

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

^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. BRIGLEB 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. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforsch. **16 b**, 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].



in ⁷ und insbesondere auch bei EIGEN ⁸ und CLEVER ⁹.

Die Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der integralen Extinktion der Scherenschwingung der Hydratwassermoleküle.

a) Von der Anzahl der H_2O -Moleküle, die pro $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe anwesend sind (Abb. 1 a).

b) Von n^* , der Anzahl der H_2O -Moleküle, die an das vom Anion abgelöste Überschuß-Proton angelagert sind (Abb. 1 b) (Bestimmung von n^* s. ⁴).

Bedenken wir, daß für $n^* = 4$ in allen Fällen α_w

der Grad der wahren Dissoziation noch etwas kleiner als 1 ist, so sagt uns Abb. 1 b:

Befund: Die integrale Extinktion der Bande der Scherenschwingung nimmt stark zu, während sich die ersten vier Wassermoleküle am vom Anion abgelösten Proton anlagern, d. h. während sich die H_9O_4^+ -Gruppierungen aufbauen. Im Verlauf der Anlagerung weiterer Wassermoleküle wächst die integrale Extinktion der Scherenschwingung nur noch sehr wenig (näheres unten).

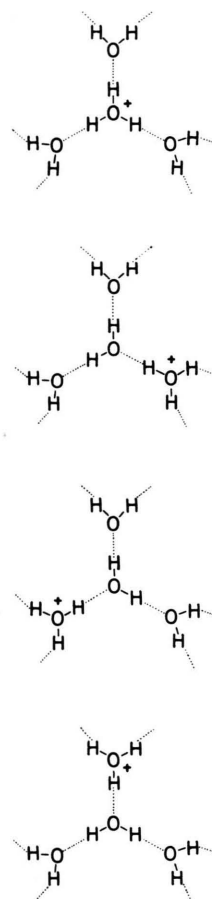
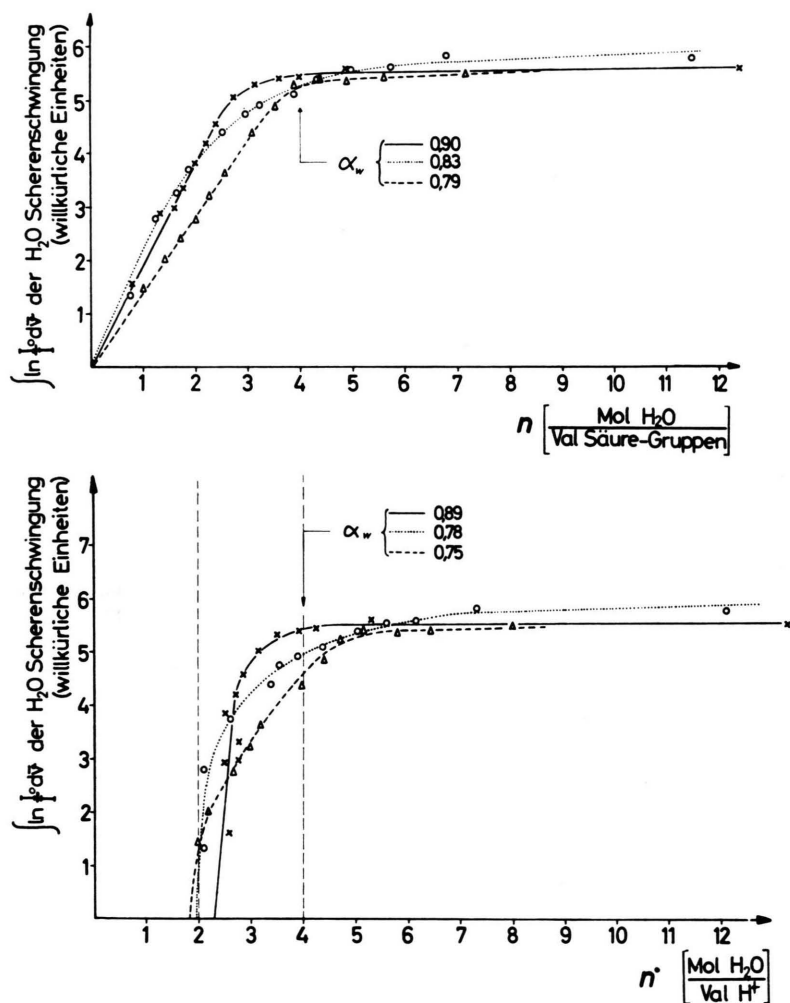


Abb. 1. Die integrale Extinktion der H_2O -Scherenschwingung (Polystyrol-Sulfonsäure, langsam getrocknet). a) In Abhängigkeit von der Anzahl der H_2O -Moleküle pro Säuregruppe; b) in Abhängigkeit von der Anzahl der Wassermoleküle, die am Überschuß-Proton vorliegen.

Abb. 2. Die Proton-Grenzstrukturen der Gruppierung H_9O_4^+ .

⁷ G. ZUNDEL, Die Hydratation der Ionen — eine IR-spektroskopische Untersuchung von Polyelektrolyten. Habilitationsschrift Universität München 1966.

⁸ M. EIGEN, Angew. Chem. 75, 489 [1963].

⁹ H. L. CLEVER, J. Chem. Educ. 40, 637 [1963].

Es folgt: Der Extinktionskoeffizient der Scherenschwingung der äußeren Wassermoleküle in der Gruppierung, die sich mit vier Wassermolekülen um das Überschuß-Proton ausbildet, ist außerordentlich groß. Der Gruppierung H_9O_4^+ muß hiernach innerhalb des Netzwerks der Hydratstrukturen eine Sonderstellung zukommen, genau wie wir dies im Hinblick auf die Befunde in der Literatur erwarten.

Bei einer Neudiskussion der IR-Messungen von SUHRMANN und BREYER¹⁰ nahmen bereits WICKE, EIGEN und ACKERMANN⁶ an, daß sich das Überschuß-Proton in der Gruppierung H_9O_4^+ fluktuierend bewegt. In⁴ haben wir gezeigt, daß das Überschuß-Proton in der Wasserstoff-Brücke der Gruppierung H_5O_2^+ tunnelt. Im IR-Spektrum beobachtet man eine intensive Kontinuumsabsorption, die anzeigt, daß diese tunnelnden Überschuß-Protonen in Energiebändern vorliegen^{4, 11}. Letztere entstehen durch Kopplung der tunnelnden Protonen durch sogenannte Protonen-Dispersionskräfte¹¹. Die zwei Wassermoleküle der Gruppierung H_5O_2^+ behalten hierbei jedoch ihre Individualität als schwingende Gruppen⁴.

Lagern sich nun an die Gruppierung H_5O_2^+ zwei weitere Wassermoleküle an, so ändert sich die Extinktion der Kontinuumsabsorption nicht⁴ (s. auch¹²), außerdem ist sie im Intervall 292–85 °K auch temperaturunabhängig¹³. Die Gruppierung H_9O_4^+ zeigt hinsichtlich des Tunnelns des Überschuß-Protons und seiner Folgen kein wesentlich anderes Verhalten als die Gruppierung H_5O_2^+ . Wegen der Symmetrie der Gruppierung H_9O_4^+ kann jedoch keine der drei Wasserstoff-Brücken bevorzugt sein, d. h. es muß in allen drei Wasserstoff-Brücken ein Potential mit niedriger Schwelle vorliegen, das so weitgehend symmetrisch ist, daß die Protonen tunneln können. Den drei inneren Protonen kommt damit in dieser Gruppierung die Rolle des Überschuß-Protons zu. Die drei äußeren Wassermoleküle des H_9O_4^+ behalten jedoch ihre Individualität als schwingende Gruppen, wie ebenfalls der Vergleich mit den Verhältnissen beim H_5O_2^+ zeigt. Nach diesen Ergebnissen ist die Gruppierung H_9O_4^+ innerhalb des Netzwerks der Hydratstrukturen durch die vier Proton-Grenzstrukturen der Abb. 2 darzustellen^{14, 15}.

Befund: Die integrale Extinktion der Bande der Scherenschwingung nimmt bei größerem Hydrationsgrad bei der Anlagerung weiterer Wassermoleküle nahezu nicht mehr zu (Abb. 1), obwohl sich z. B. bei der 1% vernetzten Folie an das H_9O_4^+ noch weitere 8 H_2O -Moleküle anlagern, wie uns die Isotherme in⁴ (Abb. 7) zeigt und sich damit die Anzahl der anwesenden Wassermoleküle verdreifacht.

Dies macht uns nun eine interessante Aussage über die Hydrationsgradabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten der Bande der Scherenschwingungen der äußeren Wassermoleküle des H_9O_4^+ . Denn hiermit muß der Anstieg der integralen Extinktion, den die zum H_9O_4^+ hinzukommenden Wassermoleküle verursachen, dadurch kompensiert werden, daß der Extinktionskoeffizient der äußeren Wassermoleküle der Gruppierung H_9O_4^+ mit zunehmendem Hydrationsgrad abnimmt, d. h. der Extinktionskoeffizient der Scherenschwingung der äußeren Wassermoleküle in der Gruppierung H_9O_4^+ ist wesentlich größer, wenn diese direkt an die O-Atome von $-\text{SO}_3^-$ -Ionen gebunden sind, als wenn sich zwischen diesen Gruppierungen und den $-\text{SO}_3^-$ -Ionen weitere Wassermoleküle befinden. Dies ist verständlich, denn vom Überschuß-Proton zu den Anionen erstreckt sich ein elektrisches Feld. Dieses ist an den OH-Gruppen der äußeren Wassermoleküle der Gruppierung H_9O_4^+ um so kleiner, je größer der Abstand zwischen dem Überschuß-Proton und den Anionen ist. Je kleiner dieses Feld ist, um so kleiner wird das in den OH-Gruppen dieser Wassermoleküle induzierte Dipolmoment und damit der Extinktionskoeffizient der Scherenschwingung dieser Gruppen (s. hierzu^{16–19}).

Ähnlich verhält sich der Extinktionskoeffizient der Bande um 3400 cm^{-1} , d. h. derjenige der Valenzschwingung der OH-Gruppen in den Wasserstoff-Brücken der Wassermoleküle, die sich an die Gruppierung H_9O_4^+ anlagern. Dies kann man Abb. 1 und 2 in⁴ entnehmen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel, die für die Durchführung dieser Arbeit notwendig waren.

¹⁰ R. SUHRMANN u. F. BREYER, Z. Physik. Chem. B **23**, 193 [1933].

¹¹ E. G. WEIDEMANN u. G. ZUNDEL, Z. Physik **198**, 288 [1967].

¹² G. ZUNDEL u. H. METZGER, Z. Physik. Chem. Leipzig, im Druck.

¹³ G. ZUNDEL u. G.-M. SCHWAB, J. Phys. Chem. **67**, 771 [1963].

¹⁴ G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Elektrochem. **66**, 129 [1962].

¹⁵ H. ZIMMERMANN, Angew. Chem. Intern. Ed. **1**, 1 [1964].

¹⁶ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].

¹⁷ E. D. SCHMID u. V. HOFFMANN, Spectrochim. Acta **22**, 1621, 1633 [1966].

¹⁸ E. D. SCHMID u. R. JOECKLE, Spectrochim. Acta **22**, 1645 [1966].

¹⁹ E. D. SCHMID, Spectrochim. Acta **22**, 1659 [1966].