

7. DAS RAMAN-SPEKTRUM DER SULFATGRUPPE

In diesem Kapitel werden die Charakteristika des Raman-Spektrums der Sulfatgruppe beschrieben. Als "Sulfatgruppe" werden im Rahmen dieser Arbeit das Sulfation SO_4^{2-} und das Hydrogensulfation HSO_4^- bezeichnet. Diese beiden Ionen stellen die zwei Dissoziationsstufen der Schwefelsäure dar:



Sie waren bei den Experimenten an einzelnen Tröpfchen aus H_2SO_4 - und MgSO_4 -Lösungen der Hauptgegenstand der Raman-spektroskopischen Untersuchungen.

Es werden die Raman-aktiven Schwingungen der beiden Ionen mit ihren typischen Wellenzahlen genannt. Desweiteren werden die Kriterien für die Auswahl eines spektralen Fensters für die Aufnahme von Spektren mit dem OMA-Detektor erläutert. Am Beispiel von Küvettenspektren einiger H_2SO_4 -Lösungen werden konzentrations- und temperaturabhängige Veränderungen der Linienintensitäten, -breiten und -lagen skizziert und interpretiert. Die diskutierten Charakteristika der Spektren wurden bei den Experimenten zu Phasenübergängen in H_2SO_4 -Lösungen im Rahmen dieser Arbeit beobachtet. Die ausführliche Beschreibung in diesem Kapitel dient als Vorbereitung zur Interpretation dieser Experimente.

7.1. Struktur und Raman-Banden des Sulfations SO_4^{2-}

Das freie Sulfation hat Tetraeder-Symmetrie (T_d) und neun Moden intramolekularer Schwingung mit der irreduziblen Darstellung $\Gamma_{vib} = A_1 + E + 2T_2$ ([Pye und Rudolph, 2001]). Die Eigenschwingungen sind in der Abbildung 7.1 dargestellt ([Irish und Ozeki, 1991]).

Alle Schwingungsmoden sind Raman-aktiv, aber nur die T -Moden sind IR-aktiv. Nur die Ramanbande der totalsymmetrischen Streckschwingung $\nu_1(A_1)$ ist vollständig polarisiert, hat also eine von der Polarisation der anregenden Strahlung abhängige Intensität. Die $\nu_3(T_2)$ -Mode sowie die Deformationsschwingungen $\nu_4(T_2)$ und $\nu_2(E)$ sind hingegen depolarisiert. Die Tabelle listet die Schwingungen mit typischen Linienpositionen und Halbwertsbreiten ($\text{fwhh} = \text{FWHM}$) sowie Depolarisationsgrad auf. Die Zahlenwerte beziehen sich auf eine 3M-Lösung Ammoniumsulfat bei 298 K ([Pye und Rudolph, 2001]).

Mode	Art	Position/ cm^{-1}	fwhh/ cm^{-1}	depol	Raman	IR
$\nu_3(T_2) = \nu_3(f_2)$	ν_d	1106	88	0.75	X	X
$\nu_1(A_1) = \nu_1(a_1)$	ν_s	981.4	5.8	0.005	X	O
$\nu_4(T_2) = \nu_4(f_2)$	δ_d	617	40	0.75	X	X
$\nu_2(E) = \nu_2(e)$	δ_d	451	34	0.75	X	O

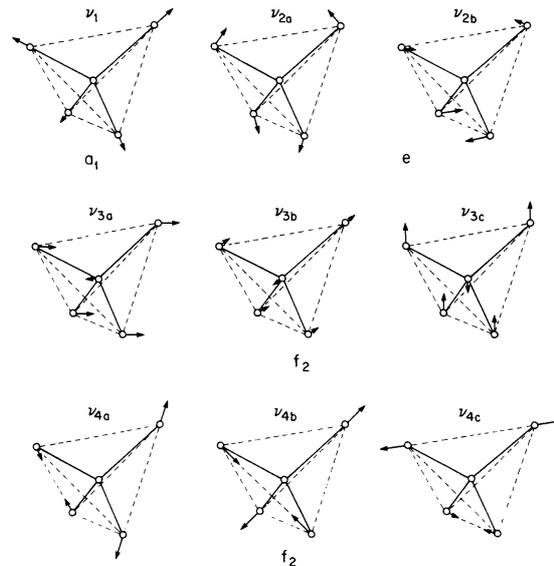


Abbildung 7.1: Eigenschwingungen eines tetraedrischen Moleküls der Zusammensetzung MX_4 . Abbildung aus [Irish und Ozeki, 1991].

Die im Vergleich zu den anderen Moden deutlich geringere Halbwertsbreite der ν_1 -Linie wird darauf zurückgeführt, daß nur diese Schwingung nicht entartet ist ([Pye und Rudolph, 2001]). Die Bezeichnungen der Schwingungsart (2. Spalte) wurden einer Arbeit von Colberg entnommen ([Colberg, 2001]). Dabei steht ν für Streckschwingungen, δ für Deformationsschwingungen, die Indizes kennzeichnen symmetrische (*s*) bzw. entartete Schwingungen (*d*, engl. degenerate).

7.2. Raman-Banden des Hydrogensulfations HSO_4^-

Das Hydrogensulfation (in der englischsprachigen Fachliteratur meist: bisulfate ion) HSO_4^- ist pyramidal mit C_{3v} -Symmetrie. Es zeigt in einer Lösung aus 50 mol% Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 die folgenden Raman-Linien bei 93 °C ([Irish und Chen, 1970]):

Position/ cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	p / dp ?
1204	115	dp
1040	43	p
872	59	p
592	36	dp
424	39	dp

Dabei steht "p" für polarisierte und "dp" für depolarisierte Linien. In der Arbeit von Tomikawa und Kanno wird die Linie bei 1040 cm^{-1} mit der symmetrischen Streckschwingung ν_5 identifiziert (in anderen Arbeiten auch als ν_1 bezeichnet, [Tomikawa und Kanno, 1998]). Nach Kanno handelt es sich genauer um die symmetrische Streckschwingung von SO_3 in HSO_4^- ([Kanno, 1990]). Tomikawa und Kanno ordnen der HSO_4^- -Linie bei 872 cm^{-1} die asymmetrischen Streckschwingung ν_{SOH} zu (dort in

Schwefelsäurelösungen bei $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$). In sauren Lösungen wird die Form und Intensität der Linie bei etwa 1204 cm^{-1} durch eine Linie von H_3O^+ bei 1205 cm^{-1} beeinflusst ([Chen und Irish, 1971]).

Colberg gibt für die Linienpositionen in 40 wt%-Lösung aus Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 bei Raumtemperatur die folgenden Werte an ([Colberg, 2001]):

Mode	Art	Position/ cm^{-1}
$\nu_3(A_1)$	ν	1341
$\nu_3(E)$	ν_{as}	1193
$\nu_1(A_1)$	ν_s	1047
$\nu_4(A_1)$	δ_s	894
$\nu_4(E)$	δ	592
$\nu_2(E)$	δ_{as}	417

Die Nomenklatur der Schwingungsarten ist die gleiche wie schon beim Sulfation erläutert. Der Index *as* kennzeichnet hier asymmetrische Schwingungen.

7.3. Zuordnung gemessener Raman-Linien

Die tabellierten Werte für Raman-Linienpositionen sind nicht immer direkt auf gemessene Spektren übertragbar. Das hat mehrere Gründe: Zum einen sind die Linienlagen oft konzentrations- und/oder temperaturabhängig (vgl. den entsprechenden Abschnitt weiter unten), zum anderen können bei nahe beieinanderliegenden Linien Zwei- oder Mehrdeutigkeiten durch Überlappungen entstehen.

Als Beispiel für eine durch solche Faktoren teilweise erschwerte Linienzuordnung soll ein Küvettenpektrum von Ammoniumhydrogensulfat dienen. Dies war eins der ersten Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit aufgezeichnet wurden, damals noch nicht mit dem OMA-Detektor, sondern mit einem Photomultiplier. Dabei wurde die Spektrometer-Wellenlänge durchgeföhren. Die Abbildung 7.2 zeigt ein Spektrum, das durch gleitende Mittelwertbildung geglättet wurde.

Im Bereich 420 bis 620 cm^{-1} liegen nach obigen Tabellen je zwei Linien des Sulfat- und des Hydrogensulfations. Im gezeigten Spektrum ist eine zweifelsfreie Zuordnung der beiden in diesem Bereich gemessenen Linien nicht möglich. Neben der ungünstigen Häufung von Linien wirken sich deren geringe Intensität und der weitreichende Untergrund der Rayleigh-Linie negativ auf die Zuordnung aus. Dieser Spektralbereich kam daher für die geplanten Raman-spektroskopischen Untersuchungen nicht in Betracht.

7.4. Auswahl des Spektralbereichs des OMA-Detektors

Im Bereich 800 bis 1300 cm^{-1} des in Abb. 7.2 gezeigten Spektrums einer NH_4HSO_4 -Lösung ist hingegen eine eindeutige Zuordnung mit signifikanter Intensität gemessener Raman-Linien zu Schwingungen der beiden Ionen SO_4^{2-} und HSO_4^- möglich. Dieser Spektralbereich bot sich somit für die Raman-spektroskopische Untersuchung an Einzeltröpfchen aus sulfathaltigen Lösungen an. Aufgrund der hohen Auflösung des verwendeten Doppelmonochromators ist der vom nachgeschalteten OMA-Detektor erfaßte Spektralbereich nur etwa 4.5 nm breit. Bei einem zentralen Raman-Shift von 1000 cm^{-1}

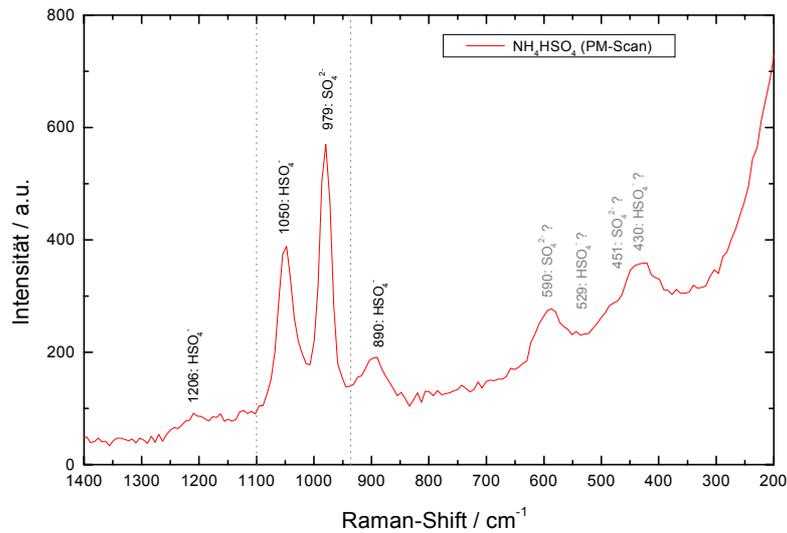


Abbildung 7.2: Raman-Küvettenpektrum einer Ammoniumhydrogensulfat-Lösung. Einige Linien können nicht zweifelsfrei bestimmten Schwingungen zugeordnet werden. Die beiden senkrechten Linien markieren den für die späteren Experimente mit dem OMA-Detektor ausgewählten Spektralbereich.

entspricht dies einem Ausschnitt von nur etwa 165 cm^{-1} Breite. Dieses spektrale Fenster wurde so gelegt, daß jeweils die stärkste SO_4^{2-} -Linie (ca. 980 cm^{-1}) und die stärkste HSO_4^- -Linie (ca. 1045 cm^{-1}) erfaßt wurden. Der gewählte Spektralbereich $936\text{...}1100\text{ cm}^{-1}$ ist in der Abbildung 7.2 durch die beiden senkrechten punktierten Linien markiert. Die beiden eingeschlossenen Raman-Linien stellen den hauptsächlichen Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit dar.

Bei der Wahl des Spektralbereichs war neben seiner geringen Breite noch zu berücksichtigen, daß nach Möglichkeit mindestens eine im Zusammenhang mit der Aufnahme von gasförmigem SO_2 in wässrige Lösungen entstehende Linie erfaßt wird. Laut [Irish und Chen, 1970] hat das Ion HSO_3^- eine Schwingung bei 1022 cm^{-1} . Um diese Angabe zu überprüfen und eine eventuelle Überlappung mit den flankierenden Linien bei 980 cm^{-1} (SO_4^{2-}) und bei 1045 cm^{-1} (HSO_4^-) zu untersuchen, wurden Küvettenpektren einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung aufgenommen. Die gewählte Konzentration entsprach dabei $5\text{ wt}\%$ SO_3^- .

Die Abbildung 7.3 zeigt als Kurve (1) das Spektrum der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung im gewählten Wellenzahlbereich (s. o.).

Zwischen den bereits bekannten Sulfat- und Hydrogensulfatlinien taucht in der Tat eine dritte Linie bei ca. 1026 cm^{-1} auf. (In dieser Lösung liegt die HSO_4^- -Linie etwa bei 1056 cm^{-1} , Erklärung folgt in einem späteren Absatz dieses Kapitels.) Um zu überprüfen, ob diese neue dritte Linie wirklich dem HSO_3^- -Ion zuzuordnen ist, wurde der Lösung Wasserstoffperoxid H_2O_2 zugefügt. Wie Kurve (2) zeigt, verschwand danach die "neue" mittlere Linie aus dem Spektrum, während die Sulfat-Linie ggü. HSO_4^- an Intensität gewann. Diese Veränderungen sind schlüssig mit der Oxidation von HSO_3^- durch H_2O_2 sowie der mit der pH-Erniedrigung einhergehenden Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts zwischen Sulfat und Hydrogensulfat (siehe folgender Abschnitt)

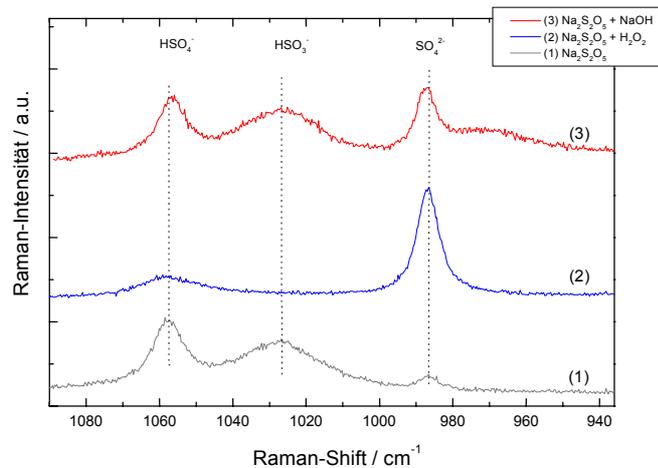


Abbildung 7.3: Kurve (1): Ausschnitt aus dem Spektrum einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung. Kurve (2): Die gleiche Lösung nach Zugabe von H_2O_2 . Kurve (3): Die Ausgangslösung nach Zugabe von NaOH . Die Spektren wurden vertikal gegeneinander versetzt.

zu erklären. Eine Erhöhung des pH-Wertes wie durch die Zugabe von NaOH läßt die fragliche Linie im Raman-Spektrum hingegen praktisch unverändert (siehe Kurve (3) in Abb. 7.3). Die Linie kann also widerspruchsfrei dem HSO_3^- -Ion zugeordnet werden, das somit trotz des schmalen spektralen Fensters der Raman-Apparatur als drittes Ion erfaßbar ist.

7.5. Kuvettenspektren wässriger Schwefelsäurelösungen

Als Referenz für die geplanten Experimente mit Tröpfchen aus Schwefelsäurelösungen wurden Raman-Kuvettenspektren von vier verschiedenen H_2SO_4 -Konzentrationen in wässriger Lösung aufgenommen. Dabei wurde gleichzeitig die untere Nachweisgrenze der Methode ausgelotet.

Die Abbildung 7.4 zeigt Ausschnitte aus den Kuvettenspektren von 53 wt%, 10 wt%, 1 wt% und 0.1 wt% H_2SO_4 in Wasser. Anhand dieser vier Spektren lassen sich gleich mehrere konzentrationsabhängige Eigenschaften ablesen. Diese werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

7.5.1. pH-abhängige Intensitätsverhältnisse

Am auffälligsten ist das sich mit abnehmender Konzentration zugunsten von SO_4^{2-} verschiebende Intensitätsverhältnis $\text{SO}_4^{2-}:\text{HSO}_4^-$. Mit der "Intensität" einer Raman-Linie ist in dieser Arbeit immer die Fläche unter der Spektrallinie gemeint ¹. In der 53 wt%-Lösung dominiert eindeutig HSO_4^- . Im Spektrum zu 0.1 wt% ist nur noch die

¹Bei starker Überlappung der Linien wie z. B. in der 53 wt%-Lösung in Abbildung (7.4) sind die Intensitäten durch gleichzeitige Anpassung zweier Linien zu trennen. Das setzt allerdings die Annahme einer Linienform voraus. Dieses Thema wird im nächsten Abschnitt und im Auswertungsteil (Abschnitte 9.5 und 9.8) näher erläutert.

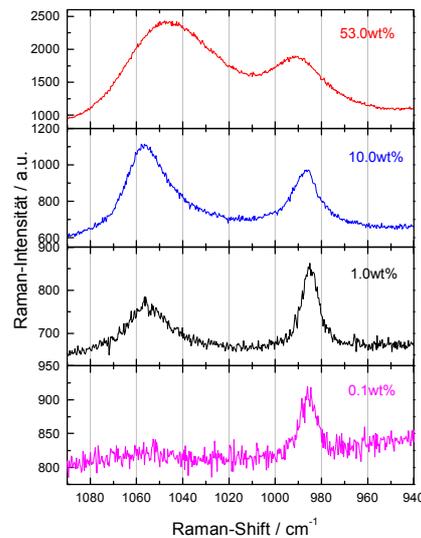


Abbildung 7.4: Ausschnitte aus den Küvettenpektren von Lösungen mit 53 wt%, 10 wt%, 1 wt% und 0.1 wt% H_2SO_4 in Wasser, aufgenommen bei Raumtemperatur.

Sulfatlinie bei $(995-15 = 980)$ cm^{-1} zu erkennen. Die Hydrogensulfatlinie bei $(1060-15 = 1045)$ cm^{-1} ist nicht mehr zu sehen. Zumindest in der Küvette läßt sich also aus einer 0.1 wt%-Lösung noch ein gutes Raman-Signal gewinnen.

Laut Chen und Irish ist die Intensität der ν_1 -Linie von SO_4^{2-} in Schwefelsäure und einigen weiteren sulfathaltigen Lösungen der Sulfat-Konzentration direkt proportional ([Chen und Irish, 1971], [Irish und Chen, 1970]). Zur quantitativen Ableitung von Konzentrationen aus Linienintensitäten haben Irish und Chen an 24 Ammoniumsulfatlösungen verschiedener bekannter Konzentrationen $[(NH_4)_2SO_4]$ die Linienintensitäten bestimmt. Dabei nutzten sie die 485 cm^{-1} -Linie von CCl_4 als internen Kalibrierstandard. Das Ergebnis ist ein Proportionalitätsfaktor zwischen der gemessenen Raman-Intensität der 981 cm^{-1} -Linie und der Sulfat-Konzentration $[SO_4^{2-}]$. Bei Anwendung dieser Methode auf H_2SO_4 -Lösungen ergab sich durch Differenzbildung $[H_2SO_4] - [SO_4^{2-}] = [HSO_4^-]$, daß auch die integrierte Intensität der 1040 cm^{-1} -Linie der Konzentration von HSO_4^- direkt proportional ist ([Chen und Irish, 1971]). Laut Dawson et al. sind die molalen Streukoeffizienten der beiden Linien in NH_4HSO_4 ungefähr gleich groß und im Bereich 25 bis 300 °C von der Temperatur unabhängig ([Dawson et al., 1986]). Die Methodik wurde bereits von Young et al. angewendet ([Young et al., 1959]). Dabei sind immer stoffmengenbezogene Konzentrationseinheiten zu verwenden, da diese proportional zur Anzahl der streuenden Moleküle sind.

Demnach sind die Intensitäten dieser beiden Linien in Abb. 7.4 ein Maß für die Konzentrationen der beiden Ionen. Auch ohne eine absolute Kalibrierung lassen sich die Verhältnisse der Intensitäten interpretieren. Sie spiegeln qualitativ das pH-abhängige Dissoziationsgleichgewicht $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ wieder ([Tomikawa und Kanno, 1998]). Die Abbildung 7.5 stellt molare Ionenkonzentrationen von Chen und Irish ([Chen und Irish, 1971]) den Intensitätsverhältnissen der Linien zu 1, 10 und 53 wt% aus Abb. 7.4 gegenüber.

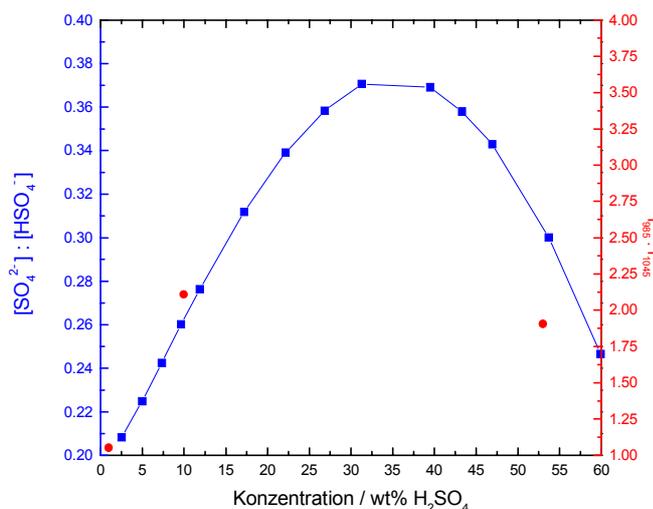


Abbildung 7.5: Vergleich des Verhältnisses der molaren Ionenkonzentrationen aus [Chen und Irish, 1971] (verbundene Quadrate, linke Skala) mit gemessenen Intensitätsverhältnissen (Kreise, rechte Skala) der Raman-Linien bei ca. 985 cm^{-1} (SO_4^{2-}) und bei ca. 1045 cm^{-1} (HSO_4^-).

Das molare Konzentrationsverhältnis hat ein Maximum bei einer H_2SO_4 -Konzentration der Lösung von etwa 35 wt%. Die aus den gemessenen Spektren abgeleiteten Intensitätsverhältnisse sind damit kompatibel, auch wenn der Wert für 53 wt% zu klein ausfällt. In diesem Fall macht sich die starke Überlappung der Linien am stärksten störend bemerkbar (siehe nächster Abschnitt).

Insgesamt läßt sich festhalten, daß die Verhältnisse der Linienintensitäten qualitativ ein gutes Maß für die Mengenverhältnisse der korrespondierenden Moleküle bzw. hier Ionen sind. Je eindeutiger die Linien getrennt sind, desto aussagekräftiger ist diese Methode.

7.5.2. Linienbreite, Linienform und Lebensdauer verbreiterung

Weiter fällt in der Abbildung 7.4 auf, daß die beiden Raman-Linien mit abnehmender Konzentration schmaler werden. In der Abbildung 7.6 werden die hier ermittelten Linienbreiten mit den Ergebnissen anderer Studien verglichen. Die Abbildung 7.6 wird weiter unten ausführlich diskutiert. Ebenfalls konzentrationsabhängig ist die Linienbreite in Lösungen aus NH_4HSO_4 , KHSO_4 und KDSO_4 . Für die Verbreiterung der Spektrallinien eines Flüssigkeitsmoleküls über die natürliche Linienbreite hinaus kommen prinzipiell mehrere Prozesse in Betracht. Diese beeinflussen neben der Breite auch die Form der Spektrallinien ([Chen und Irish, 1971]).

Die durch Stöße zwischen den Flüssigkeitsmolekülen hervorgerufene Stoßverbreiterung von Raman-Linien ist typischerweise von der Größenordnung 10 cm^{-1} und erzeugt Lorentz-Linien. Gegenüber der Stoßverbreiterung sind die Doppler-Verbreiterung aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle sowie die natürliche Linienbreite vernachlässigbar. Durch die endliche Spaltbreite der Spektralapparatur und Eigenschaften des untersuchten Systems bekommt die Linie mehr oder weniger deutlich die Form einer

Gauß-Linie ([Chen und Irish, 1971]).

Bezüglich der Halbwertsbreiten werden die in Abb. 7.4 gezeigten Raman-Linien gut durch einfache Gauß-Profile beschrieben. Es ergeben sich deutlich größere Breiten als die durch Stoßverbreiterung erklärbar 10 cm⁻¹. In der 53 wt%-Lösung sind beide Linien etwa 38 cm⁻¹ breit. Es muß also ein anderer Prozeß als die bereits genannten für diese Verbreiterung verantwortlich sein.

In Ammoniumsulfatlösungen ((NH₄)₂SO₄) ist die Breite der 981 cm⁻¹-Linie Irish und Chen zufolge von der Konzentration unabhängig ([Irish und Chen, 1970]) und beträgt $w_0 = 18.0$ cm⁻¹. In einer weiteren Studie untersuchten Irish und Meatherall, ob die Halbwertsbreite der 981 cm⁻¹-Linie von der Viskosität der Lösung abhängt. In vielen Fällen, so z.B. in einigen organischen Lösungen, findet man eine Relation zwischen der Raman-Linienbreite und dem Kehrwert der Viskosität. Irish und Meatherall fügten einer Ammoniumsulfatlösung (1.2 M) verschiedene Mengen Glukose zu und variierten so die Viskosität im Bereich 2 bis 500 cP. Das Ergebnis der Untersuchung war eine von der Viskosität unabhängige Breite der Sulfatlinie von $w_0 = (14.5 \pm 0.5)$ cm⁻¹, etwas abweichend vom bereits genannten Wert ([Irish und Meatherall, 1971]). Die kleine Abweichung ist möglicherweise durch die höhere Auflösung (slit width = 10 cm⁻¹ ggü. 15 cm⁻¹ in der anderen Studie) zu erklären. Nach den Autoren ist eine viskositätsunabhängige Linienbreite zu erwarten, da $\nu_1(A_1)$ von SO₄²⁻ die totalsymmetrische Streckschwingung eines tetraedrischen Moleküls mit isotropem Polarisierbarkeitstensor ist. In solchen Fällen wirkt sich eine viskositätsbedingte Behinderung von Rotationsbewegungen nicht auf die Linienbreite aus. Ein Viskositätseffekt fällt zur Erklärung zumindest der Verbreiterung der Sulfatlinie also aus.

Es ist festzustellen, daß die untersuchten Ammoniumsulfatlösungen mit konzentrationsunabhängigen Linienbreiten anders als die Lösungen von H₂SO₄ und den oben genannten Hydrogensulfat-Salzen pH-neutral sind. Dies deutet auf einen pH-abhängigen Effekt hin. In Frage käme ein schneller Austauschprozeß, der die Lebensdauer der Ionen begrenzt. Die Verbreiterung ΔE einer Spektrallinie bei Abnahme der Lebensdauer $\Delta t = \tau$ des schwingenden Moleküls ist eine indirekte Konsequenz der Heisenbergschen Unschärferelation ([Atkins, 2001], S. 520f). Die Breite w einer Raman-Linie einer kurzlebigen Spezies ist mit der Lebensdauer τ des schwingenden Molekülzustandes über

$$w - w_0 = \frac{1}{\pi c \tau} = \frac{1.06 \times 10^{-11}}{\tau} \text{s cm}^{-1} \quad (7.3)$$

verbunden ([Chen und Irish, 1971]). Darin ist c die Lichtgeschwindigkeit und w_0 die Linienbreite der Schwingung in Abwesenheit des fraglichen Austauschprozesses. Chen und Irish verwenden hierfür die Breite der Sulfatlinie in Ammoniumsulfatlösungen ($w_0^{981} = 18.0$ cm⁻¹, s. o.) bzw. extrapolieren für HSO₄⁻ den Wert $w_0^{1045} = 26.0$ cm⁻¹. Nach Gleichung (7.3) entspricht den gefundenen Verbreiterungen ($w - w_0$) von einigen 10 cm⁻¹ eine Lebensdauer der Ionen von etwa 10⁻¹²s. Typische Raten des Protonentransfers entlang Wasserstoffbrückenbindungen liegen im Bereich 10¹¹s⁻¹ bis 10¹³s⁻¹ ([Eigen und DeMaeyer, 1959]), sind also von vergleichbarer Größenordnung.

In der Tat ist der gesuchte Prozeß, der die beiden Linien in den Küvettenpektren von H₂SO₄-Lösungen verbreitert, der schnelle Austausch von Protonen zwischen H₃O⁺ und SO₄²⁻ ([Irish und Chen, 1970], [Chen und Irish, 1971]). Irish und Chen verwenden in ihren Arbeiten den Ausdruck "proton transfer broadening". Die quantitative Auswertung der Linienbreiten ist allerdings aufgrund folgender Tatsachen in Frage zu

stellen:

An die in Abb. 7.4 dargestellten Spektren wurden Gauß-Profile angepaßt. Die dabei ermittelten Linienbreiten (FWHM) werden in der Abbildung 7.6 den von Chen und Irish in H_2SO_4 -Lösungen gemessenen Linienbreiten gegenübergestellt. Zusätzlich zu den Linienbreiten sind in der Abb. 7.6 die in den Arbeiten von Chen und Irish bzw. Irish und Meatherall angegebenen "Standardbreiten" $w_0^{1050} = 26.0 \text{ cm}^{-1}$, $w_0^{981} = 18.0 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $w_0^{981} = 14.5 \text{ cm}^{-1}$ eingezeichnet ([Chen und Irish, 1971], [Irish und Meatherall, 1971]). Die im Original in M (mol/l) angegebenen Konzentrationen wurden dazu unter Verwendung tabellierter Dichtedaten in Gewichtsprozent (wt%) umgerechnet ([Weast et al., 1988]).

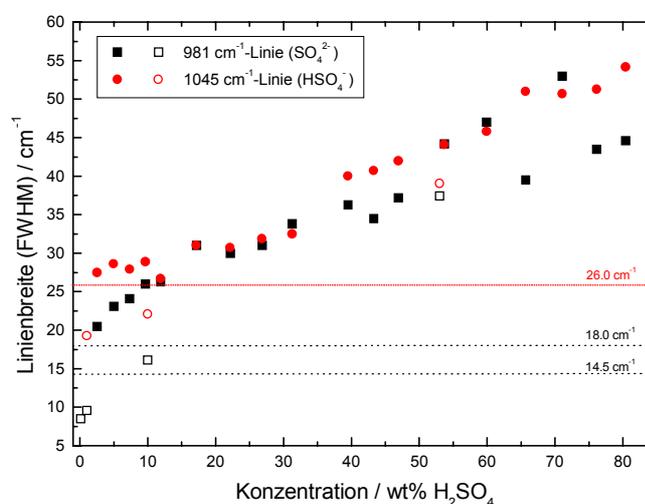


Abbildung 7.6: *Linienbreiten in H_2SO_4 -Lösungen. Volle Symbole: w^{1050} bzw. $(w-w_0)^{981}$ aus Table I in [Chen und Irish, 1971], $w^{981} = (w-w_0)^{981} + w_0^{981}$ mit $w_0^{981} = 18 \text{ cm}^{-1}$ aus [Irish und Chen, 1970]. Offene Symbole: Gauß-Fit an Spektren aus Abb. 7.4. Die horizontalen Linien markieren "Standardbreiten" nach Irish, Chen und Meatherall. Erläuterungen im Text.*

Während die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Linienbreiten für die 1045 cm^{-1} -Linie zwar gut in das Bild der Literaturdaten passen, aber die "Standardbreite" von 26 cm^{-1} für $1 \text{ wt}\%$ und $10 \text{ wt}\%$ unterschreiten, sind die hier ermittelten Breiten der 981 cm^{-1} -Linie mit Ausnahme vielleicht des Wertes zu $53 \text{ wt}\%$ viel kleiner als die in der zitierten Studie angegebenen Werte und mit den "Standardbreiten" als Untergrenze nicht kompatibel. Eine mögliche Quelle für die Abweichungen wären unterschiedliche Annahmen zur Linienform. In den zitierten Arbeiten wurden Lorentz-Gauß-Mischprofile an die Raman-Linien angepaßt, in der vorliegenden Arbeit wurden dagegen einfache Gauß-Profile verwendet. Die Linienbreiten werden aber auch bei diesem einfacheren Verfahren gut reproduziert, am ehesten führt hier die starke Überlappung der Linien in $53 \text{ wt}\%$ H_2SO_4 zu Fehlern. Ein Vergleich mit den Linienbreiten bei Anpassung reiner Lorentz-Linien ergab, daß in diesem Fall alle Linienbreiten mit Ausnahme der stark durch Überlappung "gestörten" 981 cm^{-1} -Linie in der $53 \text{ wt}\%$ -Lösung noch kleiner als oder etwa genauso groß wie bei Anpassung reiner Gauß-Linien ausfallen.

Verschärft werden die Differenzen der Linienbreiten noch dadurch, daß Chen und Irish in ihrer Arbeit die Beiträge zweier neu postulierter schwacher Linien bei 1024 cm^{-1} und 948 cm^{-1} (Zuordnungen s. u.) abgezogen haben. Würde man diese Methode auch auf die Spektren dieser Arbeit anwenden, wäre die Differenz zu den Literaturdaten noch größer.

Die wahrscheinlichste Ursache für die großen Unterschiede in den Linienbreiten dürfte die vergleichsweise hohe Auflösung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Raman-Apparatur sein. Die Tatsache, daß Irish und Chen $w_0^{981} = 18.0\text{ cm}^{-1}$ bei "slit width = 15 cm^{-1} " ([Irish und Chen, 1970]), Irish und Meatherall hingegen $w_0^{981} = 14.5 \pm 0.5\text{ cm}^{-1}$ bei "slit width = 10.0 cm^{-1} " ([Irish und Meatherall, 1971]) als "Standardbreite" für die Sulfatlinie angeben, deutet in diese Richtung.

Trotz dieser Zweifel an ihrer quantitativen Auswertung sollen hier die Schritte und Gedankengänge von Chen und Irish bei der Interpretation der Linienverbreiterungen skizziert werden, da sie für die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente interessant sind. Die Autoren finden eine Abhängigkeit $w - w_0 = A[H_3O^+]$ der Sulfat-Linienbreite vom pH-Wert, nicht jedoch von der Sulfat-Konzentration. A ist dabei eine Konstante. Damit gilt für die Lebensdauer z.B. des Sulfations $(\tau_{SO_4^{2-}})^{-1} = \pi c A [H_3O^+]$. Für die Rekombinationsrate $rate_R$ von H_3O^+ und SO_4^{2-} gilt dann

$$rate_R = (\tau_{SO_4^{2-}})^{-1} [SO_4^{2-}] = \pi c A [H_3O^+] [SO_4^{2-}], \quad (7.4)$$

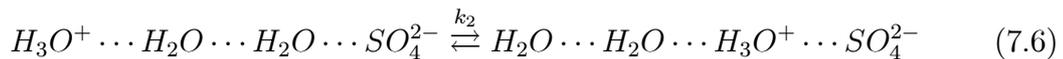
denn diese Rate ergibt sich aus dem Produkt der inversen Lebensdauer und der Konzentration von Sulfat. Analog gilt für die Dissoziationsrate $rate_D$ von HSO_4^- :

$$rate_D = (\tau_{HSO_4^-})^{-1} [HSO_4^-] \quad (7.5)$$

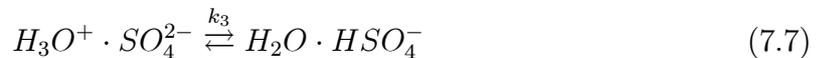
Für die Beschreibung der Meßdaten ist Gleichung (7.4) noch nicht ausreichend. Um das Modell an ihre Daten anpassen zu können, postulieren Chen und Irish folgende Einzelschritte des schnellen Protonentransfers:

I) Im Feld der zweifach negativen Sulfationen richten sich benachbarte Wassermoleküle aus.

II) In einem zweiten Schritt wird das Überschußproton eines H_3O^+ -Ions über einige Wassermoleküle entlang der Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Sulfation "durchgereicht":



III) Der letzte Schritte ist die eigentliche Dissoziation bzw. Rekombination der beiden folgenden Ionenpaare:



Chen und Irish ordnen zwei in ihren Raman-Spektren gefundene schwache Linien diesen Ionenpaaren zu:

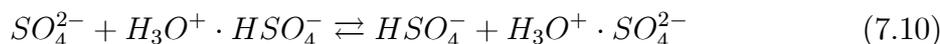


Durch Abzug der Beiträge dieser beiden Linien von den Spektren vor Bestimmung der Linienbreiten der SO_4^{2-} - bzw. der HSO_4^- -Linie meinen die Autoren die Sensitivität ihrer Auswertung auf den Schritt III) ausgeklammert zu haben. Da insbesondere Schritt II) von der H_2O -Konzentration abhängt, erweitern sie den Ausdruck (7.4) für die Rekombinationsrate wie folgt:

$$rate_R = \pi c A [H_3O^+] (a_W)^x [SO_4^{2-}] \quad (7.9)$$

Darin ist a_W die Aktivität von Wasser, der Exponent x gibt die Anzahl der im Mittel am Protonentransfer beteiligten Wassermoleküle an. Er wurde durch Anpassung der Gleichung (7.9) an die Meßdaten bestimmt. Der Wert von x ist 4 für $[H_3O^+] < 2 \text{ M}$ (das entspricht etwa 15 wt% H_2SO_4) und fällt für höhere Konzentrationen stetig ab, was einer dann abnehmenden Anzahl von Wassermolekülen zwischen H_3O^+ und SO_4^{2-} Rechnung trägt.

Im Bereich hoher Konzentrationen $7.84 \text{ M} < [H_2SO_4] < 14.20 \text{ M}$ (entspricht 53.5 wt% bis 80.0 wt%) sind nach Chen und Irish im Mittel weniger als zwei Wassermoleküle pro Ion in der Lösung. Dort postulieren sie einen etwas anderen Mechanismus:



Dieser Schritt bleibt aber hypothetisch. Weitere Eigenschaften der Lösungen mit hohen H_2SO_4 -Konzentrationen werden im Abschnitt 7.5.6 erläutert.

7.5.3. Konzentrationsabhängige Linienpositionen

Bei genauerem Vergleich der Spektren zu 53 wt% und 10 wt% in Abb. 7.4 ist weiter zu erkennen, daß der Abstand der beiden Intensitätsmaxima in der 53 wt%-Lösung geringer ist. Die Peaklagen sind also ebenfalls konzentrationsabhängig.

Die Abbildung 7.7 zeigt die mittels Gauß-Fit bestimmten Positionen aller Linien aus Abb. 7.4 als Funktion der Konzentration. Zum Vergleich sind ebenfalls an H_2SO_4 -Lösungen bestimmte Linienlagen von Tomikawa und Kanno² hinzugefügt ([Tomikawa und Kanno, 1998]). Für den Konzentrationsbereich 0 bis 60 wt% zeigt die Abbildung 7.8 den Abstand der beiden Linien. Diese Auftragung macht die Konzentrationsabhängigkeit besonders deutlich.

Wiederum mit Ausnahme der Sulfatlinie in 53 wt% (s. o.) ergeben beide Datensätze zusammen ein stimmiges Bild. Die Sulfatlinie liegt fast konzentrationsunabhängig bei 985...989 cm^{-1} . Die Position der HSO_4^- -Linie hingegen verschiebt sich von ca. 1055 cm^{-1} in verdünnten Lösungen zu ca. 1037 cm^{-1} in 80 wt% H_2SO_4 , um dann bei noch höheren Konzentrationen wieder anzusteigen. Besonderheiten im Konzentrationsbereich über 80 wt% werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels skizziert. Tomikawa und Kanno erklären dieses Verhalten mit einer zunehmenden Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung $SOH \cdots OH_2$ im Konzentrationsbereich 0 bis 80 wt% und einer dann zunehmenden Wechselwirkung zwischen HSO_4^- und H_3O^+ (s. u.).

²Ich danke Hitoshi Kanno, der mir das Datenmaterial seiner Studie zur Verfügung gestellt hat.

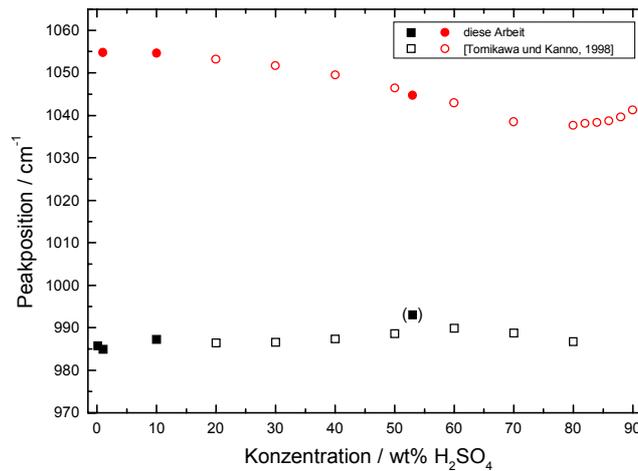


Abbildung 7.7: Positionen der Raman-Linien von Sulfat (ca. 985 cm^{-1}) und Hydrogensulfat ($1037 \dots 1055 \text{ cm}^{-1}$). Volle Symbole: diese Arbeit. Offene Symbole: [Tomikawa und Kanno, 1998].

Für die ebenfalls in Ammoniumhydrogensulfat gefundene Verschiebung der HSO_4^- -Linie zu größeren Wellenzahlen ($1052 \dots 1055 \text{ cm}^{-1}$) bei Verdünnung der Lösung geben Irish und Chen ([Irish und Chen, 1970]) die folgende Interpretation: Die verringerte Konzentration wirkt sich auf die Solvationshülle des HSO_4^- -Ions aus. Bei Verdünnung werden dort Ammonium-Kationen durch Wassermoleküle ersetzt. In beiden Fällen ist also die Solvationshülle die Quelle der Linienverschiebung. Breite und Position der Raman-Linien geben daher Aufschluß über die Austauschprozesse in den untersuchten Lösungen und über deren Struktur.

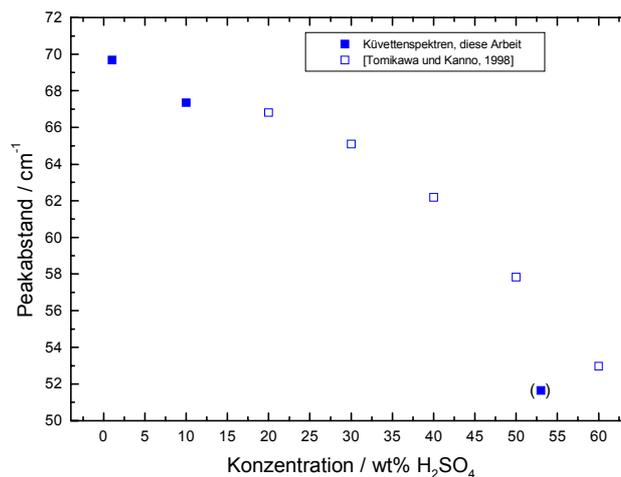


Abbildung 7.8: Konzentrationsabhängiger Abstand der HSO_4^- - und der SO_4^{2-} -Linien im Bereich $0 \text{ wt}\%$ bis $60 \text{ wt}\%$ H_2SO_4 , berechnet aus den Linienpositionen in Abb. 7.7.

7.5.4. Temperaturabhängige Effekte am Beispiel 30 wt% H₂SO₄

Linienpositionen und -intensitäten in H₂SO₄-Lösungen hängen nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Temperatur ab. Als Beispiel zeigt die Abbildung 7.9 Raman-Spektren von 30 wt% H₂SO₄ im Temperaturbereich -40 °C bis 44 °C.

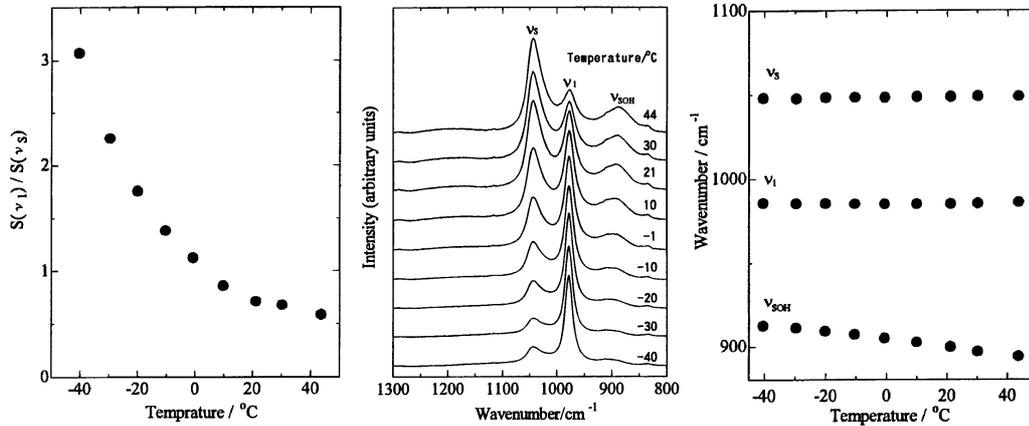


Abbildung 7.9: Veränderungen im Raman-Spektrum in 30 wt% H₂SO₄ im Bereich der Sulfatbanden bei Veränderung der Temperatur. Mittleres Teilbild: Raman-Spektren im Bereich $-40\text{ °C} \leq T \leq 44\text{ °C}$. Linkes Teilbild: Intensitätsverhältnis der Linien ν_1 (Sulfat) und ν_S (Hydrogensulfat) als Funktion der Temperatur. Rechtes Teilbild: Linienpositionen als Funktion der Temperatur. Abbildungen aus [Tomikawa und Kanno, 1998].

Das mittlere Teilbild zeigt die Spektren. Es ist deutlich zu sehen, daß sich bei Abnahme der Temperatur das Intensitätsverhältnis $\nu_1 : \nu_S$ zugunsten der Sulfatbande verschiebt (vgl. linkes Teilbild). Das bedeutet, daß bei Temperaturabnahme die Dissoziation von HSO_4^- zunimmt. Das ist insofern überraschend, als in schwachen Säuren die Dissoziation bei tieferen Temperaturen geschwächt wird. In starken Säuren hingegen tritt wie hier gezeigt der gegenteilige Effekt auf. Einen größeren Spektralausschnitt zu diesem Effekt zeigt Kanno in [Kanno, 1990]. Die Positionen der erwähnten beiden Linien bleiben im untersuchten Temperaturbereich praktisch konstant (rechtes Teilbild in Abb. 7.9). Hingegen verschiebt sich die ν_{SOH} -Linie von HSO_4^- bei Temperatursenkung zu höheren Wellenzahlen. Tomikawa und Kanno erklären dies mit der Stärkung der Wasserstoffbrückenbindungen $\text{SOH} \cdots \text{OH}_2$, die diese Linie stark beeinflussen. Dawson et al. fanden den analogen Effekt in NH_4HSO_4 bei Erhöhung der Temperatur ([Dawson et al., 1986]).

7.5.5. Raman- und IR-Spektren der Hydrate der Schwefelsäure

Zu den Raman-Spektren der festen Hydrate der Schwefelsäure liegen kaum Daten vor. Es existiert jedoch eine Reihe von Arbeiten, in denen die Infrarotspektroskopie zur Untersuchung der Hydrate genutzt wurde (vgl. [Zhang et al., 1993], [Clapp et al., 1997], [Nash et al., 2000], [Nash et al., 2001]). Die Abbildung 7.10 zeigt Raman-Spektren des Hemihexahydrats SAH ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{ H}_2\text{O}$, entspricht 45.5 wt% H₂SO₄) und sowie des Tetrahydrats SAT ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$, entspricht 57.6 wt% H₂SO₄) ([Colberg, 2001]).

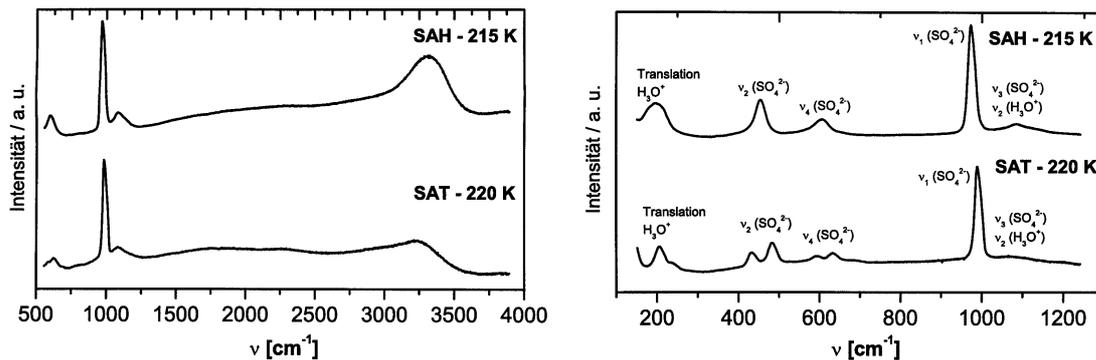


Abbildung 7.10: Raman-Spektren der kristallinen Schwefelsäurehydrate SAH und SAT. Die Spektren wurden bei den angegebenen Temperaturen an eingefrorenen Lösungen der jeweils stöchiometrischen Zusammensetzung (45.5 wt% bzw. 57.6 wt%) aufgenommen. Abb. aus [Colberg, 2001].

Im linken Teilbild der Abbildung 7.10 sind Übersichtsspektren zu sehen, im rechten Teilbild ist der Wellenzahlbereich von etwa 100 bis 1300 cm^{-1} vergrößert dargestellt. Im vergrößerten Ausschnitt sind auch Zuordnungen der Raman-Linien zu Ionenschwingungen angegeben. Der markanteste Unterschied in den Übersichtsspektren ist das deutlich stärkere Auftreten der OH-Streckschwingung um 3400 cm^{-1} im Spektrum von SAH, der mindestens teilweise dem höheren Wasseranteil (6.5:1 ggü. 4:1 im SAT) dieser Probe entspricht. Der Unterschied in der Linienintensität ist aber so groß, daß ein zusätzlicher Effekt eine Rolle spielen muß.

Beide Hydrate liegen als sogenannte Oxoniumsalze vor, das SAH in der Form $(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_7\text{O}_3)\text{SO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ([Mootz und Merschentz-Quack, 1987]) und das SAT in der Form $(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{SO}_4$ ([Kjällman und Olovsson, 1972]). Im SAH entfällt ein Sulfat-Ion auf eine Einheitszelle des Kristallgitters, im SAT zwei. Dementsprechend sind in diesen Hydraten nur noch Linien des Sulfations zu erwarten, nicht jedoch von HSO_4^- . Dies wird auch beobachtet, wie das rechte Teilbild der Abb. 7.10 zeigt. Die dominante Sulfatschwingung ist die ν_1 -Schwingung, die in SAH bei 972 cm^{-1} und in SAT bei 988 cm^{-1} beobachtet wurde ([Colberg, 1997]). Der interessanteste in diesem Bild sichtbare Unterschied zwischen den Raman-Spektren der beiden Hydrate ist die Aufspaltung der $\nu_2(E)$ -Linie bei etwa 450 cm^{-1} sowie der $\nu_4(T)$ -Linie bei ca. 600 cm^{-1} . Diese Aufspaltung wird durch die Aufhebung der Entartung der entsprechenden Raman-Übergänge verursacht. Ob die Entartung aufgehoben ist oder nicht, wird im wesentlichen durch die Symmetrie der Kristallstruktur bestimmt. Eine genauere Untersuchung der Linienaufspaltung mittels der sogenannten Faktorgruppenanalyse gibt Christina Colberg an ([Colberg, 1997]). Sie verweist auch darauf, daß das Spektrum des Oktahydrats SAO dem des SAT wegen der nahezu entsprechenden Kristallstruktur sehr ähnlich sein müßte.

7.5.6. Weitere Eigenschaften der Raman-Spektren von H_2SO_4 -Lösungen höherer Konzentrationen und in anderen Spektralbereichen

In diesem Abschnitt wird auf Charakteristika der Raman-Spektren von H_2SO_4 -Lösungen eingegangen, die über den Schwerpunkt dieser Arbeit hinausgehen, weil sie sich in ande-

ren Konzentrations- und/oder Wellenzahlbereichen abspielen. Sie werden hier dennoch erwähnt, da sie sowohl näheren Einblick in das System H_2SO_4 - H_2O als auch in die Aussagekraft der Raman-Spektroskopie geben.

Dazu zeigt die folgende Abbildung 7.11 Raman-Kivettenspektren von Schwefelsäurelösungen im Konzentrationsbereich 20 bis 90 wt% und in zwei verschiedenen Spektralbereichen. Die beiden Teilabbildungen wurden der Arbeit von Tomikawa und Kanno entnommen ([Tomikawa und Kanno, 1998]).

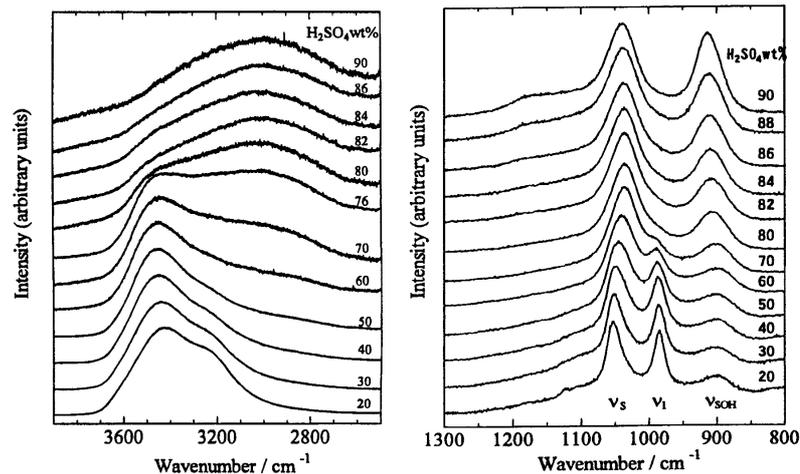


Abbildung 7.11: Raman-Spektren von H_2SO_4 -Lösungen 20 wt% - 90 wt% bei Raumtemperatur. Linkes Teilbild: Bereich der OH-Streckschwingung. Rechtes Teilbild: Bereich der Sulfatbanden. Abbildungen aus [Tomikawa und Kanno, 1998].

Das rechte Teilbild zeigt die bereits bekannte Region der Sulfatbanden, die Linie " ν_s " ist die HSO_4^- -Linie bei etwa 1045 cm^{-1} , die Linie " ν_1 " ist die SO_4^{2-} -Linie bei etwa 980 cm^{-1} . Die dritte Linie " ν_{SOH} " (ca. 890 cm^{-1}) wird dem HSO_4^- -Ion zugeordnet. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, daß die Sulfatlinie in Lösungen mit Konzentrationen $> 70 \text{ wt}\%$ verschwindet, was einer verschwindenden Sulfatkonzentration entspricht. Statt dessen wird ν_{SOH} -Linie deutlich intensiver, sie verschiebt sich wie auch die ν_s -Linie (vgl. Abb. 7.7) leicht zu höheren Wellenzahlen. Gleichzeitig verliert das Spektrum in der Region der OH-Streckschwingung von Wasser (linkes Teilbild in Abb. 7.11) die typische Doppellinienform, wird viel breiter und verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen.

All diese Veränderungen sind durch den immer kleiner werdenden Wasseranteil der Lösungen zu erklären, der nicht nur direkte H_2O -Linien schwächer werden läßt, sondern auch die zweite Dissoziationsstufe von H_2SO_4 unterbindet. Dadurch wird kein Sulfat mehr gebildet, stattdessen enthalten die Lösungen bei diesen hohen Konzentrationen molekulare, also undissoziierte Schwefelsäure. Die H_2SO_4 -Moleküle wechselwirken anders als die Ionen nur über van-der-Waals-Kräfte. Diesem Umstand werden einige besondere Eigenschaften hochkonzentrierter H_2SO_4 -Lösungen wie z.B. ein Maximum der Glasbildungstemperatur bei etwa 86 wt% ([Das et al., 1997]) zugeschrieben.

Neben den Schwefelsäuremolekülen gewinnen H_3O^+ -Ionen einen starken Einfluss auf das Spektrum, so z.B. im OH-Streckschwingungsbereich. Diese Ionen wechsel-

wirken stark (schneller Protonentransfer (s. o.)) und treten zudem in vielen möglichen Hydratvarianten auf, so daß sie breite spektrale Signaturen erzeugen. Tomikawa und Kanno zitieren einige Studien, die Vorschläge zu Hydrat- und Ionenspezies in hochkonzentrierter H_2SO_4 machen ($\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$, H_5SO_5^+ , H_5O_2^+ , $(\text{H}_3\text{O})^+\text{HSO}_4^- = \text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). Sie geben auch drei Raman-Linien des H_3O^+ -Ions an ($\nu_2(A_1) \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(E) \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(E) \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$). Die $\nu_3(E)$ -Bande ist in den Spektren hochkonzentrierter H_2SO_4 -Lösungen zu sehen. Die genaue Struktur dieser Lösungen ist bisher nicht eindeutig geklärt und daher ein aktueller Forschungsgegenstand. Weitere Beiträge zu diesem Thema finden sich in [Deno und Taft jr., 1954], [Wyatt, 1960], [Young und Walrafen, 1961], [Marziano et al., 1998] und den darin enthaltenen Referenzen.

7.5.7. Raman-Spektren amorpher Schwefelsäurelösungen

Es ist bekannt, daß H_2SO_4 -Lösungen mittlerer bis hoher Konzentrationen bei tiefen Temperaturen ($< -90 \text{ }^\circ\text{C}$) glasartig erstarren. Tomikawa und Kanno haben durch direkte Einbringung wässriger Lösungen in flüssigen Stickstoff Glasbildung bis herunter zu 30 wt% erreicht und Raman-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 7.12 wiedergegeben sind. Zusätzlich zu den beiden schon in Abb. 7.11 gezeigten Spektralbereichen sind hier noch Spektren im sogenannten "low frequency Raman"-Bereich ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) zu sehen (oft auch als "restricted translational region" bezeichnet).

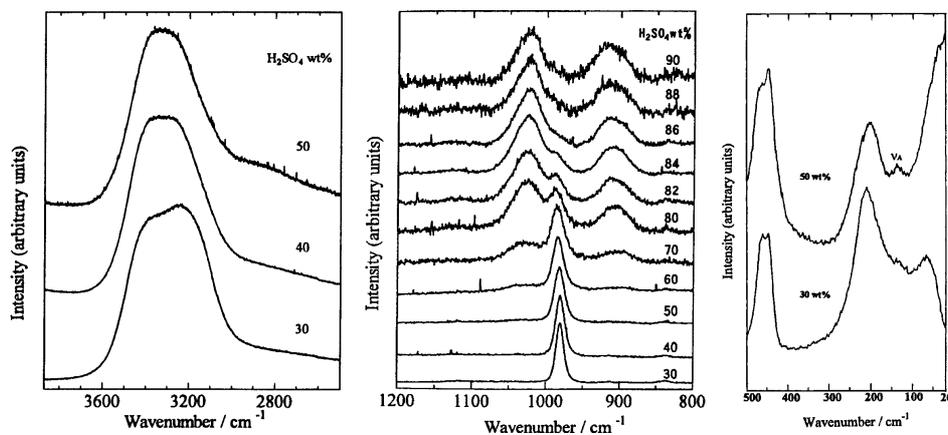


Abbildung 7.12: Raman-Spektren von H_2SO_4 -Lösungen 20 wt% - 90 wt% im glasartigen Zustand. Linkes Teilbild: Bereich der OH-Streckschwingung. Mittleres Teilbild: Bereich der Sulfatbanden. Rechtes Teilbild: Low-frequency-Bereich. Abbildungen aus [Tomikawa und Kanno, 1998].

Beim Vergleich mit den Raumtemperaturspektren sind im mittleren Teilbild für 20-60 wt% substanzielle Unterschiede zu erkennen. Diese Spektren bestehen nur aus der ν_1 -Linie von Sulfat, erst ab 60 wt% sind Anzeichen von HSO_4^- zu erkennen. Dies ist Ausdruck der vollständigen Dissoziation von HSO_4^- bei tiefen Temperaturen, eine der Eigenheiten der starken Säure H_2SO_4 (s. o.). Im OH-Streckschwingungsbereich (linkes Teilbild in Abb. 7.12 ist bei 30 wt% ein klares Doppelpeaksignal zu sehen, das für die intrinsische tetraedrische Wasserstruktur typisch ist. In 50 wt% ist dagegen eine breite Einzelbande zu sehen, interpretiert als die ν_1 -Linie von H_3O^+ (s. o.).

Der "low frequency"-Bereich zeigt im allgemeinen nicht inner-, sondern zwischenmolekulare Schwingungen an. In diesem Fall sieht man für 30 wt% und 50 wt% zwei Banden bei etwa 210 cm^{-1} bzw. 70 cm^{-1} . Diese werden von Tomikawa und Kanno der Streck- ($\nu_{OH\dots O}$) bzw. der Biegeschwingung ($\delta_{OH\dots O}$) der Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet, die in allen wässrigen Lösungen zu finden sind. Eine sehr schwache Linie bei etwa 140 cm^{-1} im 50 wt%-Spektrum (ν_A) wird der Streckschwingung der Bindung $\text{HOH}\cdots\text{OH}_3^+$ zugeschrieben.

