

## Neue Anschauungen über die Besonderheiten des Wassers und der wässerigen Lösungen.

Von Prof. Dr. H. Ulich.

(Eingeg. 26. März 1936.)

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen.

### 1. Die Zwischenstellung des flüssigen Zustandes.

Der flüssige Zustand hat manche Eigenschaften mit dem gasförmigen, manche mit dem festen (kristallisierten) Zustand gemeinsam. Man kann seine Eigenarten also von dem einen oder dem andern Ausgangspunkt her betrachten. Die geschichtliche Entwicklung führte dazu, daß man zunächst nur die Verwandtschaft mit dem gasförmigen Zustand erfaßte, die durch den Zusammenhang beider in der Nähe des kritischen Punktes sinnfällig offenbart wurde (*Andrews* 1867). *Van der Waals* zeigte (1873), daß die gleichen Gesichtspunkte, die die Abweichungen komprimierter Gase von den idealen Gasgesetzen erklären, auch das Auftreten des flüssigen Zustandes verständlich machen. Man setzte daher bis in die neueste Zeit die molekulare Struktur der Flüssigkeiten gleich der der verdichteten Gase, d. h. man betrachtete sie als ein regelloses Haufwerk von Molekülen, die zwar beträchtliche Kraftwirkungen aufeinander ausüben, sich aber doch im wesentlichen unabhängig bewegen. Zusammenfassend sprach man daher auch von einem „fluiden Zustand“ der Materie, den man dem kristallisierten Zustand gegenüber stellte. Viel Mühe verwandte man darauf, eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten auszuarbeiten, die mit der „Zahl der Zusammenstöße“, der „freien Weglänge“ und anderen Begriffen der kinetischen Gastheorie arbeitete, ohne jedoch die Erscheinungen allgemein befriedigend erklären zu können.

Erst später wurde man mit solchen Eigenschaften der Flüssigkeiten genauer bekannt, die sie mit den festen, insbesondere kristallisierten Körpern gemeinsam haben. So fand man, daß sie in ihrem thermischen Verhalten (spezifische Wärme, Wärmeinhalt, Entropie) viel mehr den festen Körpern als den Gasen ähneln<sup>1)</sup>. Ferner zeigte die Existenz der sog. „flüssigen Kristalle“, daß es auch in Flüssigkeiten regelmäßige Molekelanordnungen geben kann, die den in Kristallen auftretenden wesensverwandt sind. Aber erst die Ergebnisse der Röntgenstrukturforschung gaben Anlaß dazu, daß sich allmählich ein neuer Standpunkt gegenüber den Problemen des flüssigen Zustands durchsetzte, denn die Röntgeninterferenzen bewiesen, daß weit über den Bereich der flüssigen Kristalle hinaus die Flüssigkeitsmoleküle bestimmte Anordnungen bevorzugen, in denen sich das Fortwirken der gitterbildenden Kräfte noch oberhalb des Schmelzpunktes offenbart<sup>2)</sup>. Nur die geringere Ausdehnung und rasch wechselnde Orientierung der halb geordneten Molekelgruppen — wir wollen sie allgemein als „Schwärm“ bezeichnen — unterscheidet die gewöhnlichen Flüssigkeiten von den flüssigen Kristallen<sup>2a)</sup>. Hinsichtlich der Bewegung der Einzelmolekülen in

<sup>1)</sup> Überblick bei *A. Eucken*, Handbuch d. Experimentalphysik, Bd. 8, 1. Teil, S. 344 ff. Leipzig 1929.

<sup>2)</sup> *J. R. Katz*, diese Ztschr. 41, 329 [1928]. *G. W. Stewart*, Koll.-Z. 67, 130 [1934]. Vgl. a. das Referat und die Aussprache zum Vortrag *Wolf* u. *Trieschmann*, ebenda 49, 197 [1936].

<sup>2a)</sup> Vgl. hierzu *Stewart*, Trans. Faraday Soc. 29, 982 u. 1077 [1933]. Im gleichen Sinne, wie wir das Wort „Schwarmstruktur“ gebrauchen, spricht *Stewart* vom „cybotaktischen Zustand“. Ein Schwarm bzw. eine cybotaktische Gruppe kann nach *Stewart* 100 bis 1000 Einzelmoleküle umfassen.

Flüssigkeiten gilt, daß diese ebenso wie in festen Körpern vorwiegend im Schwingen um Ruhelagen besteht. Dadurch, daß die Schwingungsmittelpunkte sich selbst wieder (relativ langsam) verschieben, entsteht aus der starren Ordnung des festen Körpers die bewegliche Halbordnung der Flüssigkeit.

Es ist also nicht richtig, den flüssigen Zustand einseitig an den gasförmigen anzuschließen, sondern er ist vielmehr dadurch charakterisiert, daß sich in ihm das Aufbauprinzip der gasförmigen und das der kristallisierten Körper überlagern. In der Nähe des kritischen Punktes überwiegt die Gasähnlichkeit, in der Nähe des Schmelzpunkts die Verwandtschaft zum kristallisierten Zustand.

### 2. Anomalien der „assoziierten“ Flüssigkeiten und des Wassers.

Am Beispiel des Wassers soll hier gezeigt werden, wie man sich dessen Struktur vorstellt und zu was für Folgerungen und Deutungen die neuen Anschauungen vom Wesen der Flüssigkeiten führen. Es wird sich zeigen, daß auffallende Anomalien des Wassers und seiner Elektrolytlösungen auf die Eigenart dieser Struktur einheitlich zurückgeführt werden können.

Wasser gehört zu den sog. „assoziierten“ Flüssigkeiten, d. h. zu denjenigen, die gewisse Regelmäßigkeiten nicht zeigen, welche an der Hauptzahl der Flüssigkeiten, den sog. „normalen“, beobachtet werden. Z. B. erkennt man die assoziierten Flüssigkeiten an ihren relativ zu hohen Siedepunkten, ihrer relativ zu hohen inneren Reibung, an der Ungültigkeit der Regel von *Trouton* für die Verdampfungswärme bzw. -entropie sowie der Regel von *Eötvös* für den Temperaturverlauf der Oberflächenspannung. Außer Wasser zeigen die gleichen Anomalien in ausgesprochener Weise z. B. Ammoniak, Fluorwasserstoff, Schwefelsäure, Alkohole, Carbonsäuren. Man sah diese Abweichungen als Beweis dafür an, daß die Flüssigkeiten polymer sind, d. h. z. B. vorwiegend nicht aus freien  $H_2O$ -Molekülen, sondern polymeren  $(H_2O)_x$ -Molekülen bestehen. Für diese Auffassung sprach auch die Tatsache, daß die betr. Stoffe vielfach im Gaszustand oder in gelöster Form Neigung zur Bildung polymerer Moleküle erkennen lassen. So wird für Wasser bei Molgewichtsbestimmungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln meist etwa das doppelte Molgewicht [entsprechend  $(H_2O)_2$ ] gefunden. Diese Auffassung setzt voraus, daß man Flüssigkeiten (ebenso wie Gase) aus Molekülen (d. h. sich selbstständig bewegenden Einheiten) definierter Größe aufgebaut ansehen darf, was aber keineswegs selbstverständlich ist, wenn man bedenkt, daß der Molekülbegriff auf Kristalle in dieser Form nicht anwendbar ist. Wir können heute vielmehr in dieser Vorstellung nur ein Bild sehen, das allzusehr idealisiert ist im Sinne gaskinetischer Vorstellungen und daher zwar zu qualitativen Verständnis führen kann, aber einer quantitativen Ausgestaltung im allgemeinen nicht fähig ist. An die Stelle der polymeren Moleküle tritt der „Schwarm“ von unscharfer Begrenzung und schwankender Bindungsfestig-

keit seiner Elemente. Wir fassen also die assoziierten Flüssigkeiten als solche auf, die eine besonders ausgeprägte Schwarmstruktur besitzen.

Beim Wasser treten noch einige weitere Anomalien auf, die es auch vor der Mehrzahl der assoziierten Flüssigkeiten auszeichnen, und zwar am augenfälligsten hinsichtlich seiner Dichte und seiner inneren Reibung.

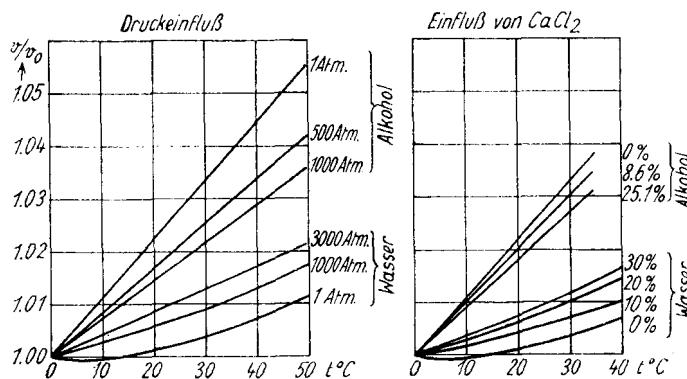


Abb. 1. Thermische Ausdehnung von Wasser und Äthylalkohol bei verschiedenen Drucken sowie Elektrolytzusätzen (nach Tammann).

Es gibt nur ganz wenige Stoffe, die gleich Wasser beim Schmelzpunkt im flüssigen Zustand eine größere Dichte besitzen als im festen<sup>3)</sup>. Eine noch seltener Erscheinung ist im Reich der Flüssigkeiten das Dichtemaximum, welches Wasser bei  $4^{\circ}$  besitzt<sup>4)</sup>. Dieses verschwindet jedoch bei höheren Drücken. Der Druckeinfluß auf die Volum-Temperatur-Kurve ist daher beim Wasser der entgegengesetzte wie bei anderen Flüssigkeiten, wie Abb. 1 durch Vergleich mit Äthylalkohol zeigt. Ebenso wie Druckerhöhung wirkt Elektrolytzusatz<sup>5)</sup>, wie ebenfalls Abb. 1 erkennen läßt. Aufgetragen ist in Abb. 1 das Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Drücke (links) und verschiedene Zusätze von  $\text{CaCl}_2$  (rechts). Das Volumen bei  $0^{\circ}$  ( $v_0$ ) wurde jeweils gleich 1 gesetzt.

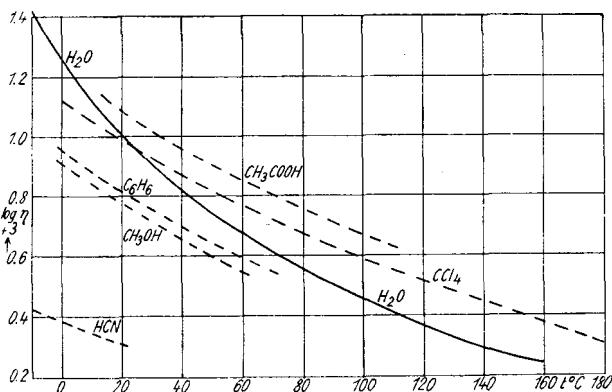


Abb. 2. Innere Reibung einiger Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ähnliche Anomalien ergeben sich bei der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viscosität, wie Abb. 2 und 3

<sup>3)</sup> Bekannt ist die gleiche Anomalie für Wismut und Gallium sowie für einige organische Flüssigkeiten, die flüssige Kristalle bilden.

<sup>4)</sup> An flüssigem Helium und flüssigem  $\text{SiO}_2$  wurden ebenfalls Dichtezunahmen mit steigender Temperatur beobachtet.

<sup>5)</sup> Nach Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg und Leipzig 1902.

zeigen. In Abb. 2 ist der log des Reibungskoeffizienten  $\eta$  gegen die Temperatur aufgetragen, in Abb. 3 der log des auf  $P = 1 \text{ kg/cm}^2$  bezogenen Reibungskoeffizienten gegen den Druck  $P$ . Man sieht aus Abb. 2, daß Wasser in der Nähe seines Gefrierpunktes offenbar eine übermäßig hohe Viscosität besitzt, bei hohen Temperaturen aber seinem „Normalwert“ zustrebt (Vergleich mit Methylalkohol). Daraus folgt ein abnorm steiler Temperaturabfall. In Abb. 3 ist besonders auffallend das Minimum der Viscositäts-Druck-Kurve des Wassers. Während sich durch die Zusammendrückung bei allen anderen Flüssigkeiten begreiflicherweise die Reibung vermehrt, sinkt sie bei Wasser zunächst ab. Bei höheren Temperaturen aber (vgl. die Kurve für  $75^{\circ}$ ) gleicht sich auch diese Anomalie aus. Da hier ebenfalls Elektrolytzusatz wie Druckerhöhung wirkt, haben manche Elektrolytlösungen geringere Zähigkeit als reines Wasser („negative Viscosität“), obwohl sonst die Zugabe größerer und schwererer Teilchen sowie die Wirkung der Ionenkräfte stets die Reibung vermehrt. Diese Anomalie wurde außer in Wasser bisher nur an einigen Alkohol- und Glycerinlösungen beobachtet.

### 3. Erklärung der besonderen Anomalien des Wassers durch dessen besondere Struktur.

Es lag nahe, diese Anomalien des flüssigen Wassers mit der relativ geringen Dichte des Eises in Zusammenhang zu bringen. Röntgen sprach 1892 als

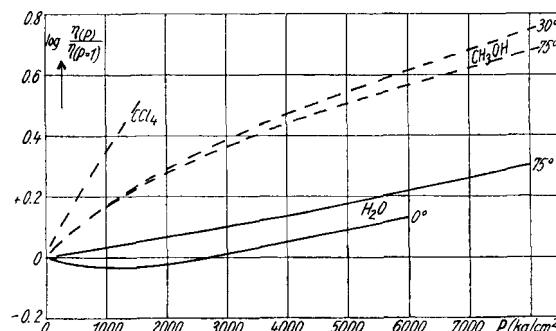


Abb. 3. Innere Reibung einiger Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Druck.

erster die Vermutung aus, daß flüssiges Wasser in der Nähe der Gefriertemperatur eine reichliche Menge von „Eismolekülen“ enthalte. Da diese verhältnismäßig voluminöser sind als die eigentlichen Moleküle des flüssigen Wassers, setzen sie die Dichte der Flüssigkeit herab und ihre Zähigkeit herauf. Temperatur- und Druckerhöhung sowie die elektrischen Ionenfelder bringen sie zunehmend zur Auflösung und bewirken somit die geschilderten Erscheinungen. Diese Erklärung ist sehr einleuchtend und wurde später auch durch Tammans Entdeckung gestützt, daß bei Drucken über 2000 at aus Wasser andere, weit dichtere Eisarten auskristallisieren. Sie steht auch in Einklang mit der ungewöhnlich hohen spezifischen Wärme des flüssigen Wassers, denn man kann die bei Temperaturerhöhung stattfindende Auflösung der „Eismoleküle“ als einen verlängerten Schmelzvorgang auffassen, der eine zusätzliche Wärmezufuhr, gewissermaßen einen Rest der Schmelzwärme, erforderlich macht.

In der Folgezeit wurde viel Mühe darauf verwandt, Formeln und Mengenanteile der „Eismoleküle“ und der eigentlich „Wassermoleküle“ zu bestimmen. So behandelte eine Tagung der Faraday Society im Jahre 1910 nichts anderes als dieses Thema. Der Vorsitzende stellte damals

abschließend fest<sup>6</sup>): „Auf Grund dieser Diskussion möchte ich glauben, daß man bald sogar in den Lehrbüchern finden wird, daß Eis Trihydrol [d. i.  $(H_2O)_3$ ] und Danipf Monohydrol [ $H_2O$ ] ist, während flüssiges Wasser zumeist aus Dihydrol [ $(H_2O)_2$ ] besteht, zusammen mit etwas Trihydrol in der Nähe des Gefrierpunktes und ein wenig Monohydrol in der Nähe des Siedepunktes.“ Diese Voraussage ist allerdings nicht eingetroffen; wir sehen heute vielmehr klar, daß man in Wirklichkeit nicht eine einzige zuverlässige Grundlage für die Bestimmung der Molekülformeln und ihrer Mengenanteile besaß.

Wesentlich über diesen Stand hinaus gelangte die Theorie erst durch die Analyse des Röntgen-Streuspektrums, die *Bernal* und *Fowler* gaben<sup>7</sup>). In Abb. 4 stellt die stark ausgezogene Kurve b die Streukurve des Wassers dar, und zwar ist die relative Intensität der Streustrahlung aufgetragen gegen eine Funktion des Streuwinkels. Dieser experimentellen Kurve sind, mit verschobenem Ordinatennullpunkt, gegenübergestellt drei theoretische Kurven, nämlich in Kurve a diejenige, die zu erwarten wäre, wenn die Wassermoleküle im zeitlichen Mittel die Anordnung

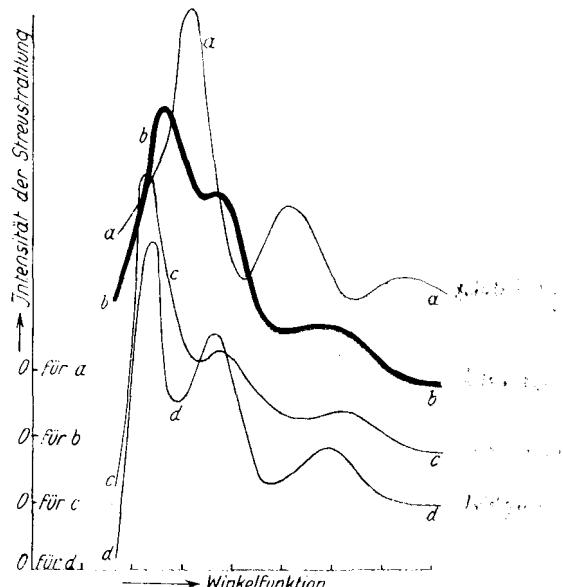


Abb. 4. Röntgenstreupektrum des Wassers (nach *Bernal* und *Fowler*).

einer dichtesten Kugelpackung einnehmen würden, in Kurve c diejenige, die bei einer quarzhähnlichen Anordnung, und in Kurve d diejenige, die bei einer tridymitähnlichen Anordnung zu erwarten wäre. Wie man sieht, ist die experimentelle Kurve des Wassers stark verschieden von der Kurve a, aber nahe verwandt den Kurven c und d.

Die Struktur des gewöhnlichen Eises, die lange Zeit umstritten war, ist wohl sicher etwa die gleiche wie die des Tridymits, dessen Gitter in Abb. 5 wiedergegeben ist. Denkt man sich die O-Atome durch Wasserstoff, die Si-Atome durch Sauerstoff ersetzt, so erhält man ein Bild des Eisgitters (allerdings nicht maßstabsgerecht). Es besteht also Viererkoordination, denn jedem O-Atom sind 4 H-Atome zugeordnet. Man erkennt gut die großmaschige Struktur, die die geringe Dichte des Eises zur Folge hat. Daß die Wassermoleküle Viererkoordination anstreben, ist aus ihrem Bau verständlich. Bekanntlich liegen im  $H_2O$ -

Molekül die H-Kerne nicht einander gegenüber, sondern bilden einen Winkel  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\text{H}}$  von etwa  $110^\circ$ . Die Elektronenwolke, in die auch die H-Kerne eingebettet sind, besitzt zwei Verdichtungen in einer Ebene senkrecht zur H—O—H-Ebene, die zusammen mit den H-Kernen ein

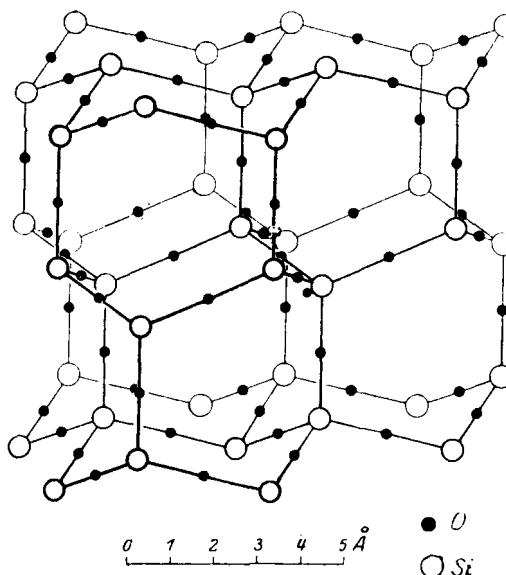


Abb. 5. Tridymitgitter.

Tetraeder bilden, von dessen 4 Ecken 2 mit positiven, 2 mit negativen Ladungen besetzt sind (*Bernal* und *Fowler*, I. c.). Derartige Moleküle sind vermöge der von ihnen ausgehenden elektrostatischen Kräfte bestrebt, sich tetraedrisch zusammenzulagern, wie Abb. 6 zeigt (drei der gezeichneten O-Kerne liegen in der Papierebene, einer darüber und einer darunter; jeder H-Kern liegt einem negativen Pol eines Nachbarmoleküls gegenüber und umgekehrt). Auch im flüssigen Wasser müssen sich bei hinreichend tiefen Temperaturen solche Koordinationen bilden und zu tridymitähnlich geordneten Schwärmen zusammenlagern. Das sind die früheren „Eismoleküle“. Auch eine quarzhähnliche, wesentlich dichtere Anordnung der Tetraeder ist möglich und dürfte sich ebenfalls im flüssigen

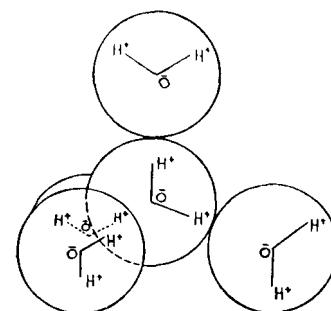


Abb. 6. Tetraedrische Koordination von Wassermolekülen (nach *Bernal* und *Fowler*).

Wasser finden. Bei steigender Temperatur vermögen sich aber die elektrostatischen Kräfte immer weniger durchzusetzen gegenüber der wachsenden thermischen Energie der Moleküle. Daher werden die Anordnungen zusammenbrechen, und der mittlere Ort der Moleküle nähert sich der dichten Kugelpackung.

Der besondere Charakter des Wassers beruht also auf seiner Neigung zur tetraedrischen Koordination,

<sup>6</sup>) Trans. Faraday Soc. **6**, 123 [1910].

<sup>7</sup>) *Bernal* u. *Fowler*, J. chem. Physics **1**, 515 [1933]; *Fowler* u. *Bernal*, Trans. Faraday Soc. **29**, 1049 [1933].

durch die es sich vor verwandten Stoffen auszeichnet. Denn z. B. HF, mit nur je einem Plus- und Minus-Pol im Molekül, und NH<sub>3</sub>, mit drei Plus- und einem Minus-Pol, können zwar durch Verkettung und Parallelalagerung der Dipole Schwärme bilden, aber nicht wie H<sub>2</sub>O durchlaufende Raumgitter<sup>8)</sup>.

#### 4. Anomalien wässriger Elektrolytlösungen.

Auch Lösungen von Elektrolyten in Wasser zeigen auffallende Anomalien, die, wie erst die Forschung der letzten Jahre lehrte, mit der halbkristallinen Struktur des Wassers zusammenhängen. Zu ihrer Besprechung gehen wir aus von der Ionenwanderung, deren Geschwindigkeit für die Leitfähigkeit- und Diffusionsvorgänge maßgebend ist. Würden sich Ionen so verhalten wie makro- oder mikroskopisch sichtbare suspendierte Körper, so würde ihre mittlere Geschwindigkeit bei gegebener Kraftwirkung umgekehrt proportional der inneren Reibung  $\eta$  des Mediums und dem Ionenradius  $r$  sein (Reibungsgesetz von Stokes). Demnach würde auch die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  einer Ionenart der Formel

$$\Lambda = \frac{\text{const}}{\eta \cdot r} \quad (1)$$

gehören. Das trifft tatsächlich für viele Ionen zu und zwar sowohl in Wasser als auch in zahlreichen anderen Lösungsmitteln. Am zuverlässigsten wird dies dadurch

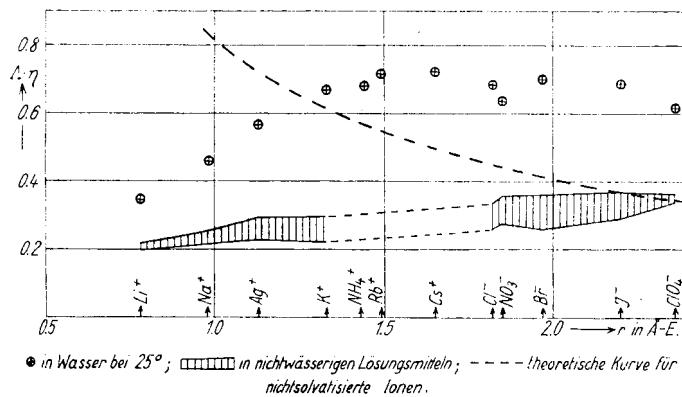


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Ionenradius, Viscosität und Ionen-Wanderungsgeschwindigkeit.

bewiesen, daß man aus bekannten Werten von  $\eta$  und  $r$  (Radius z. B. aus Kristallstrukturmessungen)  $\Lambda$  richtig berechnen kann. Kaum weniger beweiskräftig ist aber auch die vielfach bestätigte Regel, daß sich für ein gegebenes Ion ( $r = \text{const.}$ ) bei Variation von  $\eta$  (Wechsel des Lösungsmittels oder Änderung der Temperatur)  $\Lambda$  umgekehrt proportional  $\eta$  ändert, bzw.  $\Lambda \cdot \eta$  konstant bleibt (Regel von Walden). Die meisten anorganischen Ionen zeigen aber, gegenüber Formel (1), in Wasser viel zu große Leitfähigkeiten und nicht konstante  $\Lambda \eta$ , während sie in nichtwässrigeren Lösungen meist die erwarteten oder kleinere  $\Lambda$  und temperaturkonstante  $\Lambda \eta$  besitzen<sup>9)</sup>. Kleinere  $\Lambda$  lassen

<sup>8)</sup> Es ist interessant, daß auch SiO<sub>2</sub>, das hinsichtlich seiner Gitterbauprinzipien dem H<sub>2</sub>O ähnelt, in geschmolzenem Zustand Dichteanomalien zeigt (s. Dissertation Gareis, Aachen 1935).

<sup>9)</sup> Nur in wenigen nichtwässrigeren Lösungsmitteln wurden die gleichen Anomalien wie in Wasser beobachtet (NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Glycerin), jedoch kennt man die sonstigen Eigenschaften dieser Lösungen zu wenig, um in eine theoretische Erörterung eintreten zu können. Vgl. a. Hartley, Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen, diese Ztschr. **46**, 448 [1933].

sich durch Solvatation erklären (Vergrößerung des Ions durch feste Anlagerung von Solvensmolekülen, die bei der Wanderung mitgeschleppt werden), während zu große  $\Lambda$  auf der Basis des Stokesschen Gesetzes nicht erklärbar zu sein schienen.

Abb. 7 bringt diese Anomalie für einige Ionen zur Darstellung. Auf der Abszisse ist der Radius der „nackten“ Ionen aufgetragen (Kristallradien), auf der Ordinate  $\Lambda \eta$ . Die gestrichelte Kurve verbindet die Werte von  $\Lambda \eta$ , die nach Formel (1) zu erwarten wären. Innerhalb des schraffierten Feldes liegen die  $\Lambda \eta$  der eingetragenen Ionen in einigen gut untersuchten organischen Lösungsmitteln. Man sieht, daß Ionen, deren Radius  $2,2 \cdot 10^{-8}$  cm übersteigt, etwa theoretische  $\Lambda \eta$  ergeben, während alle kleineren Ionen zu langsam wandern, wahrscheinlich infolge von Solvatation, denn aus den Abweichungen lassen sich vernünftige Solvationszahlen berechnen<sup>10)</sup>. In Wasser dagegen (Kreiskeuze) haben alle Ionen höhere  $\Lambda \eta$ , die z. T. sogar über der theoretischen Kurve liegen. Für Li<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> entsprechen die in Wasser beobachteten  $\Lambda \eta$  etwa gleichen Solvationszahlen wie in den Alkoholen. Die  $\Lambda \eta$  sind nur darum größer, weil das H<sub>2</sub>O-Molekül kleiner ist als die Alkoholmoleküle. Dagegen müßte man bei den über die gestrichelte Kurve fallenden Ionen nicht nur keine Hydratation, sondern sogar eine Verkleinerung des Radius gegenüber dem des „nackten“ Ions annehmen, was natürlich nicht möglich ist.

Auch diese Anomalie geht mit steigender Temperatur zurück, d. h. die  $\Lambda \eta$  für Wasser werden mit Zunahme der Temperatur kleiner und nähern sich den in normalen Flüssigkeiten geltenden Werten, genau wie auch die oben besprochenen Dichte- und Viscositätsanomalien mit steigender Temperatur zurückgehen.

Merkwürdigerweise hat man jahrzehntelang nicht daran gedacht, die Ionenbeweglichkeitsanomalie mit den anderen Besonderheiten des Wassers in Zusammenhang zu bringen, und zwar hauptsächlich deswegen, weil man mangels ausreichender Kenntnis der nichtwässrigeren Lösungen die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz gar nicht als abnorm empfand. Bei Berücksichtigung der Schwarmstruktur des Wassers (und anderer Flüssigkeiten) liegt jedoch folgender Gedankengang nahe, der mit der Hypothese einer allgemeinen (angenäherten) Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Ionenwanderung vereinbar ist.

Die Ionen üben, je nach der Stärke der von ihnen austreibenden elektrostatischen Kraftwirkungen, eine zerstörende Wirkung auf die Schwarmstruktur des Lösungsmittels aus, indem sie dessen einzelne Dipolmoleküle im elektrischen Felde ausrichten und somit aus der kristallähnlichen Anordnung herauslösen. Ein Ion, dessen Kraftwirkung weit hinausreicht, wird also in einem kugelförmigen Hofe „freier“ Lösungsmittelmoleküle schwimmen, in welchem eine niedrigere innere Reibung herrscht als in dem ungestörten, in Schwärmen geordneten Lösungsmittel. (Vergleich mit der Viscosität von NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S und CH<sub>3</sub>OH läßt für depolymerisiertes Wasser bei Raumtemperatur eine Viscosität erwarten, die nur  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  der gemessenen beträgt.) Daher muß auch die Wanderungsgeschwindigkeit eines solchen Ions verhältnismäßig größer sein, und  $\Lambda \eta$  muß, wenn man den (tatsächlich für das Ion gar nicht wirksamen)  $\eta$ -Wert des ungestörten Lösungsmittels ein-

<sup>10)</sup> Vgl. Ulich u. Birr, diese Ztschr. **41**, 443 [1928]; Ulich, Elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeiten und Lösungen, Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, II, Leipzig 1933, § 17—19.

setzt, zu groß ausfallen. Andererseits ist die Lösung, als Ganzes betrachtet, hinsichtlich ihrer inneren Reibung inhomogen, und die im Viscosimeter gemessene Reibung wird durch die Wirkung der niedrig-viscosen Ionenlöfe gegenüber dem Normalwert herabgesetzt. Der „Normalwert“ der Viscosität einer Ionenlösung ist größer als der für das reine Lösungsmittel geltende Wert, da die Ionen vermöge ihrer Größe und elektrischen Wechselwirkung viscositäts erhöhend wirken. Der entgegengesetzte Einfluß der Depolymerisation kann aber überwiegen, so daß im ganzen eine negative Viscositätsänderung das Ergebnis ist (s. o.).

Hiernach ist zu erwarten, daß beide Effekte, die zu große Wanderungsgeschwindigkeit, gemessen am Zuwachs von  $\Delta\eta$ , und die Erniedrigung der inneren Reibung gegenüber dem Normalwert, parallel gehen. Die Richtigkeit dieser Voraussage<sup>11)</sup> wurde von Wolfenden experimentell festgestellt<sup>12)</sup>. In Abb. 8 ist der Zusammenhang zur Ausschauung gebracht. Auf der Ordinate sind Zahlenwerte B aufgetragen, die den Viscositätseinfluß der Ionen bei 18° in wässriger Lösung messen. Positive Werte bedeuten erhöhenden, negative erniedrigenden Einfluß. Würde keine depolymerisierende Wirkung bestehen, so müßten die angeführten Ionen sämtlich, da sie in hydratisiertem Zustand in ihrer Größe nicht allzusehr verschieden sein dürften, B-Werte um +0,1 und 0,2 besitzen. Auf der Abszisse sind Zahlenwerte F aufgetragen, die angeben, wie sich das Produkt  $\Delta\eta$  der Ionen zwischen 18 und 100° ändert. F = 1 bedeutet, daß  $\Delta\eta$  konstant bleibt, wenn man für  $\eta$  die Reibungskonstante des reinen Lösungsmittels einsetzt. Ist F größer als 1, so besagt das, daß  $\Delta\eta$  mit steigender Temperatur sinkt.

Die Abbildung zeigt deutlich, daß beide Effekte Hand in Hand gehen. Die Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{JO}_3^-$ , die konstante  $\Delta\eta$  ergeben, besitzen auch normale B-Werte, während die Ionen, deren F-Werte erheblich größer als 1 sind, auch sehr erniedrigte B-Werte liefern<sup>12a)</sup>. Wir schließen also, daß von den aufgeführten Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{JO}_3^-$  am wenigsten depolymerisierend wirken, also verhältnismäßig wenig weitreichende Kraftwirkungen auf das umgebende Wasser ausüben, während die Gruppe  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  die Struktur des Wassers stark ändern. Zwei Gesetzmäßigkeiten lassen sich hieraus ableiten: 1. Die Wirkung der Ionen auf das umgebende Wasser reicht um so weniger weit, je stärker sie hydratisiert sind, denn das sehr kleine, aber stark hydratisierte Li-Ion wirkt weniger depolymerisierend als das etwas weniger hydratisierte Na-Ion, dieses wieder weniger als die schwach hydratisierten Ionen  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$ <sup>13)</sup>. Die Hydrathülle schirmt also die Ionenkräfte ab. 2. Überschreitet das Ion eine gewisse Größe, so sinkt die depolymerisierende Wirkung ebenfalls, wie der Vergleich von  $\text{ClO}_3^-$  und  $\text{JO}_3^-$  lehrt. Größere Ionen als  $\text{JO}_3^-$  geben sämtlich (falls sie annähernd symmetrisch gebaut sind) „normale“ B- und F-Werte.

<sup>11)</sup> Ulich, Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik (l. c.).

<sup>12)</sup> Cox u. Wolfenden, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **145**, 475 [1934].

<sup>12a)</sup>  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  (die in die Abb. nicht aufgenommen sind) nehmen eine Ausnahmestellung ein. Ihre abnormale hohe Wanderungsgeschwindigkeit röhrt von einem eigenartigen Mechanismus des Ladungstransports her, der durch Protonenaustausch zwischen diesen Ionen und den umgebenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen ermöglicht wird (vgl. Bernal u. Fowler, l. c.).

<sup>13)</sup> Man erkennt die Abnahme der Hydratisierung vom  $\text{Li}^+$  zum  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  z. B. aus der Neigung zur Bildung von Kristallhydraten sowie aus den Lösungswärmeln.

Noch eine Reihe anderer Beobachtungen fügt sich der neuen Auffassung zwanglos ein. So ergaben Messungen von Suhrmann<sup>14)</sup>, daß die Absorptionsbande bei  $1,79 \mu$ , die für Eis und eisähnlich strukturiertes Wasser charakteristisch ist, durch die stark hydratisierten Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{Ca}^{++}$  kaum beeinflußt, aber durch schwach hydratisierte wie  $\text{K}^+$  und  $\text{J}^-$  stark geschwächt wird. Ferner verursachen die stark hydratisierten Ionen nur relativ geringe Volumkontraktion und geringe Aussalzeffekte. Gerade diese Tatsachen empfand man früher als besonders rätselhaft, da man Volumkontraktion und Aussalzwirkung als Folgewirkungen der „Hydratation“ ansprach, ohne zwischen der Nahwirkung, das ist die Anlagerung von Wassermolekülen zu einem festen Komplexion (die wir hier allein mit dem Worte Hydratation bezeichnen), und der Fernwirkung, das ist die depolymerisierende (schwärmauflösende) Wirkung, zu unterscheiden<sup>15)</sup>. Volumkontraktion und Aussalzwirkung sind aber vorwiegend Folgen der Fernwirkung, denn für die Volumverkleinerung ist der Abbau der voluminösen Eisstrukturen wirkungsvoller als die Kompression der wenigen in der Hydrathülle komplexchemisch gebundenen Molekülen, und ebenso spielt für die Aussalzwirkung

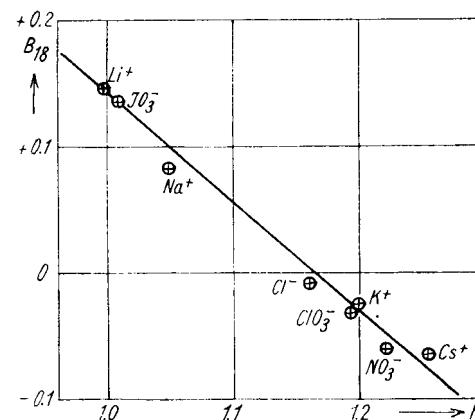


Abb. 8. Zusammenhang zwischen Viscositäts- und Leitfähigkeitsanomalie in Wasser.

eine weitgreifende Änderung der Struktur des Lösungsmittels leicht eine viel größere Rolle als die geringfügige Änderung der Menge des Lösungsmittels durch Bindung einiger Moleküle an den Ionen. Man muß damit rechnen, daß flüssiges Wasser, gerade soweit es eisähnliche Struktur besitzt, infolge seines weitmaschigen Baues und der weitgehenden Kompensation der Einzeldipole spezifische Lösungseigenschaften hat, die es vom depolymerisierten Wasser erheblich unterscheiden.

Es ist also offenbar, daß auch charakteristische Eigenheiten der wässrigen Lösungen in den Besonderheiten der Struktur des Wassers ihre Ursache haben. Man darf hoffen, daß, nachdem erst einmal das Prinzip erkannt wurde, noch viele Einzelheiten dadurch ihre Aufklärung finden werden, und daß auch auf die Eigenschaften nicht-wässriger Flüssigkeiten und Lösungen neues Licht fallen wird.

[A. 35.]

<sup>14)</sup> Suhrmann u. Breyer, Z. physik. Chem. Abt. B, **20**, 17 [1933].

<sup>15)</sup> Auf die Notwendigkeit der Unterscheidung einer „engeren“ und „weiteren“ oder auch „chemischen“ und „physikalischen“ Solvation wurde mehrfach hingewiesen. S. Ulich, Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik (l. c., § 17), sowie Ulich, Z. physik. Chem. Abt. A, **168**, 141 [1934].