenz

Also erfolgt auch in D_2O-SO_2 -Lösung eine Depression, wie man sie beim Übergang zum dichteren Aggregatzustand noch ohne Assoziationserscheinungen erwarten kann.

Die Analogie im Verteilungszustand des Wassers im flüssigen SO_2 mit dem in anderen Lösungsmitteln, wie CCl_4 und CS_2 , legt den Gedanken nahe, zu überprüfen, inwieweit sich das SO_2 in die Reihe der von GREINACHER, LÜTTKE und MECKE ²⁶⁾ in bezug auf ihre Protonenakzeptoreigenschaft untersuchten Flüssigkeiten einordnen läßt.

Die von uns gefundenen RAMAN-Frequenzen gestatten die Beurteilung des Ausmaßes der Protonenaffinität nach zwei der vier von obengenannten Autoren angeführten Kriterien:

1. Nach dem Betrag, um den die Valenzfrequenzen des gelösten Wassers nach tieferen Werten verschoben werden, wäre das SO_2 zwischen CS_2 und Benzol einzuordnen.

2. Je geringer die Differenz zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Valenzfrequenz ist, um so stärkere Protonenaffinität ist vorhanden. Das SO_2 wäre hiernach ein stärkerer Protonenakzeptor. Dabei wird jedoch zu berücksichtigen sein, daß das SO_2 im Gegensatz zu CCl_4 und CS_2 ein polares Molekül darstellt, welches allein dadurch stärkere Wechselwirkung mit dem ebenfalls polaren Wassermolekül erwarten läßt. Die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und darin gelöstem Wasser kann auch nach der ebenfalls in der hier herangezogenen Arbeit diskutierten Beziehung von KIRKWOOD, BAUER und MAGAT ³¹⁾ überprüft werden. Im KBM-Diagramm wird die relative Frequenzverschiebung $\frac{\nu_{gas} - \nu_{Lösg.}}{\nu_{gas}} \cdot 10^2$ gegen eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels aufgetragen. Setzt man für DK_{SO_2} den Wert 17,5 ein ³²⁾, erhält man mit den gefundenen Frequenzwerten 3601 und 3672 cm^{-1} im KBM-Diagramm Koordinaten, deren Schnittpunkte auf eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen SO_2 und Wasser schließen lassen. Die gegenseitige Störung ist hierbei etwa vergleichbar der von CCl_4 und CS_2 .

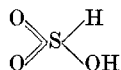
³⁰⁾ G. HERZBERG, l. c., S. 282.

³¹⁾ W. WEST u. R. T. EDWARDS, J. chem. Physics 5, 14 (1937); H. BAUER u. M. MAGAT, J. de Physique 9, 319 (1938).

³²⁾ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim a. d. Bergstr., Schwefel 9, Teil B, S. 259.

Anzeichen für das Vorliegen von Molekülen der schwefligen Säure oder des von WICKERT vorgeschlagenen Thionylhydroxyds wurden in den RAMAN-Spektren nicht aufgefunden. Die symmetrische S=O-Valenzschwingung im Thionylchlorid liegt bei 1231 cm^{-1} ³³).

Da die als negative Substituenten eingehenden Cl-Atome eine Erhöhung der S=O-Frequenzen bedingen, sind diese für das Thionylhydroxyd tiefer zu erwarten, d. h. die S=O-Valenzschwingung würde möglicherweise von der entsprechenden Frequenz des SO₂ bei 1150 cm^{-1} überdeckt. Gleiches gilt auch für die tautomere Sulfonatstruktur der schwefligen Säure

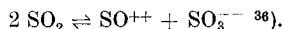


Andererseits hätten die Frequenzen der S—O-Einfachbindung bei etwa 700 cm^{-1} ³⁴) sowie der S—H-Bindung bei etwa 2530 cm^{-1} auftreten müssen. Beide fallen in Spektralbereiche, die der Beobachtung ungestört zugänglich sind. Besonders die S—H-Frequenz mit der ihr zugrunde liegenden homöopolaren Bindung wäre relativ stark wie bei den sauren Sulfiten zu erwarten gewesen³⁵).

Somit kommt auch eine Dissoziation der Säure in ihre Ionen $\text{H}^+ + \text{HO-SO}_2^-$ bzw. $\text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ in der untersuchten Lösung spektroskopisch nachweisbarem Umfang nicht in Frage. Vor allem das HSO_3^- -Ion hätte sich außer durch die S—H-Frequenz vermittels seiner starken symmetrischen S=O-Valenzfrequenz (durch mesomeren Bindungsausgleich auf etwa 1015 cm^{-1} erniedrigt³⁵)) zu erkennen geben müssen.

Auch das Vorhandensein der schwefligen Säure in der Aciform, also $\text{H}(\text{HOSO}_2)$ bzw. $\text{H}(\text{HSO}_3)$ erscheint ausgeschlossen, da solche Säurestrukturen die Spektren ihrer Ionen zeigen, diese aber nicht beobachtet wurden.

Die von WICKERT zum Nachweis des Thionylhydroxyds und dessen Dissoziation durchgeführte Elektrolyse wassergesättigter SO₂-Lösung ist nicht beweiskräftig. Die angeführten Elektrodenvorgänge dürften unter den beschriebenen Bedingungen ebenfalls in völlig wasserfreiem Schwefeldioxyd zu beobachten sein, allein auf Grund der Eigendissoziation des SO₂ nach



Die von WICKERT gemessene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit wasserhaltigen Schwefeldioxyds fordert nicht unbe-

³³) Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9 (1943) IV S. 130.

³⁴) A. SIMON u. H. KRIEGSMANN, Z. physik. Chem. **204**, 369 (1955).

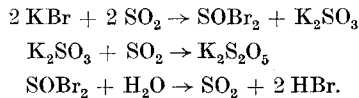
³⁵) A. SIMON u. K. WALDMANN, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 113 u. 135 (1955).

³⁶) G. JANDER, l. c., S. 209.

dingt das Auftreten des Thionylhydroxyds. Andere dissoziierfähige Substanzen, z. B. die von JANDER vorgeschlagenen Komplexe würden in gleicher Weise eine temperaturabhängige Leitfähigkeitserhöhung bewirken.

Die Umsetzung von KBr in wasserhaltigem flüssigem SO_2 zu KHSO_3 bzw. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist auch ohne Zuhilfenahme des Thionylhydroxyds zu verstehen. Allerdings ist nach FOERSTER³⁷⁾ diese Verbindung als $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ definiert.

Das $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kann entstehen durch Solvolyse des in SO_2 gelösten KBr nach



Bei dieser Reaktion in wasserhaltigem SO_2 entfällt das Auftreten freien Broms, welches in trockenem SO_2 durch Zersetzung des SOBr_2 (infolge Belichtung) eintritt und zur Oxydation des K_2SO_3 zu K_2SO_4 führt³⁸⁾. Die wasserhaltige SO_2 -Lösung färbt sich hierbei auch nicht gelb, wie es bei der wasserfreien SO_2 -KBr-Lösung der Fall ist. Beim Abdampfen des SO_2 wird dann $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ mit dem restlichen Wasser in $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ übergehen.

Keinesfalls kann die Hauptmenge des Wassers in Form des von JANDER vorgeschlagenen Komplexes $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}]\text{SO}_3$ oder dessen Ionen $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}]^{++}$ und SO_3^{--} vorliegen. Es müßte zumindest die Frequenz 966 cm^{-1} (ν_s des Sulfitions) auftreten³⁹⁾.

Daß JANDER für das in flüssigem SO_2 gelöste Wasser ein Molekulargewicht von etwa 30 findet, steht nicht im Widerspruch zu den hier mitgeteilten Ergebnissen. Es handelt sich um ein mittleres Molekulargewicht, das durch kleine Mengen einer Substanz von hohem Molekulargewicht erhöht sein kann. Geringfügige Assoziationen der Wassermoleküle sind nicht ausgeschlossen (Auftreten einer schwachen Bande), auch nicht die Existenz von kleinen Mengen höhermolekularer Gebilde von der Art der JANDERSCHEN Komplexe.

Die von JANDER angeführte Doppelnatur des in flüssigem SO_2 gelösten Wassers, daß es einmal wie unverändertes Wasser reagiert, ein andermal aber wieder die Funktionen eines schwach basenanalogen Elektrolyten erfüllt⁴⁰⁾, ist mit unserer Auffassung durchaus in Überein-

³⁷⁾ F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ, Z. physik. Chem. **110**, 435 (1924).

³⁸⁾ G. JANDER, l. c., S. 264.

³⁹⁾ A. SIMON u. K. WALDMANN, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 113 (1955).

⁴⁰⁾ G. JANDER, l. c., S. 296.

stimmung, zumal alle chemischen Umsetzungen, die den vorgeschlagenen Komplexen oder deren Dissoziationsprodukten zuzuschreiben wären, langsam und z. T. nicht quantitativ verlaufen.

Experimentelles

Zur Aufnahme gelangte H_2O - bzw. D_2O -gesättigtes flüssiges Schwefeldioxyd.

In normale gewinkelte RAMAN-Küvetten von 18 mm Durchmesser und etwa 90 mm gerader Rohrlänge mit einem Plättchen von 2 mm Stärke wurden einige ml sauerstoff-freies H_2O bzw. D_2O eingebracht, welches unter äußerer Kühlung durch CO_2 -Trockeneis gefror.

Nach Verdrängung der Luft aus der Küvette durch Stickstoff wurde unter Luftabschluß und anhaltender äußerer Kühlung SO_2 bis über die Höhe der Rohrbiegung einkondensiert und die Küvette zugeschmolzen. Das SO_2 wurde Stahlflaschen entnommen und in üblicher Weise durch Waschen mit H_2O und konz. H_2SO_4 und zweimaliges Umkondensieren im O_2 -freien Stickstoffstrom gereinigt.

Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur stellte sich in der Küvette das Löslichkeitsgleichgewicht ein; die spezifisch leichtere geringe Menge wäßriger SO_2 -Lösung schied sich als 2. Phase ab, bei normaler Küvettenhaltung oberhalb der Rohrbiegung, also im nicht-belichteten Teil der Küvette. Die Spektren wurden bei Zimmertemperatur aufgenommen mittels des GH-Spektrographen der Firma Steinheil, München⁴¹⁾. Die verwendeten Brenner waren luft- oder wassergekühlte Mitteldruckbrenner⁴²⁾.

Zur Anregung dienten die Quecksilber-Linien $e = 4358 \text{ \AA}$ und $k = 4047 \text{ \AA}$ unter Anwendung der Glasfilter C und D der Firma Zeiss Jena sowie des Flüssigkeitsfilters aus NH_3 -gesättigter CuSO_4 -Lösung mit Zusatz von Ammonsulfat⁴³⁾.

Verwendete RAMAN-Platten: Agfa-RAMAN-Platten orthochromatisch, Plattenserien 2571 bis 2804. Einlegen, Entwickeln und Anfixieren erfolgte bei völliger Dunkelheit; Entwicklung mit „Agfa 30“⁴⁴⁾ über 8 Minuten bei 18°C .

Die Diagramme wurden mit Hilfe des Zeißschen Spektrallinienphotometers mit kontinuierlicher Registrierung erzeugt⁴³⁾.

⁴¹⁾ A. SIMON u. F. FEHÈR, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 290 (1935).

⁴²⁾ A. SIMON, H. KRIEGSMANN u. E. STEGER, Z. physik. Chem. **205**, 199 (1956).

⁴³⁾ D. JENTZSCH, Dissertation Dresden 1952.

⁴⁴⁾ Agfa-Rezepte Filmfabrik Wolfen 1951.

Dresden, Forschungsstelle der Sächs. Akademie der Wissenschaften zu Leipzig in Dresden und Institut für anorg. u. anorg.-techn. Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1961.