

## Protonenzustände in der Chemie [\*]

VON PRIV.-DOZ. DR. H. ZIMMERMANN [\*\*]

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT  
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN*Herrn Prof. Dr. G. Scheibe zum 70. Geburtstag gewidmet*

*Protonen unterliegen dem Welle-Teilchen-Dualismus der Materie. Zur Beschreibung der Protonen in der Chemie wurde bisher im allgemeinen nur das Korpuskelbild verwendet. Demgegenüber wird in vorliegender Arbeit das Wellenbild erörtert. Es werden Protonenzustände, Protonen-Delokalisierung und Tunneleffekt in der Chemie an Beispielen diskutiert.*

### I. Einleitung

Unter den Elementarteilchen beanspruchen Elektronen und Protonen in der Chemie ein besonderes Interesse. In Atomen, Ionen und Molekülen besetzen die Elektronen definierte Zustände, die prinzipiell als Lösungen der Schrödinger-Gleichung berechnet werden können. Wie die Wellenmechanik lehrt, ist es nicht möglich, den Ort genau anzugeben, an dem sich ein Elektron zu einem gegebenen Zeitpunkt aufhält; vielmehr kann nur eine Aussage über seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit gemacht werden. Im Bilde der Wellenmechanik erscheint das Elektron deshalb nicht lokalisiert, sondern delokalisiert, d. h. über den Bereich des Zustands verteilt.

Ein Elementarteilchen läßt sich prinzipiell als Welle oder als Korpuskel beschreiben. Bei der Behandlung von Elektronen-Problemen in der Chemie hat sich das Wellenbild als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Demgegenüber tritt das Korpuskelbild bei der Beschreibung der Elektronen zurück. Die entgegengesetzte Situation finden wir bei der Behandlung von Protonen-Problemen in der Chemie. Das Proton als Kern des Wasserstoffatoms wird im allgemeinen als Korpuskel vorgestellt, die an einem definierten Ort in einem Molekül lokalisiert ist. Diese unterschiedliche Behandlung von Elektronen und Protonen wird durch den Massenunterschied der Teilchen  $M_{\text{H}^+}/M_e = 1836$  nahegelegt.

Das Proton unterscheidet sich aber seinerseits von den Atomen und Ionen der übrigen Elemente des Periodensystems. Als nackter Atomkern besitzt es einen Radius von ca.  $10^{-13}$  cm. Demgegenüber haben Atome und Ionen im allgemeinen Radien von ca.  $10^{-8}$  cm. Das Proton ist damit um fünf Zehnerpotenzen kleiner, und man kann sich vorstellen, daß es daher Eigenschaften aufweist, die einerseits von denen anderer Atome und Ionen abweichen, andererseits noch Analogien zum Verhalten der Elektronen erkennen lassen. Es erscheint daher sinnvoll, auch bei der Beschreibung der Protonen in der Chemie das Wellenbild zugrunde zu legen. Danach sollten, ähnlich wie bei den Elektronen, auch Zustände mit delokalisierten Protonen existieren. Solche Zustände werden im folgenden an mehreren Beispielen erörtert.

### II. Protonenzustände eines harmonischen Oszillators

Das einfachste Modell zur Diskussion von Protonenzuständen ist der harmonische Oszillator; er sei zunächst kurz erörtert [1, 2].

Wir betrachten ein Molekül A–H, in dem ein Wasserstoffatom H an einen Rest A homöopolar gebunden ist.

[1] W. Finkelburg: Einführung in die Atomphysik. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956. S. 193.

[2] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1960, S. 61.

[\*] Auszugsweise vorgetragen auf der DECHEMA-Jahrestagung, Frankfurt/Main, 1962.

[\*\*] Neue Anschrift: Prof. Dr. H. Zimmermann, Organisch-chemisches Institut der Universität München.

Die Bindungselektronen stammen sowohl vom Rest A als auch vom Wasserstoffatom. Das Proton wird in der negativen Elektronenwolke des bindenden Elektronenzustands festgehalten. Ist die Bindung stabil, so befindet sich das Proton in einer Potentialmulde, deren Gestalt in der Nähe des Potentialminimums sich leicht abschätzen läßt.

Nach der klassischen Mechanik befindet sich ein Teilchen im Potentialminimum im energetisch tiefsten Zustand. Bei der Auslenkung aus der Ruhelage um den Betrag  $x$  tritt eine Kraft  $K$  auf, die das Teilchen in die Gleichgewichtslage zurückzutreiben sucht und die in Näherung proportional  $x$  ist,

$$K = -f x \quad (f = \text{Richtkraft})$$

Bei Verschiebung um  $dx$  gewinnt das Teilchen die potentielle Energie  $dU = -K dx$ . Daraus folgt das Potential

$$U = 1/2 f x^2.$$

Durch Auslenkung aus der Ruhelage kann ein Teilchen der Masse  $m$  zu harmonischen Schwingungen um die Gleichgewichtslage mit der Frequenz

$$\nu = 1/2 \pi \sqrt{f/m}$$

angeregt werden. Nach der klassischen Mechanik sind Schwingungen beliebiger Amplitude, und damit beliebiger Energie, möglich.

Würde sich das Proton im Grundzustand im Potentialminimum aufhalten, wie es die klassische Mechanik fordert, dann wären Ort ( $x = 0$ ), Impuls ( $p = 0$ ) und Energie ( $E = 0$ ) des Teilchens eindeutig bestimmt. Das Proton ist aber ein Elementarteilchen und gehorcht der Unschärferelation, nach der Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig genau bekannt sein können.

Wir müssen daher die klassische Betrachtungsweise verlassen und zur Wellenmechanik übergehen. Dazu suchen wir die Lösungen der Schrödinger-Gleichung auf, die wir für ein Proton erhalten, das sich in einem parabelförmigen Potential  $U$  bewegt. Aus der Randbedingung, daß sich das Proton stets in endlicher Entfernung von der Gleichgewichtslage aufhält, folgt die Quantisierung der Energie. Entgegen der klassischen Mechanik kann das Proton nicht beliebige Schwingungsenergie besitzen, sondern nur diskrete Energiezustände (Energie-Eigenwerte) einnehmen,

$$E_n = h\nu (n + 1/2) = 0, 1, 2, \dots$$

Im energetisch tiefsten Zustand ( $n = 0$ ) besitzt das Proton bereits eine Mindestenergie, die Nullpunktsenergie, die damit als direkte Folge der Unschärferelation aufzufassen ist.

Jedem der diskreten Protonenzustände der Energie  $E_n$  kann eine ortsabhängige Eigenfunktion  $\Psi_n(x)$  zugeordnet werden. Die Eigenfunktionen folgen als Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Mit Hilfe der Substitution  $\xi = 2\pi x \sqrt{m\nu/h}$  nehmen die Eigenfunktionen die Form an:

$$\Psi_n(\xi) = \exp(-\xi^2/2) \cdot P_n(\xi)$$

Die Hermiteschen Polynome  $P_n(\xi)$  für die untersten Zustände sind gegeben zu

$$\begin{aligned} P_0(\xi) &= 1 \\ P_1(\xi) &= \xi \\ P_2(\xi) &= \xi^2 - 1 \end{aligned}$$

Das Quadrat der Eigenfunktion  $\Psi_n(x)$  oder  $\Psi_n(\xi)$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Proton im  $n$ -ten Zustand am Ort  $x$  bzw.  $\xi$  anzutreffen.

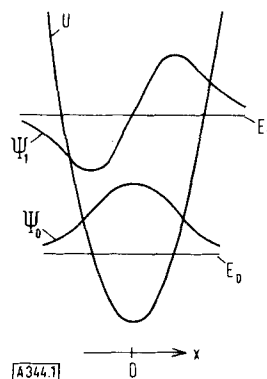


Abb. 1. Potential  $U$ , Energie-Eigenwerte  $E$  und Eigenfunktionen  $\psi$  eines harmonischen Oszillators.

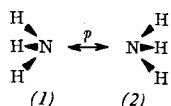
In Abb. 1 sind die untersten Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen ( $n = 0, 1$ ) für ein Proton wiedergegeben, das sich in einem parabelförmigen Potential bewegt. Wir wollen den Grundzustand des Teilchens diskutieren. Wie man Abb. 1 entnehmen kann, haben  $\Psi_0(x)$ , und damit auch  $\Psi_0^2(x)$ , Maxima am Ort des Potentialminimums ( $x = 0$ ). Das Proton wird demnach mit größter Wahrscheinlichkeit dort angetroffen. Darin zeigt sich eine gewisse Analogie zur klassischen Mechanik, wonach sich das Teilchen im Grundzustand im Potentialminimum aufhalten sollte. Entgegen der klassischen Auffassung hat das Proton im Bild der Wellenmechanik eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch zu beiden Seiten des Maximums  $\Psi_0^2(0)$ . Es kann sogar in den Potentialwall eindringen, eine Erscheinung, die der klassischen Mechanik widerspricht und die nur mit Hilfe der Wellenmechanik zu verstehen ist. Das Proton ist also nicht lokalisiert, sondern über den Bereich des Protonenzustands delokalisiert. Die Protonen verhalten sich damit ganz ähnlich wie Elektronen.

In einem anschaulichen Bild entsprechen den verschiedenen Protonenzuständen  $\Psi_n(x)$  Schwingungszustände des Moleküls A-H. Durch Energieabsorption und -emission können Protonenübergänge zwischen den Zuständen erfolgen. Diese Übergänge lassen sich experimentell mit der Infrarot- und Ramanspektroskopie bestimmen.

Protonenzustände, wie die hier beschriebenen, sind in der Natur außerordentlich weit verbreitet. Sie liegen immer dann vor, wenn sich ein Proton in einem Molekül nur in einer einzigen Potentialmulde aufhalten kann. In ausgezeichneten Fällen können auch mehrere Potentialmulden für ein Proton existieren. Es ist naheliegend anzunehmen, daß dann Protonenzustände ausgebildet werden, die sich über einen Bereich erstrecken, der alle diese Potentialmulden enthält. Solche Protonenzustände sollen im folgenden behandelt werden, da ihnen in der Chemie besondere Bedeutung zukommt.

### III. Protonenzustände des Ammoniak-Moleküls

Das Ammoniak-Molekül ist das klassische Beispiel zur Diskussion von Protonenzuständen, die sich über zwei Potentialmulden erstrecken [3]. Ammoniak ist pyramidal gebaut. An der Spitze der Pyramide befindet sich das Stickstoffatom, von dem drei Valenzen ausgehen, die durch Wasserstoff abgesättigt sind. Diese Anordnung ist aber nicht starr. Das Molekül kann nämlich „umklappen“, wobei die Wasserstoffatome von einer Seite des Stickstoffs auf die andere gelangen. Diese Inversion ist ein außerordentlich häufiges Ereignis. Man kann zeigen, daß die Lebensdauer einer Konfiguration nur ca.  $10^{-11}$  sec beträgt [3]. Den Gesamtzustand des Moleküls muß man also durch Überlagerung der Konfigurationen (1) und (2) beschreiben, die dann nur mögliche Grenzformen des Moleküls sind.



Damit begegnet uns bei der Beschreibung der Protonenzustände des Ammoniak-Moleküls eine ähnliche Situation wie bei den Elektronenzuständen von Molekülen. Elektronenzustände kann man näherungsweise durch quantenmechanische Überlagerung von Basisfunktionen beschreiben (bei der Valence-Bond-Methode durch Überlagerung mesomerer Grenzstrukturen; bei der LCAO-Methode durch Linearkombination von Atomeigenfunktionen). Protonenzustände lassen sich durch Überlagerung von Basisfunktionen darstellen, die sich aus den Konfigurationen des Moleküls bilden lassen. Diese näherungsweise Beschreibung von Protonenzuständen durch Linearkombination protomerer Grenzformen des Moleküls soll als Protomerie bezeichnet und durch das Symbol  $\rightleftharpoons$  gekennzeichnet werden.

Quantenmechanische Berechnungen der Protonenzustände des Ammoniaks wurden von verschiedenen Autoren durchgeführt [4–10]. Die Untersuchungen unterscheiden sich im wesentlichen durch den Potentialansatz, der den Berechnungen zugrunde gelegt wurde. Die folgende Darstellung soll den engen Zusammenhang zwischen der Behandlung von Protonenzuständen und Elektronenzuständen nach der LCAO-Methode erkennen lassen. Da die Inversion nicht auf Ammoniak beschränkt ist, wollen wir den allgemeinen Fall eines pyramidalen Moleküls  $AH_3$  untersuchen.

Ein Molekül kann im Grundzustand oder in einem angeregten Schwingungszustand vorliegen. Für alle Zustände des Moleküls gilt der Satz von der Erhaltung des

[3] G. Herzberg, [2], S. 221.

[4] P. M. Morse u. E. C. G. Stückelberg, *Helv. physica Acta* 4, 335 (1931).

[5] D. M. Dennison u. G. E. Uhlenbeck, *Physic. Rev.* 41, 313 (1932).

[6] N. Rosen u. P. M. Morse, *Physic. Rev.* 42, 210 (1932).

[7] M. Manning, *J. chem. Physics* 3, 136 (1935).

[8] F. T. Wall u. G. Glockler, *J. chem. Physics* 5, 314 (1937).

[9] D. M. Dennison, *Rev. mod. Physics* 12, 175 (1940).

[10] K. S. Pitzer, *J. chem. Physics* 7, 251 (1939).

Schwerpunkts. Da die Masse von A wesentlich größer ist als die Protonenmasse, werden sich in einem angeregten Schwingungszustand vorwiegend die Protonen bewegen, während A annähernd in Ruhe bleibt. Für eine näherungsweise Betrachtung der Inversion genügt es deshalb, die Bewegung der Protonen zu verfolgen.

Wir betrachten ein Proton des Moleküls  $AH_3$ . Setzen wir zunächst voraus, daß die Konfigurationen (1) und (2) beliebig langlebig sind, so besitzt das Proton zwei stabile Lagen, d. h. es existieren für das Proton zwei Potentialmulden  $U_I$  und  $U_{II}$ , die den beiden Konfigurationen zugeordnet werden können.  $U_I$  und  $U_{II}$  sollen durch parabelförmige Potentiale angenähert werden,

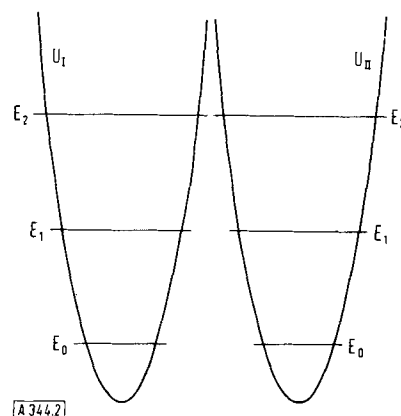


Abb. 2. Potential  $U$  und Energiezustände  $E$  eines Systems aus zwei harmonischen Oszillatoren, die nicht in Wechselwirkung stehen.

wie wir sie bei Behandlung des harmonischen Oszillators kennengelernt haben (Abb. 2). Den Potentialmulden lassen sich Energie-Eigenwerte  $E_{In}$  und  $E_{II n}$  sowie Eigenfunktionen  $\Psi'_{In}$  und  $\Psi'_{II n}$  zuordnen ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Da die Konfigurationen (1) und (2) energetisch gleichwertig sind, liegen für gegebenes  $n$  die Energie-Eigenwerte  $E_{In}$  und  $E_{II n}$  paarweise auf gleicher Höhe und sind damit entartet ( $E_{In} = E_{II n} = E_n$ ).

Betrachten wir nun den Fall, daß sich die Konfigurationen (1) und (2) rasch ineinander umwandeln, so muß ein Platzwechsel des Protons zwischen den Potentialmulden  $U_I$  und  $U_{II}$  stattfinden. Dabei wird sich das Proton in einem Potential bewegen, das man durch Überlagerung der Teilpotentiale  $U_I$  und  $U_{II}$  darstellen kann (Abb. 3). Das resultierende Potential besitzt zwei

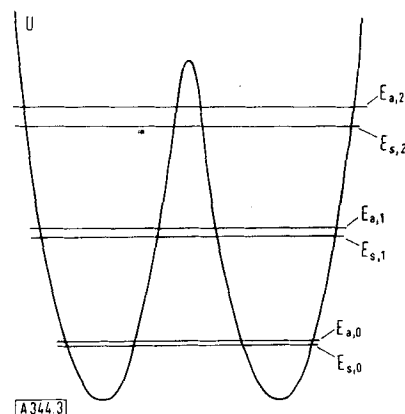


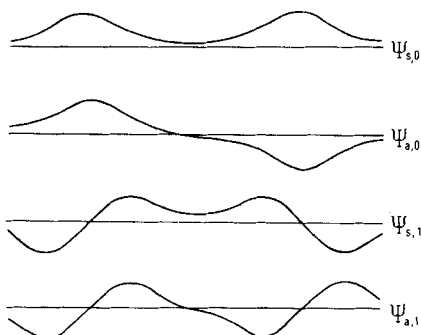
Abb. 3. Potential  $U$  und Energiezustände  $E$  eines Systems aus zwei harmonischen Oszillatoren, die in Wechselwirkung stehen.

Minima auf gleicher Höhe, die durch einen Wall getrennt sind. Prinzipiell sind für den Platzwechsel des Protons zwei Wege denkbar: Entweder springt das Proton unter Zufuhr von Aktivierungsenergie über den Potentialwall hinweg oder es dringt durch den Potentialwall (Tunneleffekt), wobei keine Aktivierungsenergie aufzuwenden ist. Es läßt sich zeigen, daß beim Ammoniak-Molekül eine Protonenübertragung durch Tunneleffekt stattfindet [11].

Wir betrachten ein Paar entarteter Protonenzustände  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$ . Die Zustände sind räumlich gegeneinander versetzt, da auch die Potentialmulden  $U_I$  und  $U_{II}$  gegeneinander verschoben sind. Da Protonen zu einem gewissen Grade in einen Potentialwall eindringen können, erstrecken sich die Zustände  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  bis in den Bereich des Potentialwalls, der die Potentialmulden voneinander trennt. Ist der Potentialwall genügend dick, so tritt keine nennenswerte Überlappung von  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  auf; die Zustände sind voneinander unabhängig. Ist der Potentialwall jedoch dünn, so können sich  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  überlappen, d. h. die Zustände  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  treten in Wechselwirkung. Zur Beschreibung des Systems müssen neue Eigenfunktionen gebildet werden. Diese lassen sich in guter Näherung durch Linearkombinationen von  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  darstellen.  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  sind dann Basisfunktionen des Protonenzustands. Da das Potential zum Mittelpunkt symmetrisch ist, können  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  symmetrisch (s) oder antisymmetrisch (a) linear kombiniert werden. Man erhält dann für jedes  $n$  durch Wechselwirkung der protomeren Grenzformen zwei neue Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned}\psi_{s,n} &= N(\psi_{I,n} + \psi_{II,n}) \\ \psi_{a,n} &= N(\psi_{I,n} - \psi_{II,n})\end{aligned}\quad (N = \text{Normierungsfaktor})$$

In Abb. 4 sind die Zustände  $\Psi'_{s,n}$  und  $\Psi'_{a,n}$  für  $n = 0, 1$  dargestellt. Alle Zustände erstrecken sich über beide Potentialmulden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in beiden Potentialminima ist gleich groß. Im Rahmen der Wellenmechanik ist es nicht möglich anzugeben, in welcher Potentialmulde sich das Proton zu einem gegebenen Zeitpunkt aufhält. Das Proton ist über beide Potentialmulden delokalisiert, und es wechselt seinen Platz zwischen beiden Potentialminima durch einen Tunneleffekt.



[A 344, 4]

Abb. 4. Protonenzustände für ein Potential mit symmetrischem Doppelminimum.

[11] Vgl. Literatur in *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen*. Bd. I. Atom- und Molekularphysik, 2. Teil, Molekeln I. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951, S. 151.

Jedem der Zustände  $\Psi'_{s,n}$  und  $\Psi'_{a,n}$  kann mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung

$$E = \int \psi^* H \psi \, d\tau / \int \psi^2 \, d\tau$$

eine Energie  $E_{s,n}$  oder  $E_{a,n}$  zugeordnet werden. Geht man näherungsweise von orthogonalen, normierten Eigenfunktionen  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  aus, so erhält man in einfacher Weise

$$\begin{aligned}E_{s,n} &= E_n + \omega_n \\ E_{a,n} &= E_n - \omega_n \\ E_{s,n} - E_{a,n} &= 2\omega_n\end{aligned}$$

Das Integral

$$\omega_n = \int \psi_{I,n}^* H \psi_{II,n} \, d\tau$$

beschreibt die Wechselwirkung zwischen den protomeren Grenzformen  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$ .

Ohne auf die spezielle Form des Hamilton-Operators  $H$  näher einzugehen, läßt sich  $\omega_n$  qualitativ leicht diskutieren. Ein Maß für die Wechselwirkung zwischen  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  ist der Tunneleffekt. Er wird durch zunehmende Wechselwirkung erleichtert, hängt von Dicke und Höhe des Potentialwalls ab und tritt um so häufiger ein, je dünner und niedriger (vom Energieniveau des Teilchens aus gerechnet) der Potentialwall ist. Daraus folgt, daß der Betrag von  $\omega_n$  zunimmt, je mehr wir uns der Spitze des Potentialwalls nähern, je größer also die Quantenzahlen  $n$  sind. Damit läßt sich qualitativ das Termschema des Protons diskutieren.

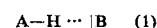
Tritt keine Wechselwirkung zwischen  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  auf (Konfigurationen (1) und (2) sind langlebig, kein Tunneleffekt), so kann das Proton einen der zweifach entarteten Energiezustände  $E_{I,n} = E_{II,n} = E_n$  besetzen. Treten jedoch  $\Psi'_{I,n}$  und  $\Psi'_{II,n}$  in Wechselwirkung (Konfigurationen (1) und (2) sind kurzlebig, Tunneleffekt), so wird die Entartung der Terme aufgehoben. An Stelle der entarteten Terme  $E_{I,n}$  und  $E_{II,n}$  beobachtet man die aufgespaltenen Terme  $E_{s,n}$  und  $E_{a,n}$  (Inversions-Verdoppelung). Die Term aufspaltung

$$E_{s,n} - E_{a,n} = 2\omega_n$$

nimmt mit steigendem  $n$  zu (Abb. 3). Experimentell konnte die Term aufspaltung beim Ammoniak nachgewiesen werden [11]. Dadurch ist sichergestellt, daß sich die Protonen des Moleküls bei der Inversion in Potentialen mit Doppelminimum bewegen und daß die Protonenübertragung durch Tunneleffekt erfolgt.

#### IV. Protonenzustände in Wasserstoff-Brückenbindungen

Eine inter- oder intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung entsteht durch Wechselwirkung der Teilchen  $A-H$  und  $B$ .



$A-H$  stellt der Wasserstoff-Brückenbindung ein Proton zur Verfügung und wird Protonen-Donator genannt.  $B$  liefert der Brückenbindung ein freies Elektronenpaar und wird als Elektronen-Donator bezeichnet.

In einer Wasserstoff-Brückenbindung ist demnach ein Brönstedtsches Säure-Base-Paar verknüpft. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, daß innerhalb der Brückenbindung ein Protonenübergang von A-H nach B stattfinden kann, unter Ausbildung einer polaren Form der Brückenbindung



Besteht bei intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb des Moleküls über ein  $\pi$ -Elektronensystem leitende Verbindung zwischen A und B, so kann unter Elektronen-Verschiebung Ladungsausgleich stattfinden.

Für das Potential und die Protonenzustände in der Brückenbindung lassen sich einige Grenzfälle angeben:

1. Das Potential besitzt zwei Minima in der Nachbarschaft von A und B.

a) Bei schwachen Protonen-Donatoren und -Acceptoren ist die Potentialmulde bei A wesentlich tiefer als bei B. Im Grundzustand hält sich das Proton in Nachbarschaft zu A auf. Die Brückenbindung wird durch die Grenzform (1) beschrieben. Durch Energiezufuhr kann das Proton in die Potentialmulde bei B gelangen (Abb. 5a).

b) Bei starken Protonen-Donatoren und -Acceptoren ist die Potentialmulde bei B wesentlich tiefer als bei A. Im Grundzustand hält sich das Proton in der Potentialmulde bei B auf. Die Brückenbindung wird durch die Grenzform (2) beschrieben. Durch Energiezufuhr ist die Protonenübertragung in die Potentialmulde bei A möglich (Abb. 5b).

c) Bei mittelstarken Protonen-Donatoren und -Acceptoren können beide Potentialmulden auf gleicher oder annähernd gleicher Höhe liegen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons in beiden Potentialminima ist ungefähr gleich groß. Die Brückenbindung läßt sich durch Überlagerung der Grenzformen (1) und (2) beschreiben. Protonenübertragung ist durch Protonensprung oder Tunneleffekt (Abb. 5c) möglich.

2. In extrem kurzen Wasserstoffbrücken-Bindungen können beide Potentialminima zu einer gemeinsamen Potentialmulde verschmelzen. Das Proton hält sich im Grundzustand etwa in der Mitte zwischen A und B auf (Abb. 5d).

Potential und Protonenzustände von Wasserstoff-Brückenbindungen wurden von zahlreichen Autoren sowohl theoretisch [12–25] als auch experimentell [12, 13,

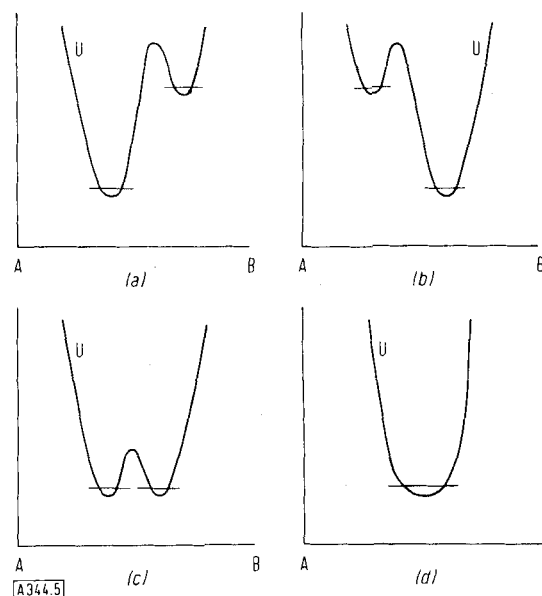


Abb. 5. Grenzfälle für das Potential des Protons in einer Wasserstoff-Brückenbindung.

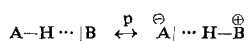
- (a) Wasserstoffbrücke zwischen schwachem Protonen-Donator (A) und schwachem Protonen-Acceptor (B).  
 (b) Wasserstoffbrücke zwischen starkem Protonen-Donator (A) und starkem Protonen-Acceptor (B).  
 (c) Wasserstoffbrücke zwischen mittelstarkem Donator und Acceptor.  
 (d) Extrem kurze Wasserstoffbrücke.

26–45] untersucht. Zur Diskussion der Protonen-Delokalisierung sind insbesondere diejenigen Brückenbindungen von Interesse, in denen eine Protonenübertragung zwischen zwei annähernd gleich hohen Potential-

- [12] D. Hadzi: *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, London 1959.  
 [13] G. C. Pimentel u. A. L. McClellan: *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco 1960.  
 [14] C. E. Nordman u. W. N. Lipscomb, *J. chem. Physics* 21, 2077 (1953).  
 [15] E. R. Lippincott u. R. Schroeder, *J. chem. Physics* 23, 1131 (1955).  
 [16] E. Heilbronner, H. H. Günthard u. R. Gerdil, *Helv. chim. Acta* 39, 1171 (1956).  
 [17] R. Schroeder u. E. R. Lippincott, *J. phys. Chem.* 61, 921 (1957).  
 [18] C. G. Cannon, *Spectrochim. Acta* 10, 341 (1958).  
 [19] E. R. Lippincott, J. N. Finch u. R. Schroeder in [12], S. 361.  
 [20] C. A. Coulson in [12], S. 339.  
 [21] C. Reid, *J. chem. Physics* 30, 182 (1959).

- [22] E. Heilbronner, H. Rutihauser u. F. Gerson, *Helv. chim. Acta* 42, 2286, 2304 (1959).  
 [23] F. Gerson, *Helv. chim. Acta* 44, 471 (1961).  
 [24] E. A. Psenichuo u. N. D. Sokolov, *Optik u. Spektroskopie* (russ.) 11, 16 (1961).  
 [25] R. L. Somorjai u. D. F. Horning, *J. chem. Physics* 36, 1980 (1962).  
 [26] R. M. Badger u. S. H. Bauer, *J. chem. Physics* 5, 839 (1937).  
 [27] R. Blinc u. D. Hadzi, *Molecular Physics* 1, 391 (1958).  
 [28] C. L. Bell u. G. M. Barrow, *J. chem. Physics* 31, 300, 1158 (1959).  
 [29] R. E. Dodd u. G. Stephenson in [12], S. 177.  
 [30] N. Sheppard in [12], S. 85.  
 [31] G. Scheibe u. R. Riess, *Chem. Ber.* 92, 2189 (1959).  
 [32] G. M. Barrow, *Spectrochim. Acta* 16, 799 (1960).  
 [33] R. Blinc, D. Hadzi u. A. Novak, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 567 (1960).  
 [34] R. Blinc u. D. Hadzi, *Spectrochim. Acta* 16, 852 (1960).  
 [35] D. Hadzi u. A. Novak, *Proc. chem. Soc. (London)* 1960, 241.  
 [36] C. Haas u. D. F. Horning, *J. chem. Physics* 32, 1763 (1960).  
 [37] L. J. Bellamy u. P. E. Rogasch, *Proc. Roy. Soc. (London)* Ser. A 257, 98 (1960).  
 [38] D. Hadzi, *J. chem. Physics* 34, 1445 (1961).  
 [39] H. Buc u. J. Neel, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 252, 1768 (1961).  
 [40] E. Steger u. K. Lunkwitz, *Naturwissenschaften* 48, 522 (1961).  
 [41] E. Steger u. K. Stopperka, *Naturwissenschaften* 48, 523 (1961).  
 [42] E. Steger u. K. Stopperka, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 706 (1961).  
 [43] H. Zimmermann, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 821 (1961).  
 [44] N. Joop u. H. Zimmermann, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 66, 541 (1962).  
 [45] D. Hadzi u. A. Novak, *Spectrochim. Acta* 18, 1059 (1962).

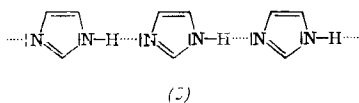
mulden durch Tunneleffekt erfolgt. Die Protonenzustände lassen sich dann in Analogie zum Ammoniak-Molekül durch Protomerie zwischen den Grenzformen der Brückenbindung darstellen.



Der Tunneleffekt in Wasserstoff-Brückenbindungen mit Doppelminimum war Gegenstand mehrerer Erörterungen [33, 34, 37, 40–46]. Experimentell sollte es möglich sein, den Tunneleffekt an der Aufspaltung der Schwingungsterme der Brückenbindung nachzuweisen. Es ist jedoch außerordentlich schwierig, diese Aufspaltungen im Spektrum zu identifizieren.

An der Wasserstoff-Brückenbindung des Imidazols war es möglich, durch Kombination mehrerer experimenteller Methoden ein Potential mit Doppelminimum nachzuweisen und den Tunneleffekt des Protons wahrscheinlich zu machen [43, 44].

Imidazol bildet in unpolaren Lösungsmitteln Assoziate (3) [47, 48] über intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen. Da jedes Molekül als Protonen-Donator



und -Acceptor wirken kann, sind die Assoziate hochmolekular. Auch in kristallisiertem Imidazol liegen assoziierte Moleküle vor. Die Struktur der Molekülketten in Lösung und im Kristall konnte röntgenographisch bestimmt werden [49, 50].

Aus Infrarot- und Ramanspektren des kristallisierten Imidazols wurden die Schwingungsbanden der Wasserstoff-Brückenbindung ermittelt. Durch Analyse der Banden ließ sich ein Termschema für die Schwingungszustände der Brückenbindung aufstellen [43], das Normal- und Kombinationsschwingungen aufweist. Die

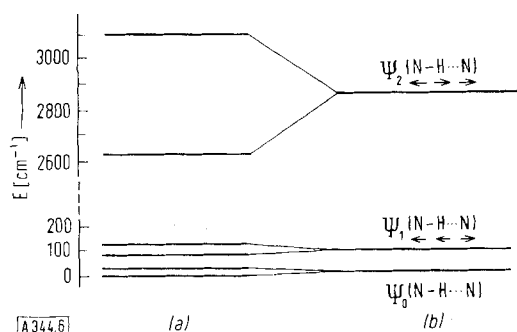


Abb. 6. (a) Experimentelles und (b) theoretisches Termschema der Wasserstoff-Brückenbindung des Imidazols.

Terme der Normalschwingungen sind in Abb. 6a wiedergegeben. Zur Interpretation des Termschemas muß man die möglichen Schwingungszustände einer Wasserstoff-Brückenbindung betrachten.

[46] R. Blinc u. D. Hadzi, in [12], S. 147.

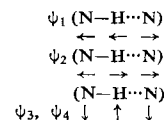
[47] W. Hückel, J. Datow u. E. Simmersbach, Z. physik. Chem. Abt. A 186, 129 (1940).

[48] L. Hunter u. J. Marriott, J. chem. Soc. (London) 1941, 777.

[49] H. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. 612, 193 (1958).

[50] G. Will, Nature (London) 198, 575 (1963).

Die Röntgen-Strukturuntersuchung ergab, daß die Wasserstoff-Brückenbindung des Imidazols nahezu linear ist. Ein lineares Dreikörpersystem kann folgende Normalschwingungen ausführen [51]:



$\Psi_2$  ist als NH-Valenzschwingung anzusprechen, die durch die Wasserstoff-Brückenbindung etwas modifiziert ist. Stickstoff- und Wasserstoffatom der NH-Gruppe sind durch eine Hauptvalenz verknüpft. Der angeregte Schwingungszustand ist dann energiereicher (Abb. 6b).

$\Psi_1$  ist als Valenzschwingung der Wasserstoff-Brückenbindung aufzufassen. Die Brückenbindung ist eine Nebenvalenzbindung. Zur Anregung der Schwingung wird wenig Energie benötigt. Der Term  $\Psi_1$  liegt kurz oberhalb des Grundzustands  $\Psi_0$ .

$\Psi_3$  und  $\Psi_4$  sind entartete Deformationsschwingungen der Wasserstoff-Brückenbindung. Deformationsschwingungen sind im allgemeinen wesentlich energieärmer als Valenzschwingungen. Da es schon schwierig ist, die energiearme Valenzschwingung  $\Psi_1$  der Wasserstoff-Brückenbindung zu finden, ist es praktisch aussichtslos, die noch energieärmeren Deformationsschwingungen  $\Psi_3$  und  $\Psi_4$  experimentell nachzuweisen.

Damit sollten im experimentell faßbaren Termschema nur die drei Zustände  $\Psi_0$ ,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  in Erscheinung treten. Tatsächlich beobachtet man jedoch sechs Terme, was mit einer Term aufspaltung gedeutet werden kann (Abb. 6) [43].

Eine ähnliche Term aufspaltung von Schwingungszuständen wurde bereits bei Behandlung der Inversion des Ammoniak-Moleküls erörtert. Sie wurde dahingehend interpretiert, daß sich die Protonen des Moleküls in Potentialen mit Doppelminima bewegen und durch einen Tunneleffekt von einer Potentialmulde in die andere gelangen. Aus der Term aufspaltung der Schwingungszustände der Wasserstoff-Brückenbindung des Imidazols muß deshalb gefolgert werden, daß sich das Proton in der Brückenbindung ebenfalls in einem Potential mit Doppelminimum bewegt. Aus der Termordnung sieht man, daß beide Potentialminima annähernd auf gleicher Höhe liegen. Man kann abschätzen, daß der Abstand der Potentialmulden und die Höhe des Potentialwalls den Verhältnissen im Ammoniak-Molekül vergleichbar sind. Dann sollte der Platzwechsel des Protons auch in der Wasserstoff-Brückenbindung durch Tunneleffekt erfolgen. Es werden dann Protonenzustände ausgebildet, die sich über den Bereich beider Potentialmulden erstrecken und in denen das Proton delokalisiert ist. Die Zustände lassen sich durch Linearkombination der protomeren Grenzformen der Brückenbindung beschreiben. Der Grundzustand ist dann gegeben zu

$$\psi = a \psi(NH \cdots N) + b \psi(N^{\oplus} \cdots HN^{\ominus})$$

Die Basisfunktionen  $\Psi(NH \cdots N)$  und  $\Psi(N^{\oplus} \cdots HN^{\ominus})$  sind energetisch nicht völlig gleichwertig. Sie sind mit Ge-

[51] G. Herzberg [2], S. 111.

wichten a und b an der Linearkombination beteiligt, doch sind a und b nicht sehr verschieden, da beide Potentialminima der Brückenbindung praktisch auf gleicher Höhe liegen.

Der Tunneleffekt ist von der Masse des tunnelnden Teilchens abhängig und wird bei Ersatz des Wasserstoffatoms der Brückenbindung durch Deuterium erschwert. Da der Tunneleffekt auch für die Termaufspaltungen verantwortlich ist, sollte sich ein Isotopie-Effekt der Termaufspaltungen spektroskopisch nachweisen lassen. Ein Vergleich der IR-Banden der Wasserstoff- und der Deuterium-Brückenbindung läßt in der Tat Veränderungen am Spektrum erkennen, die man auf eine Verringerung der Termaufspaltungen in der Deuterium-Brückenbindung zurückführen kann. Dieser Befund zeigt, daß der Tunneleffekt in der Brückenbindung sehr wahrscheinlich ist [43].

Die Protonenzustände der Brückenbindung wurden durch Linearkombination protomerer Grenzstrukturen beschrieben. Eine der Grenzstrukturen ist stark polar. Diese Grenzform ist mit etwa gleichem Gewicht an der Linearkombination beteiligt wie die unpolare Grenzform. Der resultierende Protonenzustand sollte dann ein großes Dipolmoment aufweisen. Dipolmoment-Messungen haben ergeben, daß die Wasserstoff-Brückenbindung des Imidazols in der Tat ungewöhnlich stark polar ist [43].

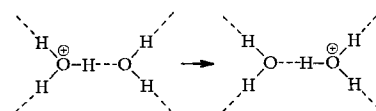
Der Platzwechsel des Protons zwischen beiden Potentialmulden innerhalb der Wasserstoff-Brückenbindung kann durch Messung der Kernresonanz nachgewiesen werden. Im allgemeinen zeigen NH-Gruppen infolge einer Wechselwirkung zwischen Proton und Stickstoffkern stark verbreiterte Signale. Wie man an Modellversuchen zeigen kann, lassen sich jedoch Proton und Stickstoffkern durch raschen Platzwechsel des Protons entkoppeln [52, 53]; das NH-Signal wird dadurch schärfer. Ein scharfes NH-Signal beobachtet man ebenfalls bei der  $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wasserstoff-Brückenbindung des Imidazols [43, 44]. Daraus muß man schließen, daß das Proton in der Wasserstoff-Brückenbindung seinen Platz rasch zwischen beiden Potentialmulden wechselt.

Protonen-Delokalisierung begegnet uns auch bei den Protonenzuständen in wäßriger Lösung und in Eis. In wäßriger Lösung wird ein Proton zunächst an ein Was-

sermolekül angeheftet, unter Bildung eines  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions, das Wasserstoff-Brückenbindungen zu drei weiteren Wassermolekülen betätigt. Dabei entsteht ein  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex, der durch weitere, locker gebundene Wassermoleküle solvatisiert ist (Abb. 7) [54–57].

Untersuchungen der Kinetik der Neutralisationsreaktion [58, 59] und der IR-Spektren ergaben, daß das Überschuß-Proton im  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Ion praktisch frei beweglich ist. Zum gleichen Resultat führten IR-spektroskopische Messungen an hydratisierter Polystyrol-sulfonsäure, in der  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ -Komplexe gebildet werden [60, 61]. Das Überschuß-Proton ist im  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ -Ion ähnlich delokalisiert wie im  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex. Die Protonen-Delokalisierung läßt sich durch Überlagerung von Grenzstrukturen beschreiben [60].

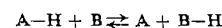
In Eis beobachtet man Protonen-Leitfähigkeit. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Leitfähigkeit ist die Protonen-Übertragung in einer Wasserstoff-Brückenbindung mit Doppelminimum [56, 62, 63].



Die Beweglichkeit der Protonen in Eis ist außerordentlich groß und nur um eine bis zwei Zehnerpotenzen kleiner als die Beweglichkeit der Elektronen in Metallen. Die Protonen in Eis ähneln damit eher Elektronen als anderen Ionen. Außerdem ist die Beweglichkeit des Protons, und damit die Protonen-Übertragung in der Wasserstoff-Brückenbindung, annähernd temperaturunabhängig [63]. Dadurch wird nahegelegt, daß die Protonen-Übertragung durch Tunneleffekt erfolgt.

## V. Protonenzustände bei prototropen Reaktionen

Abschließend soll die Protonen-Übertragung in einem Brönstedtschen Säure-Base-Paar behandelt werden. Wir denken uns die Reaktion



in folgende Teilschritte zerlegt:

1. Bildung eines Begegnungskomplexes zwischen Säure und Base unter Beteiligung einer Wasserstoff-Brückenbindung,

[54] E. Wicke, M. Eigen u. Th. Ackermann, Z. physik. Chem. N.F. 1, 340 (1954).

[55] M. Eigen u. L. De Maeyer, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 247, 505 (1958).

[56] M. Eigen u. L. De Maeyer in W. J. Hamer: The Structure of Electrolytic Solutions, Wiley, New York 1959, S. 64.

[57] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959); 15a, 822 (1960).

[58] M. Eigen u. L. De Maeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 986 (1955).

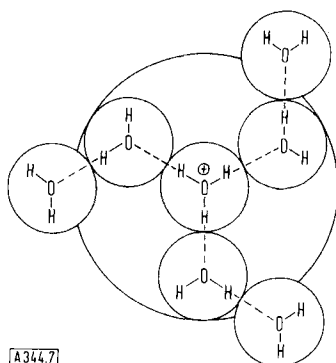
[59] G. Ertl u. H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 629 (1961); 66, 560 (1962).

[60] G. Zundel, H. Noller u. G. M. Schwab, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 129 (1962).

[61] G. Zundel u. G. M. Schwab, J. physik. Chem. 67, 771 (1963).

[62] M. Eigen, Angew. Chem. 75, 489 (1963).

[63] H. Chr. Spatz, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1962.



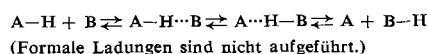
A344.7

Abb. 7. Hydratisiertes Proton in wäßriger Lösung [54].

[52] J. D. Roberts: Nuclear Magnetic Resonance. McGraw Hill, New York 1959, S. 83.

[53] N. Joop u. H. Zimmermann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 440 (1962).

### 3. Zerfall des Begegnungskomplexes.



In der Brückenbindung des Begegnungskomplexes hat das Proton zwei Orte größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit und bewegt sich wieder in einem Potential mit Doppelminimum. Sind beide Potentialminima dicht benachbart und annähernd auf gleicher Höhe, so kann eine Protonen-Übertragung durch Tunneleffekt stattfinden.

Diese Bedingungen werden aber nur in Ausnahmefällen erfüllt sein. Wir wollen deshalb ganz allgemein eine Reaktion betrachten, bei der die Potentialmulden so weit voneinander entfernt sind und auf so unterschiedlicher Höhe liegen, daß im Grundzustand des Begegnungskomplexes kein Tunneleffekt mehr stattfindet (Abb. 5a und 5b, Abb. 8). Das Proton ist dann in einer der Potentialmulden lokalisiert,  $A-H \cdots B$  und  $A \cdots H-B$  sind langlebige molekulare Individuen.

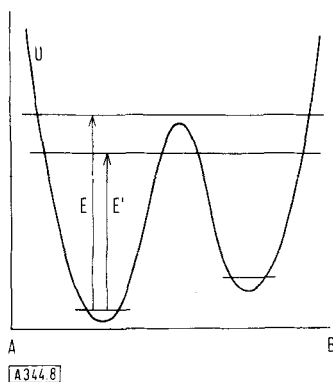


Abb. 8. Potential  $U$  und Energiezustände  $E$  bei einer prototropen Reaktion  $AH + B \rightleftharpoons A + BH$ .

Bei der Reaktion muß das Proton seinen Platz zwischen beiden Potentialminima wechseln. Dabei wird es sich solcher Protonenzustände bedienen, welche die Potentialmulden miteinander verbinden. Wie leicht einzusehen ist, existieren entsprechende Terme oberhalb der Spitze des Potentialwalls. Die Zustände können unter Aufwendung der Aktivierungsenergie  $E$  besetzt werden. Im klassischen Bild wird die Reaktion dann als Protonensprung beschrieben und die Geschwindigkeitskonstante folgt dem Gesetz von Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT)$$

Unterhalb der Spitze des Potentialwalls gibt es aber ebenfalls Zustände, die sich über beide Potentialmulden erstrecken, da dort die Potentialbarriere genügend dünn ist, um einen Tunneleffekt zu ermöglichen. Geht die Reaktion über diese Zustände, so ist weniger Aktivierungsenergie aufzuwenden als nach dem klassischen Bild zu erwarten wäre ( $E' < E$ ).

Die prototrope Reaktion verläuft nach diesen Überlegungen wieder über Zustände, in denen Protonen über den Bereich beider Potentialmulden frei beweglich sind. Die Protonen-Delokalisierung im Übergangszustand läßt sich dann durch eine Linearkombination annähern:

$$\psi = a \psi(A-H \cdots B)^* + b \psi(A \cdots H-B)^*$$

Die protomeren Grenzzustände  $\Psi(A-H \cdots B)^*$  und  $\Psi(A \cdots H-B)^*$  werden aus angeregten Schwingungszuständen des Begegnungskomplexes gebildet. Der Übergangszustand wird damit unter Beteiligung aller Reaktionspartner beschrieben.

Der klassische Protonensprung-Mechanismus konnte durch viele Beispiele experimentell belegt werden [64]. Aber auch für den Tunneleffekt bei prototropen Reaktionen wurden Hinweise gefunden [64]. Eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen ist auf Grund folgender Überlegungen möglich:

Die Protonen-Übertragung wird in Zuständen oberhalb der Potentialbarriere leichter sein als in Zuständen unterhalb der Spitze des Potentialwalls, in denen der Protonen-Übergang nur durch Tunneleffekt möglich ist. Die Reaktion sollte deshalb bei genügend hohen Temperaturen vorwiegend dem klassischen Protonensprung-Mechanismus folgen, solange durch Energiezufuhr die Terme oberhalb der Potentialbarriere ausreichend besetzt sind. Bei tiefer Temperatur jedoch werden die energiereichen Zustände nur sehr schwach besetzt im Vergleich zu den energiearmen Termen unterhalb der Spitze des Potentialwalls. Der Tunneleffekt tritt dann in Konkurrenz zum klassischen Mechanismus. Die gemessene Aktivierungsenergie  $E^*$  als Mittelwert aus  $E$  und  $E'$  ( $E' < E$ ) ist deshalb bei Beteiligung eines Tunneleffekts stets kleiner als sie nach dem klassischen Mechanismus zu erwarten wäre ( $E^* < E$ ).  $E^*$  nimmt dann mit fallender Temperatur ab.

Man kann nachweisen, daß auch der Häufigkeitsfaktor  $A^*$  bei Beteiligung eines Tunneleffekts kleiner ist als man nach dem klassischen Mechanismus erwarten würde ( $A^* < A$ ) (Vgl. Literaturzusammenstellung in [64]). Aus der Temperaturabhängigkeit von  $E^*$  und  $A^*$  können deshalb Rückschlüsse auf den Tunneleffekt gezogen werden. Allerdings muß man die Reaktionsgeschwindigkeit über ein großes Temperaturintervall sehr genau verfolgen, um die Abweichungen vom klassischen Arrheniusschen Gesetz experimentell erfassen zu können.

Eine zweite experimentelle Möglichkeit, den Tunneleffekt bei prototropen Reaktionen zu untersuchen, bietet der Isotopie-Effekt (vgl. Literaturzusammenstellung in [64]). Ein Deuteron kann einen Potentialwall wesentlich schwerer durchdringen als ein Proton. Die Deuterium-Übertragung folgt deshalb vorwiegend dem klassischen Mechanismus ( $A_D^* \approx A_D$ ). Für die Protonen-Übertragung gilt aber  $A_H^* < A_H$ . Die Theorie ergibt nun, unter Vernachlässigung des Tunneleffekts, ein Verhältnis der Häufigkeitsfaktoren  $A_H/A_D \approx 0,5$  bis 1; mit Berücksichtigung des Tunneleffekts folgt  $A_H^*/A_D^* < 0,5$  bis 1. Die Beteiligung eines Tunneleffekts an einer Reaktion äußert sich damit in einem ungewöhnlich kleinen Verhältnis  $A_H^*/A_D^*$ .

Auf Grund der angeführten Kriterien konnte an der basen-katalysierten Bromierung von 2-Äthoxycarbonylcyclopentanone gezeigt werden, daß ein Tunneleffekt an der Reaktion beteiligt ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Protonen-Übertragung vom

[64] R. P. Bell: The Proton in Chemistry. Methuen, London 1959.



Substrat auf den Katalysator [64–66]. Die Untersuchung der Kinetik der Reaktion hat ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen wesentlich größer ist als nach dem klassischen Mechanismus zu erwarten wäre. Diese Abweichung vom Arrheniusschen Gesetz weist auf einen nicht-klassischen Ef-

[65] R. P. Bell, J. A. Fendley u. J. R. Hulett, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 235, 453 (1956).

[66] J. R. Hulett, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 251, 274 (1959).

fekt hin. Auch bei anderen Reaktionen konnte ein Tunneleffekt des Protons wahrscheinlich gemacht werden [64].

Der Tunneleffekt des Protons wurde in der Chemie bisher nur wenig beachtet, da er nur mit sehr sorgfältigen und aufwendigen Messungen nachzuweisen ist. Eine verfeinerte Betrachtung von Reaktionsmechanismen wird aber kaum darauf verzichten können, ihn in die Diskussion einzubeziehen.

Eingegangen am 4. September 1963 [A 344]

## Zur Chemie des Technetiums

VON DR. K. SCHWOCHAU

ARBEITSGRUPPE „INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE“ DER KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH[\*]

*Das Radioelement Technetium gewinnt in Wissenschaft und Technik wachsende Bedeutung. Es ist das leichteste der kernchemisch dargestellten sogenannten Lücken-Elemente. Der spektroskopische Nachweis des Technetiums in Fixsternen bewies erstmals die stellare Entstehung schwerer Nuklide. Die Halbwertszeiten der bisher bekannten vierzehn Technetium-Isotope reichen von wenigen Sekunden bis zu Millionen Jahren. Das langlebige, wichtigste Isotop  $^{99}\text{Tc}$  ist durch die induzierte  $^{235}\text{U}$ -Spaltung bereits in Kilogramm-Mengen zugänglich. Technetium hat eine sehr hohe Sprungtemperatur der Supraleitfähigkeit. Bemerkenswert ist auch die außergewöhnliche Korrosionsinhibition des Pertechetat-Ions für Eisen und Stahl. – Folgende Zusammenfassung gibt einen Überblick über den heutigen Stand der Technetium-Chemie.*

### Einleitung

- I. Vorkommen
- II. Gewinnung
- III. Kerneigenschaften und Handhabung des Technetium-99
- IV. Chemie des Technetiums
  - A. Technetium-Metall
  - B. Sauerstoff-Verbindungen
  - C. Schwefel-Verbindungen
  - D. Halogen-Verbindungen

### E. Komplexverbindungen

- 1. Halogeno-Komplexe
- 2. Cyano- und Thiocyanato-Komplexe
- 3. Komplexe Hydride
- 4. Carbonyl-Verbindungen
- 5. Komplexe mit organischen Liganden

### F. Analytisches

- 1. Radiometrie des Technetium-99
- 2. Spektroskopie und Spektralphotometrie
- 3. Polarographie
- 4. Fällungsreaktionen
- 5. Extraktionen
- 6. Trennverfahren

### V. Verwendung

### Einleitung

Das Element der Kernladungszahl 43, Ekamangan, führt zur Erinnerung an seine künstliche Darstellung den Namen Technetium (Tc) [1]. Perrier und Segrè [2] fanden 1937 bei der Bestrahlung von Molybdän mit Deuteronen Radioaktivitäten, die sie nur dem Element 43 zuordnen konnten. Technetium war vornehmlich nach den Kernreaktionen

$^{94}\text{Mo}(\text{d},\text{n})^{95\text{m}}\text{Tc}$  und  $^{96}\text{Mo}(\text{d},\text{n})^{97\text{m}}\text{Tc}$

entstanden. An den beiden Kernisomeren mit Halbwertszeiten von 60 bzw. 91 Tagen bestimmten Perrier

[\*] Z. Zt. im Institut für Kernchemie der Universität Köln.

[1] C. Perrier u. E. Segrè, Nature (London) 159, 24 (1947).

[2] C. Perrier u. E. Segrè, Nature (London) 140, 193 (1937).

und Segrè bereits mehrere chemische Eigenschaften des neuen Elements, die den für Ekamangan zu erwartenden entsprachen [3,4].

Gegenwärtig sind 14 Isotope des Technetiums bekannt, deren Halbwertszeiten  $\tau$  zwischen wenigen Sekunden und einigen Millionen Jahren liegen (Tabelle 1).

### I. Vorkommen

Der kernchemischen Darstellung des Technetiums gingen zahlreiche Bemühungen voraus, das Vorkommen des Lückenelements in der Natur nachzuweisen [8]. Aus historischen Gründen seien hier die Untersuchungen

[3] C. Perrier u. E. Segrè, J. chem. Physics 5, 712 (1937).

[4] C. Perrier u. E. Segrè, J. chem. Physics 7, 155 (1939).