

mäßigkeit läßt sich auch an den von FISCHER⁸ untersuchten Fluoriden NaF, LiF, CaF₂ und TbF₃ nachweisen, wie aus Tab. 3 hervorgeht, in der die von FISCHER angegebenen Abstände des α_4 -Satelliten von der Hauptlinie den Elektronegativitäten der einzelnen Metallatome gegenübergestellt sind. NORDFORS² beobachtete, daß die Abstände der α_3 - und α_4 -Satelliten von der Hauptlinie Al–K _{α_1} bei Al₂O₃ größer als bei Al-Metall sind. Dies weist darauf hin, daß auch beim Übergang von der metallischen Bindung zur Ionenbindung die Abstände dieser Satelliten von der Hauptlinie anwachsen.

Die O–K- und F–K-Spektren von Oxiden und Fluoriden gestatten also qualitative Aussagen über den relativen Ionencharakter der Metall-Sauerstoff- und Metall-Fluorbindung. Eine Theorie, die einen

Fluorid	X	ΔE in eV
NaF	0,9	4,64
LiF	1,0	4,24
CaF ₂	1,0	4,20
TbF ₃	1,1–1,2	4,13

Tab. 3. Elektronegativität X des Metallatoms¹³ und Abstand ΔE des α_4 -Satelliten von der Hauptlinie F–K _{α_1} .
(Werte nach FISCHER⁸.)

quantitativen Zusammenhang zwischen dem Ionencharakter dieser Bindungen und den Lagen und Intensitäten der RÖNTGEN-Satelliten liefern soll, muß auf die Natur der RÖNTGEN-Satelliten, hier speziell der K-Satelliten eingehen. Über die Entstehung dieser Satelliten liegt aber bis jetzt noch keine alle Beobachtungen deutende Theorie vor.

Zusammenhang zwischen dem Kerr-Effekt und der Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld

Partieller Beitrag einer Absorptionsbande zum KERR-Effekt

H.-G. KUBALL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1407–1414 [1967]; eingegangen am 13. Mai 1967)

Zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtstrahlen besitzen nach Durchdringen einer Flüssigkeit oder Lösung, die sich im elektrostatischen Feld befindet, eine komplexe Phasendifferenz, aus der sich Beziehungen zwischen dem KERR-Effekt und der Beeinflussung der Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld (Elektrodichroismus) ergeben, die den KRAMERS–KRONIG-Relationen entsprechen. Eine geeignete Zerlegung der Integraltransformation erlaubt die Berechnung des partiellen Beitrags einer Absorptionsbande zum KERR-Effekt aus dem Elektrodichroismus. Für zwei Azamerocyanine wird aus dem experimentell bestimmten Elektrodichroismus die Dispersion der KERR-Konstanten innerhalb einer Absorptionsbande berechnet, die mit der gemessenen Dispersion übereinstimmt.

In einem elektrischen Feld wird eine Lösung oder Flüssigkeit doppelbrechend (KERR-Effekt), und die optische Absorption wird gegenüber dem feldfreien Zustand verändert (Elektrodichroismus). Die Meßgrößen beim KERR-Effekt^{1,2} und beim Elektrodichroismus³ enthalten dabei eine Abhängigkeit von $|\mu_a - \mu_g|^2$, $(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) \mu_g$ und $|\mu_g|^2$ und erlauben somit eine Bestimmung der Dipolmomente im angeregten Zustand μ_a und im Grundzustand μ_g und der Richtungen der Übergangsmomente der Absorp-

tionsbanden. Während der Elektrodichroismus zur Bestimmung dieser Molekülgrößen herangezogen werden konnte³, ist es bisher nicht möglich, die Messung des KERR-Effekts in dieser Weise auszuwerten. Die hierzu notwendigen Messungen des KERR-Effekts im Bereich der Elektronenanregungsbanden sind nicht mit genügender Genauigkeit zu erhalten. Die Dispersion ist nur für einige wenige einfache Moleküle bekannt²; daneben wurde von ORTTUNG⁴ die KERR-Konstante eines Hämoglobins für einige

¹ A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. London A **267**, 271 [1962].

² H.-G. KUBALL u. W. GALLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

³ W. KUHN, H. DÜRRKOP u. H. MARTIN, Z. Phys. Chem. B **45**, 121 [1940]. — W. LIPTAY u. J. CZEKALLA, Z. Naturforsch. **15 a**, 1072 [1960]; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 721

[1961]. — W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20 a**, 272 [1965]; Modern Quantum Chemistry, Part 3, S. 45, Herausgeber: O. SINANOGLU, Academic Press 1965. — L. LABHART, Optische Anregung organischer Systeme, 2. Internat. Farbensymposium, Verlag Chemie 1966, S. 160.

⁴ W. H. ORTTUNG, J. Am. Chem. Soc. **87**, 924 [1965].



Frequenzen im Bereich der Absorptionsbande und von POWERS JR.⁵ die Dispersion beim Polyglutaminsäure-Acridinorange-Komplex bestimmt. Messungen im Ultrarotbereich wurden von CHARNEY⁶ angegeben.

Sowohl der KERR-Effekt als auch der Elektrodichroismus sind eine Folge der Störung eines molekularen Systems durch ein elektrisches Feld und erlauben zumindest teilweise die Bestimmung der gleichen Molekülgrößen. Sind die Informationen aus beiden Messungen identisch, so sollte es möglich sein, den KERR-Effekt aus dem Elektrodichroismus und umgekehrt zu berechnen.

Im folgenden soll eine derartige Beziehung angegeben werden, die den KRAMERS-KRONIG-Relationen entspricht, mit deren Hilfe Verknüpfungen zwischen Brechungsindex und Absorption^{7,8}, Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus⁹, magneto-optischer Rotationsdispersion (FARADAY-Effekt) und magneto-optischer Zirkulardichroismus¹⁰ und zwischen Suszeptibilität und Elektronenspinresonanz- bzw. Kernresonanzsignalen¹¹ angegeben worden sind. Diese Beziehungen erlauben die Berechnung der jeweils schwerer zugänglichen Meßgröße oder aber auch die wechselseitige Überprüfung zweier voneinander unabhängiger experimenteller Messungen.

Die komplexe Phasendifferenz und die Transformationsgleichungen (Kramers-Kronig-Relationen)

Eine absorbierende Flüssigkeit verhält sich im elektrostatischen Feld wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zum Feld liegt. Ein Lichtstrahl mit einer Fortpflanzungsrichtung senkrecht zur optischen Achse und mit einer um $\chi = 45^\circ$ gegen die optische Achse geneigten Polarisationssebene wird dann in zwei Strahlen aufge-

spalten, die sich mit einer komplexen Phasendifferenz von

$$\Theta(\bar{\nu}) = 2\pi\bar{\nu}d(N_1(\bar{\nu}) - N_2(\bar{\nu})) = \chi_1(\bar{\nu}) + i\chi_2(\bar{\nu}) \quad (1)$$

überlagern. $\bar{\nu}$ ist die Wellenzahl, d die Schichtdicke der Probe und

$$N_j(\bar{\nu}) = \hat{\epsilon}_j^{1/2} = n_j(\bar{\nu}) + i\kappa_j(\bar{\nu}); \quad [j = 1, 2],$$

der komplexe Brechungsindex. Die komplexe Dielektrizitätskonstante für die Anregung mit einer Lichtwelle von der Kreisfrequenz ω wird dann durch die in der oberen komplexen Halbebene reguläre Funktion

$$\hat{\epsilon} = 1 + \int_0^\infty e^{i\omega\tau} f(\tau) d\tau$$

dargestellt⁷, wenn $f(\tau)$ eine Funktion der Zeit und der Eigenschaften des Mediums bedeutet. $n_j(\bar{\nu})$ ist der Brechungsindex der Probe und

$$\kappa_j(\bar{\nu}) = \frac{2,303 \varepsilon(\bar{\nu}) C}{4\pi\bar{\nu}},$$

wobei $\varepsilon(\bar{\nu})$ den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten und C die Konzentration in Mol/Liter angibt.

Mit der Definition der KERR-Konstante¹²

$$K(\bar{\nu}) = \frac{n_1(\bar{\nu}) - n_2(\bar{\nu})}{n(\bar{\nu}) E^2}$$

wird

$$\chi_1(\bar{\nu}) = 2\pi\bar{\nu}d n(\bar{\nu}) K(\bar{\nu}) E^2. \quad (2)$$

E ist die angelegte Feldstärke und $n(\bar{\nu})$ der mittlere Brechungsindex der Lösung oder Flüssigkeit.

Die Anisotropie der Lichtabsorption einer sich in einem homogenen Feld befindlichen Probe kann nach LIPTAY³ durch

$$L'_x(\bar{\nu}) = - \frac{1}{2,303 D E^2 d} \frac{J_x - J}{J} \quad (3)$$

beschrieben werden. $D = (1/d) \log(J_0/J)$ ist die optische Dichte der Lösung; J_x ist die Intensität des die

⁵ Y. C. POWERS JR., J. Am. Chem. Soc. **88**, 3679 [1966], **89**, 1780 [1967].

⁶ E. CHARNEY u. R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **29**, 221 [1958].

⁷ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSHITZ, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press 1960; J. R. McDONALD u. M. K. BRACHMAN, Rev. Mod. Phys. **28**, 393 [1956].

⁸ Zum Beispiel K. KOZIMA, W. SUËTAKA u. P. N. SCHATZ, J. Opt. Soc. Am. **56**, 181 [1966]. — J. S. PLASKETT u. P. N. SCHATZ, J. Chem. Phys. **38**, 612 [1963]. — S. MAEDA, G. THYAGARAJAN u. P. N. SCHATZ, J. Chem. Phys. **39**, 3774 [1963]. — L. I. AL'PEROVICH, Opt. Spectr. **13**, 506 [1962]; **14**, 400 [1963]; **15**, 181, 353 [1963].

⁹ W. MOFFIT u. A. MOSCOWITZ, J. Chem. Phys. **30**, 648 [1959]. — A. MOSCOWITZ, Adv. Chem. Phys. **4**, 67 [1962]; Modern

Quantum Chemistry III, Herausgeber: O. SINANOGLU [1965], S. 31; L. J. OOSTERHOFF dto. S. 5; G. BRIEGLEB, H.-G. KUBALL u. K. HENSCHKE, Z. Phys. Chem. N.F. **46**, 229 [1965] und andere Arbeiten.

¹⁰ A. D. BUCKINGHAM u. P. J. STEPHENS, Ann. Rev. Phys. Chem. **17**, 399 [1966].

¹¹ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford at the Clarendon Press 1961; G. E. PAKE, Paramagnetic Resonance, W. A. Benjamin 1962.

¹² G. BRIEGLEB u. K. L. WOLF, Lichtstreuung, KERR-Effekt und Molekülstruktur, Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie 1931.

Probe verlassenden linear polarisierten Lichts, dessen Polarisationssebene einen Winkel χ mit der Feldrichtung einschließt. I ist die entsprechende Intensität bei $E = 0$. Wird die Entwicklung von

$$10[\varepsilon_j(\bar{\nu}) - \varepsilon(\bar{\nu})] C d$$

$[\varepsilon(\bar{\nu})]$ mittlerer Absorptionskoeffizient] nach dem linearen Glied von

$$10[\varepsilon_j(\bar{\nu}) - \varepsilon(\bar{\nu})] C d$$

abgebrochen, und nimmt man an, daß mehrere Molekülarten k in Lösung vorhanden sind, dann ergibt sich

$$\chi_2(\bar{\nu}) = \frac{2,303 E^2 d}{2} \sum_k \varepsilon^{(k)}(\bar{\nu}) C^{(k)} \{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}. \quad (4)$$

$\varepsilon^{(k)}(\bar{\nu})$ und $L'_x(\bar{\nu})$ enthalten in (4) noch alle Lösungsmiteleinflüsse, Veränderungen durch Assoziationen u. ä.; d. h. sie entsprechen dem Zustand, in dem sich die Moleküle in der Lösung oder Flüssigkeit befinden.

Faßt man die Phasendifferenz $\Theta(z)$ als Funktion der komplexen Variablen $z = \bar{\nu} + i\bar{\mu}$ auf, die in der oberen komplexen Halbebene regulär ist, so ergibt die CAUCHYSche Integralformel

$$\int_R \frac{\Theta(z)}{z - z_0} dz = 0, \quad (5)$$

wobei über den Rand der in Abb. 1 gegebenen Kurve zu integrieren ist¹³. Das Integral über den Halbkreis R' wird Null, wenn dessen Radius gegen un-

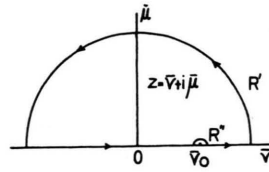


Abb. 1. Integrationsweg

endlich geht. Läßt man den Radius des Halbkreises R'' , der die Singularität ausschließt, gegen Null gehen, so ergibt sich^{7, 13}

$$\Theta(\bar{\nu}) = -\frac{i}{\pi} \oint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Theta(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}' - \bar{\nu}} d\bar{\nu}', \quad (6)$$

wobei das Symbol \oint die Bildung des Hauptwertes des Integrals darstellen soll. Durch die Trennung von Real- und Imaginärteil und unter Verwendung der Eigenschaft, daß $\chi_1(\bar{\nu})$ eine gerade und $\chi_2(\bar{\nu})$ eine ungerade Funktion von $\bar{\nu}$ ist, ergeben sich die KRAMERS-KRONIG-Relationen Gl. (7), (8) für eine Lösung oder Flüssigkeit

$$K(\bar{\nu}) = \frac{2,303}{2\pi^2} \frac{1}{n(\bar{\nu}) \bar{\nu}} \sum_k C^{(k)} \oint_0^\infty \frac{\bar{\nu}' \varepsilon^{(k)}(\bar{\nu}') \{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}') - L'_{90^\circ}(\bar{\nu}')\}}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}', \quad (7)$$

$$\sum_k \varepsilon^{(k)}(\bar{\nu}) C^{(k)} \{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\} = -\frac{8\bar{\nu}}{2,303} \oint_0^\infty \frac{\bar{\nu}' n(\bar{\nu}') K(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}'. \quad (8)$$

Die einzige Voraussetzung, die zur Ableitung der allgemeinen Transformationsgleichung verwandt wurde, ist, daß $\Theta(z)$ in der oberen komplexen Halbebene regulär ist. Die physikalische Bedeutung dieser Voraussetzung ist an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden^{7, 9, 11}. Eine nahezu identische Beziehung zwischen $K(\bar{\nu})$ und $L'_x(\bar{\nu})$ erhält man, wenn man anstatt von der komplexen Phasendifferenz

$$\Theta(\bar{\nu}) = 2\pi \bar{\nu} d(\hat{\varepsilon}_1^{1/2} - \hat{\varepsilon}_2^{1/2})$$

von der Differenz $\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_2$ ausgeht.

Kramers-Kronig-Relation für eine gelöste Substanz und der partielle Beitrag einer Absorptionsbande zum Kerr-Effekt

Der Anteil einer gelösten Substanz an der KERR-Konstante der Lösung ergibt sich aus der Differenz der KERR-Konstante für die Lösung $K_L(\bar{\nu})$ [Gl. (7); $k = 1, 2$] und der für das Lösungsmittel $K_{LM}(\bar{\nu})$ ($k = 1$), wenn berücksichtigt wird, daß die Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung $[C^{(1)}]$ und in dem Lösungsmittel selbst $[C^{(1)}]$ verschieden ist. Nimmt man an, daß das Lösungsmittel im interessierenden Spektralbereich nicht absorbiert, so wird

¹³ W. I. SMIRNOW, Lehrgang der höheren Mathematik, Teil III₂, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1961.

$$\begin{aligned} \Delta K(\bar{\nu}) &= \frac{10^3}{C^{(2)}} \{K_L(\bar{\nu}) - K_{LM}(\bar{\nu})\} \\ &= \frac{2,303 \cdot 10^3}{2 \pi^2 n_L(\bar{\nu}) \cdot \bar{\nu}} \oint_0^\infty \frac{\bar{\nu}' \varepsilon^{(2)}(\bar{\nu}') \{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}') - L'_{90^\circ}(\bar{\nu}')\}}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \\ &\quad + \left(\frac{n_{LM}(\bar{\nu})}{n_L(\bar{\nu})} \frac{C^{(1)'}}{C^{(1)}} - 1 \right) \frac{K_{LM}(\bar{\nu}) \cdot 10^3}{C^{(2)}} + Q(\bar{\nu}). \end{aligned} \quad (9)$$

$n_L(\bar{\nu})$ bzw. $n_{LM}(\bar{\nu})$ sind die Brechungsindizes der Lösung bzw. des Lösungsmittels. Der zweite Term von (9) stellt die Korrektur für die Veränderung der Lösungsmittelkonzentration dar, die für verdünnte Lösungen im allgemeinen klein sein wird. Der dritte Term $Q(\bar{\nu})$ ist eine Korrektur für die Veränderung des Spektrums der Lösungsmittelmoleküle in der Lösung gegenüber dem des reinen Lösungsmittels. Der Beitrag dieses Terms wird immer dann klein sein, wenn die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz klein ist, und außerdem die Eigenabsorption des Lösungsmittels

von dem interessierenden Frequenzbereich genügend weit entfernt ist.

$\Delta K(\bar{\nu})$ ist derart definiert, daß die Konstante für die gelöste Substanz direkt aus den experimentellen Messungen zugänglich ist und keine Lösungsmittelkorrekturen enthält. Das heißt, die Verknüpfung des KERR-Effekts und des Elektrodichroismus erfolgt direkt ohne spezielle Annahmen einer Lösungsmittelkorrektur. Der Zusammenhang von $\Delta K(\bar{\nu})$ mit einer noch lösungsmittelabhängigen molaren KERR-Konstanten¹⁴ ${}_mK_2^*$ wird durch Gl. (10) gegeben:

$$\Delta K(\bar{\nu}) = \frac{{}_mK_2^*}{F_1(n, x_2)} - \frac{{}_mK_{1LM}^* \cdot 10^3}{F(n_0) C^{(2)}} \left(1 - \frac{{}_mK_1^* \cdot F(n_0) x_1}{{}_mK_{1LM}^* F(n, x_2)} \right) \quad (10)$$

(${}_mK_1^*$, ${}_mK_{1LM}^*$ molare KERR-Konstante des Lösungsmittels in der Lösung bzw. im reinen Lösungsmittel;

$$F(n, x_2) = \frac{M_1 + [M_2 - M_1] x_2}{\varrho} F_1(n, x_2);$$

$$F_1(n, x_2) = \frac{8 \pi n_L^2}{27} \left[\frac{1}{4 \pi} - \frac{3 N_L}{(2 n_L^2 + 1)^2} \{A^{(1)} + [A^{(2)} - A^{(1)}] x_2\} \frac{\varrho}{M_1 + [M_2 - M_1] x_2} \right].$$

N_L LOSCHMIDTSche Zahl; $A^{(i)}$, M_i mittlere Polarisierbarkeit bzw. Molekulargewicht und x_i Molenbruch des Stoffes i ; ϱ Dichte der Lösung; $F(n_0) = F(n, x_2)_{x_2=0}$.

Die Integration in Gl. (9) erstreckt sich über das gesamte Spektrum des gelösten Moleküls. Nimmt man an, daß sich dieses Spektrum additiv aus einer Summe von Beiträgen einzelner Elektronenübergänge zusammensetzen läßt, so kann das Integral von (9) in Anteile von einzelnen Elektronenübergängen zerlegt werden. Um den Beitrag der j -ten Absorptionsbande zu ermitteln, wird das Integral in ein Integral über die j -te Bande und eines über das verbliebene Spektrum zerlegt. Sind die Banden des „Rest-Spek-

trums“ genügend weit von der j -ten Bande entfernt, dann liefert das Integral über dieses „Rest-Spektrum“ innerhalb der j -ten Bande nur einen wenig mit der Frequenz variierenden Beitrag. Faßt man diesen Beitrag mit dem zweiten und dritten Korrekturterm von Gl. (9) zu $K_R(\bar{\nu})$ zusammen und führt außerdem für

$$\{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}_j = \frac{\delta_j'}{3} + 2\{L'_{90}(\bar{\nu})\}_j$$

ein, so ergibt sich für den Beitrag einer Absorptionsbande die Gl. (11). δ_j' ist nach LIPTAY³ innerhalb einer Bande von der Frequenz unabhängig.

$$\Delta K(\bar{\nu}) - K_R(\bar{\nu}) = \frac{2,303 \cdot 10^3}{2 \pi^2} \cdot \frac{1}{n_L(\bar{\nu}) \cdot \bar{\nu}} \left\{ \frac{\delta_j'}{3} \oint_0^\infty \frac{\bar{\nu}' \{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu}')\}_j}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' + 2 \oint_0^\infty \frac{\bar{\nu}' \{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu}')\}_j \cdot \{L'_{90}(\bar{\nu}')\}_j}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \right\}. \quad (11)$$

Das erste Integral von Gl. (11) liefert im allgemeinen den Hauptbeitrag zu $\Delta K(\bar{\nu}) - K_R(\bar{\nu})$.

Vergleich der experimentellen und berechneten Dispersion der Kerr-Konstanten

Wird die j -te Absorptionsbande durch eine GAUSS-Funktion

¹⁴ H. G. KUBALL u. R. GÖB, Z. Naturforschg. **22a**, 737 [1967].

$\{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu})\}_j = \varepsilon_0 e^{-x^2}$
und $\{L'_{90}(\bar{\nu})\}_j$ durch ein Polynom 3. Grades
 $\{L'_{90}(\bar{\nu})\}_j = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3$

mit $x = 1,6651 \frac{\bar{\nu}' - \bar{\nu}_0}{\Delta \bar{\nu}_{1/2}}$

beschrieben, so erhält man durch ein bekanntes Integrationsverfahren^{9, 15} die Gl. (12)

¹⁵ W. KUHN, Ann. Rev. Phys. Chem. **9**, 417 [1958].

$$\Delta K(\bar{\nu}) - K_R(\bar{\nu}) = 206,79 \frac{\epsilon_0}{n_L(\bar{\nu}) \cdot \bar{\nu}} \left\{ \left(\frac{\delta_j'}{3} + 2a_0 - 2a_1c_1 + 2a_2c_1^2 - 2a_3c_1^3 \right) e^{-c_1^2} \int_0^{c_1} e^{x^2} dx \right. \\ \left. + \frac{\Delta\bar{\nu}_{1/2}}{1,6651(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})} \left(\frac{\delta_j'}{6} + a_0 \right) + a_1 - a_2c_1 + a_3(c_1 + 1) \right\}. \quad (12)$$

Dabei bedeutet $c_1 = [1,6651(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)]/\Delta\bar{\nu}_{1/2}$, wenn $\bar{\nu}_0$ die Wellenzahl des Maximums der Bande und $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Bande darstellt. ϵ_0 ist der Extinktionskoeffizient im Maximum der Absorptionsbande.

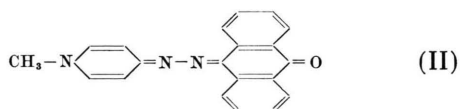
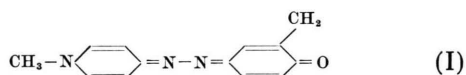
Von den Azamerocyaninen^{15a} I und II ist sowohl die Dispersion der KERR-Konstanten (in Benzol)² als auch die Beeinflussung der Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld (in Dioxan)¹⁶ in der langwelligsten Bande untersucht worden. Die Polynome für $\{L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}_j$ wurden nach dem GAUSS-Verfahren für I zu

$$\{L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}_j \cdot 10^{10} = -73,1 - 42,3x + 7,8x^2 + 0,94x^3$$

und für II zu

$$\{L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}_j \cdot 10^{10} = -69,1 - 45,9x + 10,4x^2 + 8,0x^3$$

bestimmt.



Für den Bereich der $\{L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}_j$ von cc -20 bis -100 werden die Meßwerte durch die Polynome bis auf einige Prozent wiedergegeben, während bei kleineren Werten (0 bis -10) sehr viel größere Abweichungen auftreten. Der Fehler durch diese Abweichungen in $\Delta K(\bar{\nu}) - K_R(\bar{\nu})$ ist gering, da in diesem Bereich $\{L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}_j$ sehr klein gegenüber $\delta_j'/3$ ist.

Um den Einfluß der Polynomapproximation auf die Funktion $\Delta K(\bar{\nu}) - K_R(\bar{\nu})$ zu prüfen, wurde außerdem $\{L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}_j$ mit einem Polynom 2. Grades approximiert, welches die Meßwerte geringfügig schlechter beschreibt und $\Delta K(\bar{\nu}) - K_R(\bar{\nu})$ berechnet. Diese Funktion unterscheidet sich praktisch nicht von der mit dem Polynom 3. Grades berechneten. Für Verbindungen mit kleinerem δ_j' dagegen kön-

nen die Fehler durch diese einfache Polynomapproximation wesentlich werden.

Die berechneten und experimentellen Dispersionskurven sind in Abb. 2 und 3 zusammen mit den Absorptionsspektren angegeben und die charakteristischen Daten in Tab. 1 zusammengestellt.

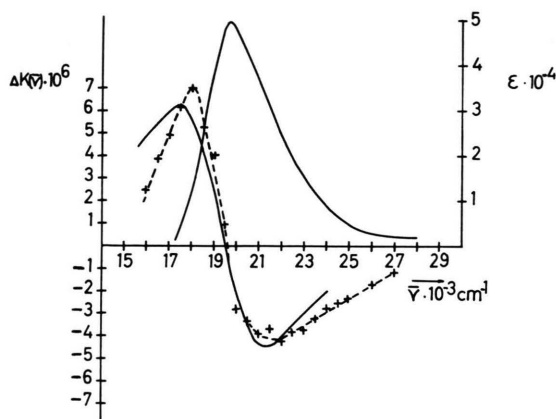


Abb. 2. Berechnete (—) und experimentelle (---+---+---) Dispersion der KERR-Konstanten und Absorptionsspektren des Azamerocyanins I in Benzol.

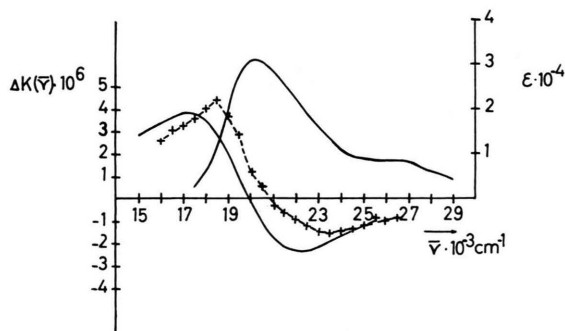


Abb. 3. Berechnete (—) und experimentelle (---+---+---) Dispersion der KERR-Konstanten und Absorptionsspektren des Azamerocyanins II in Benzol.

Die berechnete Kurve ist gegenüber der experimentellen Kurve nach negativen Werten hin verschoben. Da theoretisch die Kurve $\Delta K(\bar{\nu}) - K_R(\bar{\nu})$,

^{15a} S. HÜNIG, G. BERNHARD, W. LIPTAY u. W. BRENNINGER, Liebig's Ann. Chem. **690**, 9 [1966].

¹⁶ Ich danke Herrn Professor Dr. W. LIPTAY für die vor der Publikation zur Verfügung gestellten Ergebnisse der Untersuchungen über die Beeinflussung der Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld bei den Azamerocyaninen.

experimentell aber $\Delta K(\bar{\nu})$ bestimmt wird, wird die Verschiebung durch $K_R(\bar{\nu})$ gegeben. Sie ist für beide Verbindungen nur wenig größer als die Fehler der experimentellen $\Delta K(\bar{\nu})$, welche zwischen 10–20% liegen. Daneben ist die theoretische Kurve gegenüber der experimentellen nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben (I $\sim 0,6$; II $\sim 1,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Eine befriedigende Deutung für diese Verschiebung kann noch nicht gegeben werden. Sie kann teilweise eine Ursache einer stärkeren Frequenzabhängigkeit von $K_R(\bar{\nu})$ sein, womit die stärkere Verschiebung bei II im Einklang steht, da hier die zweite Bande dem langwelligsten Übergang näher liegt als bei I (Abb. 2). Eine weitere Unsicherheit liegt in der Beschreibung der asymmetrischen Absorptionskurve durch die symmetrische GAUSS-Funktion und in der Verwendung der in Dioxan anstatt in Benzol bestimmten δ_j' - und $\{L'_{90}(\bar{\nu})\}_j$ -Werte. In guter Übereinstimmung sind die Amplituden

$$A = \Delta K(\bar{\nu})_{\text{Max}} - \Delta K(\bar{\nu})_{\text{Min}}$$

(Tab. 1) und die Frequenzabstände $\bar{\nu}_{\text{Max}} - \bar{\nu}_{\text{Min}}$ (Tab. 1).

	I	II
$\bar{\nu}_0$	19,8	20,3
$\Delta \bar{\nu}_{1/2}$	3,5	4,4
ε_0 b	$4,94 \cdot 10^4$	$3,12 \cdot 10^4$
δ_j'	$1250 \cdot 10^{-10}$	$1155 \cdot 10^{-10}$
$A = \Delta K(\bar{\nu})_{\text{Max}} - \Delta K(\bar{\nu})_{\text{Min}}$	{ber. $10,6 \cdot 10^{-6}$ {exp. $11,2 \cdot 10^{-6}$	{ber. $6,1 \cdot 10^{-6}$ {exp. $6,0 \cdot 10^{-6}$
$\bar{\nu}_{\text{Max}}$	{ber. 17,5 {exp. 18,0	{ber. 17,4 {exp. 18,5
$\bar{\nu}_{\text{Min}}$	{ber. 21,3 {exp. 22,0	{ber. 22,1 {exp. 23,5
$\bar{\nu}_{\text{Max}} - \bar{\nu}_{\text{Min}}$	{ber. 3,8 {exp. 4,0	{ber. 4,7 {exp. 5,0

^a Alle Wellenzahlangaben in 10^{+3} cm^{-1} ;

Max, Min \equiv Maximum bzw. Minimum der Dispersionskurve.

^b In Dioxan.

Tab. 1 a. Charakteristische Daten für die Azamerocyanine I und II (in Benzol).

Herrn Professor Dr. G. BRIEGLEB danke ich herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierung H_9O_4^+ in Säurelösungen

G. ZUNDEL und H. METZGER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München *

(Z. Naturforsch. 22 a, 1412–1414 [1967]; eingegangen am 24. Mai 1967)

5 μ thick polystyrene sulphonic acid films were investigated by means of IR spectroscopy. The dependence of the integral extinction of the bending vibration of H_2O on the number of H_2O molecules present per excess proton shows the special nature of the H_9O_4^+ group in the network of hydrate structures. The three protons of the central " H_3O^+ " group (see Fig. 2) tunnel in their hydrogen bridges and play the part of the excess proton, while the external water molecules retain their individuality as vibrating groups. The H_9O_4^+ group must accordingly be represented by the four proton boundary structures shown in Fig. 2. The hydration degree dependence of the extinction coefficient of the H_2O bending vibration is discussed.

Wir untersuchten 5 μ starke Polystyrol-Sulfonsäure-Folien in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad IR-spektroskopisch (zur Herstellung dieser Folien vgl. ¹, bezüglich der Meßtechnik ² und ³). Über die Natur der Gruppierung H_5O_2^+ berichten wir in ⁴, über die Hydratation der Polystyrol-Sulfonsäure im Allgemeinen in ⁵. Hier soll auf die Natur der Gruppierung H_9O_4^+ eingegangen werden.

WICKE, EIGEN und ACKERMANN ⁶ zeigten durch Wärmekapazitätsmessungen, daß es sich bei der Gruppierung H_9O_4^+ um eine besonders stabile Gruppierung im Netzwerk der Hydratstrukturen um das Überschuß-Proton handelt. In den folgenden Jahren wurde dies von zahlreichen Autoren mit den verschiedensten Methoden bestätigt. Einen zusammenfassenden Überblick über diese Arbeiten findet man

* 8000 München 2, Sophienstraße 11.

¹ G. ZUNDEL, H. NÖLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforsch. 16b, 716 [1961].

² G. ZUNDEL, A. MURR u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforsch. 17 a, 1027 [1962].

³ G. ZUNDEL, Chem. Ing. Techn. 35, 306 [1963].

⁴ G. ZUNDEL u. H. METZGER, Z. Physik. Chem. Frankfurt, im Druck.

⁵ G. ZUNDEL u. H. METZGER, Z. Physik. Chem. Frankfurt, im Druck.

⁶ E. WICKE, M. EIGEN u. TH. ACKERMANN, Z. Physik. Chem. Frankfurt 1, 340 [1954].