

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 1 · SEITE 1–124

7. JANUAR 1966

Strukturbildung und molekulare Beweglichkeit im Wasser und in wässrigen Lösungen

VON PROF. DR. E. WICKE

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNSTER

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Erforschung der Struktur des Wassers und wässriger Lösungen hat in den letzten Jahren starke Antriebe erhalten, teils durch die Bemühungen zur Entsalzung von Meerwasser, teils durch die Entwicklung der Molekularbiologie. Die vorherrschende Auffassung, daß das Wasser neben Einzelmolekülen nur eine Art von Strukturelementen enthalte, nämlich fluktuierende Netzstrukturen mit über Wasserstoffbrücken tetraedrisch verknüpften H_2O -Molekülen (Zwei-Zustände-Modell), erweist sich bei der Deutung neuer Meßergebnisse und bei Berechnungen der thermodynamischen Eigenschaften des Wassers als unzulänglich. Nach kritischer Diskussion der Grundlagen dieser Modellvorstellung und des Begriffs „Wasserstoffbrücke“ wird zusätzlich eine zweite Art von Strukturelementen, ein dritter Zustand, vorgeschlagen: kleinere Molekellaggregate, die neben tetraedrischen vorwiegend nicht tetraedrische Wasserstoffbrücken enthalten und eine dichtere Packung als die Netzstrukturen zulassen. Diese Molekellaggregate – Dimere bis Hexamere – sind als die primären Zerfallsprodukte der Netzstrukturen anzusehen und ersetzen diese als Strukturelemente des Wassers mit steigender Temperatur und mit steigender Konzentration gelöster Stoffe mehr und mehr. Dieses „kombinierte“ Strukturmodell läßt die Eigenschaften des Wassers und die verschiedenartigen Einflüsse gelöster Stoffe ohne innere Widersprüche verstehen.

Einleitung

Für die Anomalien der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers werden schon seit langem zwischenmolekulare Strukturen verantwortlich gemacht; auch zum Verständnis für das Verhalten des Wassers als Lösungsmittel werden solche Strukturen herangezogen. Die wichtigsten Hinweise auf diese Strukturen boten bis vor einigen Jahren die radialen Verteilungsfunktionen der Molekelabstände, wie sie aus Röntgenstrahl-Beugungsaufnahmen von flüssigem Wasser erhalten werden können. In neuerer Zeit führten die Methoden der Mikrowellen- und vor allem der Kernresonanz-Spektroskopie zu tieferen Einblicken in die Wechselwirkungen zwischen benachbarten H_2O -Molekülen sowie zwischen gelösten Teilchen und H_2O -Molekülen. Aussagen über die Beweglichkeit der H_2O -Molekülen – insbesondere hinsichtlich Drehbewegungen (Umorientierung) – ermöglichen, den Begriff „Struk-

tur“ schärfer zu fassen und den Einfluß gelöster Teilchen auf die Nachbarschaftsordnung der H_2O -Molekülen empfindlicher nachzuweisen.

Im folgenden wird zunächst die Entwicklung der bisherigen Vorstellungen systematisch und kritisch besprochen. Es ergibt sich, daß man die Verknüpfung benachbarter H_2O -Molekülen, wie sie im Eis vorliegt – im folgenden als Verknüpfung über „tetraedrische“ Wasserstoffbrücken bezeichnet – offensichtlich zu einseitig auch für die Strukturbildung im flüssigen Zustand angenommen hat. Neben den vorwiegend über tetraedrische H-Brücken gebildeten größeren Struktureinheiten, den fluktuiierenden Netzwerken oder „Clustern“, wurden kleinere Molekellaggregate, an deren Zusammenhalt nicht tetraedrische, mehr dipolartige H-Brücken maßgeblich beteiligt sind, als eine zweite Art möglicher Struktureinheiten im Wasser anscheinend zu wenig beachtet.

I. Die molekulare Struktur des Wassers

1. Struktur der H_2O -Molekel und des Eises

Die geometrische Struktur und die elektrische Ladungsverteilung einer H_2O -Molekel sind schematisch in Abbildung 1 wiedergegeben. Bei einem freien Sauerstoffatom, mit der Elektronenkonfiguration $(2s)^2 (2p_z)^2 (2p_y) (2p_x)$ in der L-Schale, ist die Ladungsdichte des Elektronenpaares $(2s)^2$ kugelsymmetrisch um den Atomrumpf verteilt; die Ladungsdichten des Elektronenpaares $(2p_z)^2$ und der beiden Valenzelektronen $2p_y$ und $2p_x$ verteilen sich rotationssymmetrisch um die drei zueinander senkrechten Achsen x, y, z. Zwei durch $2p_y$ und $2p_x$ gebundene Wasserstoffatome tendieren infolge elektrostatischer Abstoßung dazu, den 90° -Winkel aufzuspreizen. Die Elektronenkonfiguration des Sauerstoffs vermag sich dieser Tendenz bis zu einem gewissen Grad anzupassen, indem sie von reinen p- und s-Zuständen auf gemischte Elektronenzustände übergeht (Hybridisierung). Steigende s-Anteile in den Zuständen der Valenzelektronen spreizen den Winkel (90°) zwischen den Achsen maximaler Ladungsdichte; bei einem gewissen Mischungsanteil wird für die H_2O -Molekel ein Potentialminimum (Maximum der Bindungsenergien) erreicht. Auf dieses Extremum stellt sich der Valenzwinkel ein. Die Hybridisierung von p- und s-Zuständen ändert allerdings auch die räumliche Ladungsverteilung der beiden Elektronenpaare des Sauerstoffs, die an der chemischen Bindung im H_2O nicht beteiligt sind. Sie treten an der den Protonen abgewendeten Seite des Sauerstoffs unsymmetrisch heraus, so daß die elektrische Ladungsverteilung in der H_2O -Molekel durch ein näherungsweise tetraedrisches Vier-Punkt-Modell wiedergegeben werden kann (siehe Abb. 1a).

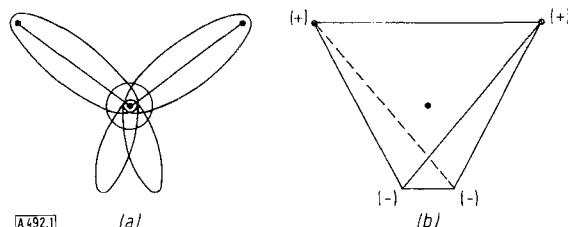


Abb. 1. Elektrische Ladungsverteilung in der H_2O -Molekel nach Bjerrum [1]. (a) Elektronenverteilung um das Kerngerüst; (b) Tetraedermodell der H_2O -Molekel.

Bei H_2O -Molekülen im Dampfzustand, also ohne Wechselwirkung mit Nachbarn, beträgt der Valenzwinkel $104,5^\circ$, der O–H-Abstand $0,96 \text{ \AA}$, das elektrische Dipolmoment $1,84 \text{ D}$. Daraus ergibt sich, daß bei isolierten H_2O -Molekülen jeder der vier Ladungsschwerpunkte (siehe Abb. 1b) nur $0,17$ Elektronenladungen trägt; die Protonen werden daher durch Elektronenladungswolken weitgehend eingehüllt und nach außen abgeschirmt. Wird der Valenzwinkel infolge äußerer Einflüsse über $104,5^\circ$ gespreizt, so bewirkt die steigende Hybridisierung, daß die vier Punktladungen, und damit Polarität und Dipolmoment der H_2O -Molekel, zunächst weiter zunehmen.

Im Gitterverband des Eises bildet jedes Proton über einen negativen Ladungsschwerpunkt einer benachbarten H_2O -Molekel eine Wasserstoffbrücke (vgl. Abb. 2a). Auf diese Weise entsteht die tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome im gewöhnlichen, hexagonalen Eis, die dem Silicium-Teilgitter im β -Tridymit entspricht (Abb. 2b). Die kleine Koordinationszahl 4 bedingt die Sperrigkeit der Eisstruktur mit ihren großen käfigartigen Hohlräumen. Der Abstand benachbarter, durch eine Wasserstoffbrücke verbundener Sauerstoffatome be-

[1] N. Bjerrum, Dan. Mat. Fys. Medd. 27, No. 1, S. 3 (1951); Chem. and Ind. 1952, 364.

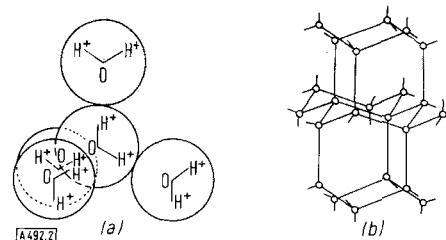


Abb. 2. Viererkoordination der H_2O -Moleküle mit tetraedrischen Wasserstoffbrücken (a) und Anordnung der Sauerstoffatome in der Eisstruktur (b) nach Samoilow [2].

trägt $2,76 \text{ \AA}$; der O–H-Abstand ist mit etwa $0,99 \text{ \AA}$ etwas größer als bei isolierten H_2O -Molekülen in der Gasphase. Für den H–O–H-Valenzwinkel in der Eisstruktur gibt es zwei Grenzfälle: (a) die H-Atome liegen auf den Kernverbindungslinien der Sauerstoffatome, d. h. der Valenzwinkel ist von $104,5^\circ$ bei isolierten H_2O -Molekülen auf den Tetraederwinkel $109,5^\circ$ geweitet; (b) der H–O–H-Valenzwinkel beträgt auch in der Eisstruktur $104,5^\circ$, die H-Atome liegen seitlich der O...O-Verbindungslinien, d.h. die Wasserstoffbrückenbindungen sind geknickt („gekrümmt“). Neutronenbeugungsmessungen an festem D_2O lassen keine Entscheidung zu, sie sind mit beiden Grenzfällen verträglich [3]. Möglicherweise ist daher der H–O–H-Valenzwinkel im Eis etwas kleiner als der Tetraederwinkel und liegt zwischen den beiden Grenzfällen, d.h. die Wasserstoff-Brückenbindungen in der Eisstruktur sind eventuell schwach „gekrümmt“. Die Aufweitung des Valenzwinkels über $104,5^\circ$ läßt jedenfalls in der Eisstruktur eine stärkere Polarität der H_2O -Moleküle erwarten als im isolierten Zustand. Aus der hohen Dielektrizitätskonstante des Eises (92 beim Schmelzpunkt) kann für die vierfach koordinierten H_2O -Moleküle in der Eisstruktur ein Dipolmoment von $2,5 \text{ D}$ – gegenüber $1,84 \text{ D}$ im Dampf – abgeschätzt werden [4]. Diese Zusammenhänge sowie die Dehnung des O–H-Abstandes im Vergleich zu H_2O -Molekülen im Dampfzustand legen den Schluß nahe, daß die Protonen der H_2O -Moleküle im Eis bei der Bildung der Wasserstoffbrücken aus der Abschirmung durch die Elektronenladungswolken merklich herausgezogen werden. Die H_2O -Moleküle in der Eisstruktur verfügen dementsprechend – modellmäßig – über stärkere Punktladungen in den Tetraeder-Ecken als „einzelne“, d.h. nicht an H-Brücken beteiligte H_2O -Moleküle.

Die bekannten Merkwürdigkeiten des Wassers, nämlich das Dichtemaximum bei 4°C , die im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten zu hohen Werte der Verdampfungsenthalpie, der Oberflächenspannung, der spezifischen Wärme und andere Anomalien [5], haben schon früh zu der Vermutung geführt, daß sperrige Strukturen mit Wasserstoff-Brückenbindungen auch im flüssigen Zustand existieren sollten. Bereits Röntgen und Tammann

[2] O. J. Samoilow: Die Struktur wässriger Elektrolytlösungen und die Hydratation von Ionen. Teubner, Leipzig 1961.

[3] S. W. Peterson u. H. A. Levy, Physic. Rev. 92, 1082 (1953); Acta crystallogr. 10, 70 (1957); R. Chidambaran, ibid. 14, 467 (1961).

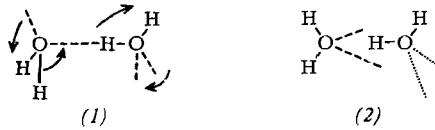
[4] J. B. Hasted et al., J. chem. Physics 20, 1452 (1952); vgl. auch M. Weissmann u. N. V. Cohan, ibid. 43, 119 (1965).

[5] Z. B. der Zähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Schallabsorption.

sprachen von „eisartigen Molekülen“, die als Strukturreste des Eises noch oberhalb des Schmelzpunktes im Wasser enthalten seien. Mit steigender Temperatur dissoziieren diese „eisartigen Strukturen“ zu kleineren Aggregaten und zu Einermolekülen; der hiermit verbundene Anstieg der Koordinationszahl bedingt eine Volumenkontraktion. Diese Tendenz zu größerer Packungsdichte vermag zusammen mit der entgegengesetzten Tendenz zur thermischen Ausdehnung das Dichtemaximum bei 4 °C zu erklären. Mit zunehmendem thermischen Zerfall der eisartigen Strukturanteile nähert sich das Wasser in seinem Verhalten den normalen Flüssigkeiten an. Ähnliche „normalisierende“ Wirkungen haben hohe Drucke (10³ bis 10⁴ atm) sowie steigende Elektrolytkonzentrationen.

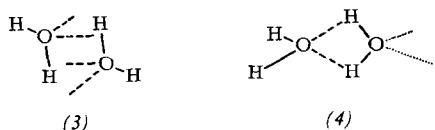
2. Typen von Wasserstoff-Brückenbindungen

Wenn im folgenden vom Aufbrechen von Strukturen und Wasserstoffbrücken die Rede ist, so wird darunter weniger zu verstehen sein, daß sich die Bindungspartner in Richtung ihrer Kernverbindungslinie voneinander entfernen und so eine Wasserstoffbrücke gedehnt und schließlich auseinandergerissen wird; im Hinblick auf die hohe Packungsdichte im flüssigen Zustand haben wir uns vielmehr vorzustellen, daß sich H₂O-Moleküle aus der gegenseitigen Orientierung herausdrehen, innerhalb der ihr Wechselwirkungspotential ein relatives Minimum durchläuft (siehe (1)). Dabei wird der Schwerpunktsabstand benachbarter Moleküle in der Regel größer.



Eine Wasserstoffbrücke gilt dementsprechend dann als aufgebrochen oder dissoziiert, wenn die beiden H₂O-Moleküle sich unter einem Winkel orientiert haben, innerhalb dessen ihr Wechselwirkungspotential ein (relatives) Maximum durchläuft. Von allen Wasserstoffbrücken zu ihren Nachbarn kann sich eine H₂O-Molekel in der Regel nur dadurch lösen, daß sie zu praktisch freier Rotation übergeht.

Die Orientierungen zweier benachbarter H₂O-Moleküle zueinander, bei denen jeweils ein Potentialminimum auftritt, sind keinesfalls immer vom Typ (1), der durch die Struktur des normalen hexagonalen Eises nahegelegt wird; vielmehr kommen auch andere Orientierungen mit Potentialminimum vor, z. B. eine offene oder Kettenstruktur (2), ein ebener Ring (3) oder eine Doppelgabel-Struktur (4). Bei diesen Orientierungen werden,



im Gegensatz zu Fall (1), jeweils beide negativen Ladungsschwerpunkte einer H₂O-Molekel für die Bindung einer Nachbarmolekel beansprucht. Die maximal mög-

liche Zahl von H-Brücken ist dadurch zwar geringer, doch läßt sich bei kleineren Aggregaten mit z. B. Ketten- oder Ringstruktur eine größere Packungsdichte erzielen als im normalen Eis und in tetraedrischen „Clustern“. Als mögliche Strukturen für H₂O-Doppelmoleküle sind diese Fälle wiederholt diskutiert worden^[5]; Typ (4) ist allerdings sterisch ungünstig.

Zur Unterscheidung und Kennzeichnung seien im folgenden Wasserstoffbrücken vom Typ (1) als „tetraedrisch“ bezeichnet, die Typen (2), (3) und (4) als „nicht tetraedrisch“. Bei den Typen (2) und (3) wird die Polarität der H₂O-Moleküle nicht durch Aufweitung des H-O-H-Valenzwinkels erhöht. Überdies werden bei den Typen (2) und (3) die Brücken-Protonen von den einsamen Elektronenpaaren des Bindungspartners stärker umhüllt als im Fall der tetraedrischen Wasserstoffbrücken des Typs (1). Nicht tetraedrisch gebundene H₂O-Moleküle stehen daher hinsichtlich ihrer Polarität, vor allem hinsichtlich der elektrostatischen Abschirmung ihrer Protonen, zwischen den tetraedrisch gebundenen H₂O-Molekülen und den nicht an Wasserstoffbrücken beteiligten H₂O-Einzelmolekülen. Die charakteristischen Unterschiede dieser drei Sorten von H₂O-Molekülen und der beiden skizzierten Typen von Wasserstoffbrücken ermöglichen, experimentelle Befunde zu deuten, die anderweitig nur schwer verstanden werden können.

Das weiträumige Gitter des gewöhnlichen Eises (Eis I), charakterisiert durch gestreckte oder allenfalls schwach gewinkelte tetraedrische Bindungen, wandelt sich schon bei mäßigen Drucken in Modifikationen mit dichterer Packung um. Bereits bei 2050 atm und -22 °C steht es im Gleichgewicht mit dem wesentlich dichteren, tetragonal kristallisierenden Eis III, bei 2100 atm und -34,5 °C mit dem wiederum dichteren kubischen Eis II. Insgesamt kennt man sechs bei höheren Drucken stabile dichtere Modifikationen^[6]. Bei Eis VII, der sogenannten Hochtemperaturmodifikation, konnte kürzlich die Schmelzdruckkurve bis zu 442 °C (200000 atm) gemessen werden^[7].

Die Vielfalt der Festkörperzustände des H₂O deutet darauf hin, daß die lockere Struktur mit gestreckten tetraedrischen Wasserstoffbrücken auch im Eis unter hohen Drucken instabil wird und dann andere Bindungsarten der H₂O-Moleküle wirksam werden, welche zu höheren Koordinationszahlen sowie eventuell zu kürzeren O...O-Abständen führen und damit größere Packungsdichten ermöglichen. Tatsächlich hat man bei einer Reihe von Kristallen, die OH-Gruppen enthalten, Wasserstoffbrücken mit bemerkenswert kleinen O...O-Abständen bis herunter zu 2,5 Å festgestellt^[5,6]. Auch einige Fälle deutlich „gekrümpter“ Wasserstoffbrücken sind bekannt, bei denen die O-H...O-Kernverbindungsline beim Wasserstoffatom um etwa 15° geknickt ist^[5]. Ein hoher äußerer Druck vermag daher schon durch Knickung und eventuell Stauchung

[5] G. C. Pimentel u. A. L. McClellan: The Hydrogen Bond. Freeman, New York 1960, S. 100, 226, 255.

[6] R. Brill, Angew. Chem. 74, 895, (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 563 (1962).

[7] C. W. F. T. Pistorius et al., J. chem. Physics 38, 600 (1963).

der Wasserstoffbrücken des gewöhnlichen Eises eine größere Packungsdichte zu erzeugen. Darauf weist z. B. eine Röntgen-Strukturanalyse von Eis III hin; sie ergab deformierte Sauerstoff-Tetraeder als Bauelemente^[6,8]. Möglicherweise treten bei den höheren Modifikationen des Eises auch andere Bindungsarten auf, z. B. die oben skizzierten nicht tetraedrischen Wasserstoffbrücken^[*]. Die im flüssigen Wasser vorhandenen strukturierten Bereiche, die „eisartigen Moleküle“, brauchen natürlich keineswegs eine Anordnung aufzuweisen, die dem Gitter des gewöhnlichen Eises analog ist; hierauf wies kürzlich auch *Frank*^[9] hin. Anordnungen wie in Eis III oder Käfigstrukturen nach Art der Gashydrate (Abb. 8) sind ebenfalls vorgeschlagen worden (siehe unten); sie lassen sich nicht ausschließen, so lange sie mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des flüssigen Wassers in Einklang zu bringen sind.

3. Modellvorstellungen über die Struktur des Wassers

Die Konzeption der „eisartigen Moleküle“ wurde erstmals 1946 von *Eucken* quantitativ gefaßt^[10]. Er stellte sich das Wasser als eine Mischung verschiedener stöchiometrisch definierter Assoziate vor und setzte sich zum Ziel, das thermische und kalorische Verhalten des Wassers in breiten Zustandsbereichen mit möglichst einfachen Annahmen über diese Assoziate quantitativ wiederzugeben. Zum Vergleich von Rechnung und Experiment wählte er Parameter, welche durch die Assoziation besonders stark beeinflußt werden, nämlich die



Abb. 3. Modell einer „eisartigen“ Achtermolekel mit tridymitartigem Hohlraum nach *Eucken* [10]

Dichte (im Bereich von -20 bis etwa $+100$ °C, bei 1 bis 12000 atm) und die spezifische Wärme (von 0 bis 200 °C, unter Normaldruck). Für die „eisartigen Moleküle“ im Sinn *Röntgens* und *Tammanns* nahm er die kleinste mögliche Gruppierung, nämlich Achterassoziate an, deren Struktur gemäß Abb. 3 einen Hohlraum wie in der Tridymitstruktur des Eises (Abb. 2) enthält. Diesen Achtermolekülen schrieb *Eucken* einen um 10 % größeren Volumenbedarf zu als im Mittel den übrigen Bestand-

[8] *W. B. Kamb u. S. K. Datta*, *Nature (London)* 187, 140 (1960).

[9] *H. S. Frank*: Desalination Research Conference. Publication No. 942 Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Conference (1962), S. 141.

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Die Röntgenstrukturanalyse von Eis VI ergab kürzlich Ketten aus verzerrten Sauerstoff-Tetraedern mit zum Teil stark geknickten H-Brücken (*B. Kamb*, *Science* 150, 205 (1965)). Dabei sind zwei Strukturen mit um 90° versetzten Ketten ineinander geschachtelt („self-clathrate-structure“), ohne durch H-Brücken verknüpft zu sein. Der geringe Abstand übernächster Nachbarn (3,5 Å) führt zu hoher Packungsdichte (1,33 g/cm³).

[10] *A. Eucken*, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., IIa math.-physik.-chem. Abt.* 1946, 38; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 52, 255 (1948); 53, 102 (1949).

teilen des Wassers. Die Dissoziation der Achterassoziate mit steigender Temperatur und mit steigendem äußeren Druck machte er für die Anomalien in der thermischen Zustandsgleichung des Wassers verantwortlich.

Um die spezifischen Wärmen des Wassers richtig wiedergeben zu können, müssen thermische Strukturumwandlungen über breite Temperaturbereiche angenommen werden. Nach *Eucken* sollen die Achterassoziate über zwei Zwischenstufen, nämlich Vierer- und Zweiermoleküle, dissoziieren. Die Existenz weiterer Assoziate, wie z. B. Dreiermoleküle usw., schloß er keineswegs aus, ließ sie jedoch für ein möglichst einfaches Modell bei den Rechnungen unberücksichtigt; die Assoziation von mehr als acht Molekülen hielt er für unwahrscheinlich. Der Vorstellung von solchen individuellen Assoziatmolekülen liegt bei *Eucken* die Annahme zugrunde, daß die Tendenz der H₂O-Moleküle, im flüssigen Wasser Wasserstoffbrücken und Strukturen zu bilden, in gewissem Grade absättigbar sei. Eine Unterscheidung verschiedener H-Brücken-Typen tritt in seinen Überlegungen allerdings nicht auf.

Für diese Modellvorstellung waren außer dem erwähnten zusätzlichen Volumenbedarf der Achtermoleküle noch sechs Größen empirisch zu wählen: die relativen Anteile der drei Assoziate im Wasser bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 0 °C, und ihre Dissoziationsenthalpien. Diese sieben Zahlenwerte reichen aus, um die Mengenanteile der Molekülarten im Wasser – in der Näherung der thermodynamisch idealen Mischung – abhängig von Temperatur und Druck zu berechnen.

In Abbildung 5 ist die von *Eucken* ermittelte Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Assoziate zwischen 0 und 100 °C bei Normaldruck dargestellt. Von den Zweierassoziaten bleiben merkliche Anteile bis zu verhältnismäßig hohen Temperaturen erhalten; die Anomalien des Wassers beim kritischen Punkt können darauf zurückgeführt werden.

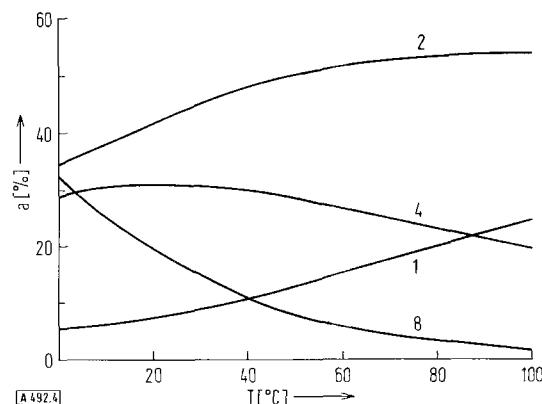


Abb. 4. Relative Mengenanteile a [%] der Achter-(8), Vierer-(4), Zweier-(2) und Einermoleküle (1) des Wassers als Funktion der Temperatur nach *Eucken* [10].

In England und in den Vereinigten Staaten hat die Entwicklung einen ganz anderen Weg genommen. Ausgangspunkt war die Deutung, welche *Bernal* und *Fowler* 1933 den ersten zuverlässigen Röntgen-Beugungsaufnahmen flüssigen Wassers gaben^[11].

In Abbildung 5 ist als Ergebnis einer neueren Messung die radiale Verteilungsfunktion des flüssigen Wassers

[11] *J. D. Bernal u. R. H. Fowler*, *J. chem. Physics* 1, 515 (1933).

wiedergegeben, d.h. die Häufigkeitsverteilung der Abstände zwischen einer beliebigen Zentralmolekeln und den sie umgebenden H_2O -Molekeln, gemittelt über alle Raumrichtungen relativ zur Zentralmolekeln. Das Häufigkeitsmaximum des kleinsten mittleren Abstandes benachbarter Molekeln kommt bemerkenswert scharf heraus; es entspricht mit 2,88 Å einer Wasserstoff-Brückenbindung der Eisstruktur, aber ein wenig gedehnt. Ein zweites Häufigkeitsmaximum bei 4,90 Å kann mit dem Abstand der übernächsten Nachbarn im Gitter des Eises in Zusammenhang gebracht werden.

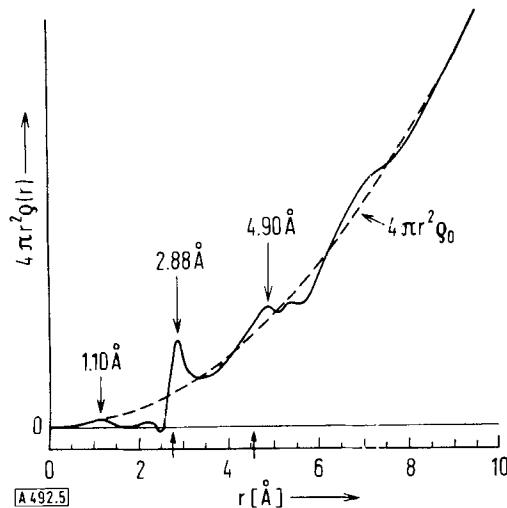


Abb. 5. Radiale Verteilungsfunktion der H_2O -Molekeln in flüssigem Wasser aus der Röntgenstrahlbeugung bei 25 °C nach *Danford* und *Levy* [12]. Die Pfeile an der Abszisse geben mit 2,75 und 4,50 Å die Abstände der nächsten und übernächsten Nachbarn in der Eisstruktur an. Das Maximum in der Meßkurve bei 1,10 Å wird von den Autoren auf den O–H-Abstand in den H_2O -Molekeln zurückgeführt. (ρ ≡ Molekeldichte im Abstand r vom Zentrum [\AA^{-3}], ρ_0 ≡ mittlere Molekeldichte des Wassers [\AA^{-3}]).

Aus diesen und anderen Analogien zwischen den radia- len Verteilungsfunktionen des flüssigen Wassers und tridymitähnlichen sowie quarzhähnlichen Gitterstruktu- ren schlossen *Bernal* und *Fowler*, daß auch im flüssigen Wasser noch eine weitgehend regelmäßige Anordnung der H_2O -Molekeln in Viererkordination vorliegen müsse. Überlegungen zur Deutung der hohen und sehr ähnlichen Werte der statischen Dielektrizitätskonstanten im Eis und Wasser (92 und 88,5 bei 0 °C nach neueren Messungen) stützten die Vorstellung, daß das Wasser eine „verwackelte“ Gitterstruktur aufweise. Im einzelnen sollen nach *Bernal* und *Fowler* im unterkühlten Wasser eine eis-tridymitartige Struktur vorherrschen und bei normalen Temperaturen bis zu etwa 200 °C eine dichter gepackte quarzartige Struktur (bei dieser müßten allerdings die O–H...O-Brücken stark geknickt sein, vgl. [13a, 13b]). Das Dichtemaximum des Wassers bei 4 °C wird auf den Übergang in diese quarzhähnliche Struktur zurückgeführt. Erst oberhalb 200 °C sollen dichteste Kugelpackungen wie in normalen Flüssigkeiten vorherrschen.

[12] M. D. Danford u. H. A. Levy, J. Amer. chem. Soc. 84, 3965 (1962).

[13a] L. Pauling in L. Hadzi: Hydrogen Bonding. Pergamon Press, London 1959, S. 1.

[13b] L. Pauling: Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, S. 464.

Mit diesem Modell des flüssigen Wassers als eines tetraedrisch koordinierten räumlichen Netzwerkes gaben *Bernal* und *Fowler* die Grundlage für die vorherrschende Auffassung, daß als strukturerzeugende Wechselwirkung zwischen benachbarten H_2O -Molekeln im Wasser nur tetraedrisch orientierte Wasserstoffbrücken in Frage kämen. Mit der Vorstellung, daß es zur Deutung des anomalen Verhaltes des Wassers genüge, nur eine Sorte von Molekeln, d.h. das mittlere Verhalten aller Molekeln im flüssigen Wasser ins Auge zu fassen, schufen sie die Konzeption der Theorien, die *Frank* kürzlich als „uniformistisch“ bezeichnete^[13] (um damit den Unterschied zu den Theorien hervorzuheben, welche gerade in der Mischung verschiedener Struktureinheiten ein wesentliches Charakteristikum der Wasserstruktur sehen).

Bald stellte sich allerdings heraus, daß die Aussagemöglichkeiten der radialen Verteilungsfunktion – insbesondere angesichts der Mittelung über alle Raumrichtungen – für detaillierte Angaben über die gitterähnliche Anordnung der H_2O -Molekeln im Wasser erheblich überschätzt worden waren. Dies wiesen 1938 *Morgan* und *Warren* bei der Diskussion ihrer neuen Röntgen-Beugungsmessungen an flüssigem Wasser nach^[14]. Sie machten ferner auf einen bisher nicht beachteten Bereich nahezu kontinuierlich verteilter Molekabstände aufmerksam (zwischen etwa 3 und 4 Å in Abb. 5), der sich in der Gitterstruktur des normalen Eises nicht findet. Daraus schlossen sie, daß die tetraedrische Verknüpfung der H_2O -Molekeln im Wasser nur teilweise realisiert werden kann. Bereits beim Schmelzen soll hiernach die tetraedrische Struktur des Eises zu einem erheblichen Teil zusammenbrechen; die Volumenschrumpfung beim Schmelzen wird auf die Auffüllung der Hohlräume mit aus der Struktur herausgebrochenen H_2O -Molekeln zurückgeführt.

Unter anderem war es diese Kritik an der Vorstellung von *Bernal* und *Fowler*, die *Eucken* bewog, ein Strukturmodell des Wassers mit nur zwei bis drei von einer H_2O -Molekeln ausgehenden Wasserstoffbrücken und mit kleinen Molekellaggregaten zu entwerfen, das den Ergebnissen der Röntgen-Beugungsmessungen von *Morgan* und *Warren* nicht widerspricht.

Bei den später in England und in den USA entwickelten Strukturmodellen wurde dagegen die Vorstellung von *Bernal* und *Fowler*, daß im Wasser ein räumliches Netzwerk mit tetraedrischen Verknüpfungsstellen vorliegt, grundsätzlich beibehalten. Durch Zusatzannahmen und Korrekturen versuchte man diese Vorstellung den Ergebnissen von *Morgan* und *Warren* für die radiale Verteilungsfunktion anzupassen.

Mit einer rein elektrostatischen Theorie der Bildung von (tetraedrischen) Wasserstoffbrücken kamen *Lennard-Jones* und *Pople* 1951 zu dem Schluß, daß die Winkelorientierung zweier durch eine H-Brücke verknüpfter H_2O -Molekeln verhältnismäßig flexibel sein sollte (kleine Torsionskraftkonstanten für den Übergang gestreckter in gekrümmte O–H...O-Verknüpfungen; vgl. (1)). Diese Flexibilität zogen die Autoren für die erwähnte Anpassung heran und entwickelten hiermit ein uniformisti-

[14] J. Morgan u. B. E. Warren, J. chem. Physics 6, 666 (1938).

sches Strukturmodell^[15]. Bereits im Eis sollen sich hier-nach die H-Brücken mit steigender Temperatur krümmen, bis schließlich die gittermäßige Fernordnung zusammen-bricht, d.h. der Schmelzpunkt erreicht ist. Im Wasser sollen sich die vier Wasserstoffbrücken jeder H₂O-Molekeln unabhängig abwinkeln oder verbiegen können. Die Unabhängigkeit der flexiblen Orientierung der H-Brücken macht nach dieser Theorie den eigentlichen Unter-schied zwischen Eis und Wasser aus. Und hiermit läßt sich verstehen, daß im flüssigen Wasser die Hohlräume der Eisstruktur mit H₂O-Molekeln gefüllt werden können, ohne daß ein nennenswerter Anteil der Wasser-stoffbrücken gespalten zu werden braucht. Infolge des Wechselspiels zwischen der Temperaturbewegung und der den Verbiegungen entgegenwirkenden Torsions-spannung werden die Mittelwerte der Abwinkelung der H-Brücken mit steigender Temperatur größer. Durch Wahl geeigneter Torsionskraftkonstanten und mittlerer Zahlen nächster, übernächster und dritt næchster Nach-barn (N₁ = 4, N₂ = 11, N₃ = 22) konnte Pople die radia- len Verteilungsfunktionen von Morgan und Warren gut wiedergeben, auch die Tendenz zur Verwischung der Häufigkeitsmaxima mit steigender Temperatur. Aller-dings ergaben sich für die Mittelwerte der Abknick-winkel recht hohe Beträge, von 26° bei 0°C auf 30° bei 100°C steigend. Die Berechnung der Dielektrizitätskonstante des Wassers mit diesem Modell lieferte nach der Methode von Kirkwood^[16] zwischen 0 und 83°C die richtige Temperaturabhängigkeit, aber die Absolut-werte waren um etwa 20% zu klein.

Die Mischungsmodelle des Wassers lassen sich, ab-gesehen vom Modell der Assoziatmolekeln nach Eucken, in Netzwerk- oder Cluster-Modelle einerseits und Zellen- oder Käfig-Modelle andererseits unterteilen. Bei den ersten stellt man sich flüssiges Wasser als Mi-schung von „Clustern“ vierfach verknüpfter H₂O-Molekeln und Einzelmolekeln vor, die, wie in Abb. 6 skizziert, Verwerfungszenen zwischen den Clustern füllen.

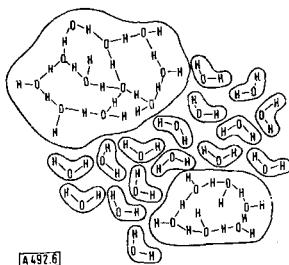


Abb. 6. Strukturmodell des Wassers als Mischung von Clustern und Einzelmolekülen. Die H₂O-Moleküle in den Clustern sind mit tetraedri- schen Wasserstoffbrücken in Viererkoordination verknüpft zu denken. Nach Némethy und Scheraga^[17].

Die Cluster selbst befinden sich in stetigem Aufbau und Zerfall; in schnellem Wechsel ($\approx 10^{-11}$ sec) können sie Einzelmoleküle anlagern und abspalten. Allerdings treten in diesem Modell nicht nur zwei Sorten von H₂O-Molekeln – einzelne und vierfach gebundene – auf, sondern insgesamt fünf Sorten, da an den Grenzflächen der

[15] J. Lennard-Jones u. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London) A 205, 155 (1951); J. A. Pople, ibid. 205, 163 (1951).

[16] G. Oster u. J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 11, 175 (1943).

[17] G. Némethy u. H. A. Scheraga, J. chem. Physics 36, 3382, 3401 (1962).

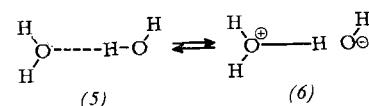
Cluster auch einfach, zweifach und dreifach gebundene H₂O-Moleküle vorkommen, wenn auch nur jeweils in kurzlebigen Zwischenzuständen.

Als erste haben Hasted und Mitarbeiter im Zusammen-hang mit Messungen der dielektrischen Relaxation ein solches Modell von der Struktur des flüssigen Wassers entworfen^[5]. Auf Grund dieses Modells vermochten sie das Auftreten eines einzigen, einheitlichen und bemerkenswert schnellen Relaxationsprozesses beim Wasser zu erklären ($\tau_{\text{fl}} \approx 10^{-11}$ sec gegenüber $\tau_{\text{fest}} \approx 10^{-5}$ sec beim Schmelzpunkt). Unter der Annahme, daß beim Schmelzen nur 9% der H-Brücken des Eises „brechen“, und unter – sehr grober – Abschätzung des weiteren Abbaus mit steigender Temperatur konnte die Dielek-trizitätskonstante des Wassers nach der Methode von Kirkwood befriedigend wiedergegeben werden. Dabei wurden die Einzelmoleküle in den Verwerfungszenen als praktisch frei rotierend angesehen.

Zehn Jahre später versuchten Némethy und Scheraga den Abbau der Cluster mit steigender Temperatur durch thermodynamisch-statistische Rechnungen genauer zu erfassen, wobei sie, ähnlich wie Eucken, thermodynamische Meßdaten des Wassers (anstatt der Dielektrizitätskonstanten) zum Vergleich heranzogen^[17]. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß beim Schmelzen nicht nur ca. ein Zehntel, sondern etwa die Hälfte der H-Brücken des Eises aufgebrochen wird. Für die Bereiche mit tetraedri- scher Nahordnung, wie sie in Abbildung 6 dargestellt sind, fanden sie im Mittel 90 H₂O-Moleküle je Cluster bei 0°C, abnehmend auf etwa 25 Einheiten bei 70°C. Bei weniger als 25 H₂O-Moleküle je Cluster ist dieses Modell physikalisch nicht mehr sinnvoll.

Zur Entwicklung der Konzeption der „fluktuierenden Cluster“ hat die Auffassung wesentlich beigetragen, daß bei den (tetraedrischen) Wasserstoffbrücken neben den elektrostatischen auch covalente Bindungsanteile berücksichtigt werden müssen. Diese Anteile lassen sich näherungsweise durch die Beiträge darstellen, mit welchen mesomere Grenzstrukturen (6) an der Brücken-bindung beteiligt sind. Die Theorie ergibt für diese Grenzstrukturen bei Wasserstoffbrücken der normalen Länge von 2,8 Å Anteile von einigen Prozenten^[5]. Sie bewirken, daß die Wasserstoffbrücken die tetraedrische Orientierung im Netzwerk der Cluster starrer einhalten als Lennard-Jones und Pople annahmen.

Auf einen besonderen Effekt der covalenten Bindungs-anteile machte Frank aufmerksam^[18, 19]: Die mit der



Grenzstruktur (6) verbundene Ladungstrennung ver-stärkt die Tendenz beider H₂O-Moleküle, mit weiteren Nachbarn Wasserstoffbrücken zu bilden; solche weite-ren Brückenbindungen erhöhen dann durch eine Art Rückkopplung die Energie der ursprünglichen Wasser-stoffbrücke. Diese Möglichkeit zu kooperativem Ver-halten bei Auf- und Abbau von Brückenstrukturen wird

[18] H. S. Frank u. W. Y. Wen, Discuss. Faraday Soc. 24, 133 (1957).

[19] H. S. Frank, Proc. Roy. Soc. (London) A 247, 481 (1958).

als kennzeichnend für tetraedrische Wasserstoffbrücken und fluktuierende Cluster angesehen. Im Hinblick darauf betonen Némethy und Scheraga^[17], daß die in Abb. 6 skizzierten H_2O -Einzmolekeln, obwohl sie außer von der Waalsschen auch starke Dipolwechselwirkungen aufeinander ausüben, doch „monomeres, unbundenes Wasser“ darstellen; kleinere Aggregate wie Dimere seien unwahrscheinlich und werden von den Autoren in den Berechnungen auch nicht berücksichtigt. – Im Gegensatz zum kooperativen Verhalten werden die nicht tetraedrischen H-Brücken in gewissem Ausmaß absättigbar sein und daher bevorzugt zur Bildung kleinerer Molekellaggregate führen.

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich der beiden besprochenen Cluster-Modelle mit dem Modell der Assoziatmolekeln nach Eucken interessant: In Abbildung 7 sind die Temperaturabhängigkeit der mittleren Wasserstoffbrücken-Zahlen je H_2O -Molekeln verglichen. Für die Cluster-Modelle geben die Ordinatenwerte, durch 2 dividiert, gleichzeitig den „Vernetzungsgrad“ der tetraedrischen Strukturen an. Zwischen dem Cluster-Modell nach Némethy und Scheraga und dem Molekellmodell nach Eucken sind die Unterschiede in den mittleren H-Brückenzahlen, Absolutwerte und Temperaturabhängigkeit, bemerkenswert gering, wesentlich geringer

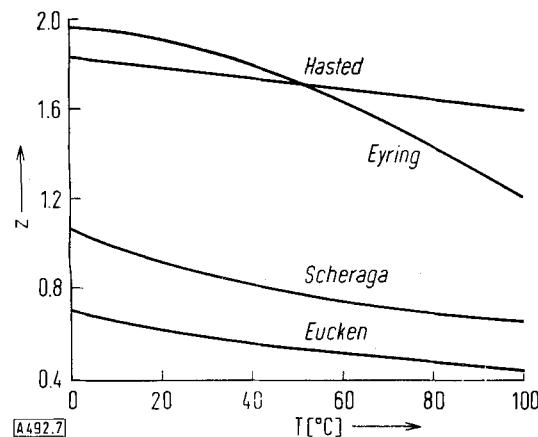


Abb. 7. Mittlere Wasserstoffbrücken-Zahl (z) je H_2O -Molekeln bei verschiedenen Strukturmodellen des Wassers als Funktion der Temperatur.

als die Unterschiede zwischen den beiden Cluster-Modellen. Dieses angesichts der grundsätzlich verschiedenen Konzeption der Modelle zunächst überraschende Ergebnis findet seine Parallele in dem Befund, daß das Cluster-Modell nach Némethy und Scheraga, als einziges neben dem Modell nach Eucken, einigermaßen zutreffende Werte für die Molwärme des Wassers liefert, wenn sie auch mit steigender Temperatur etwas zu stark abfallen (von 21,5 auf 13,7 cal/mol·grad von 0 bis 70 °C, gegenüber Meßwerten von 18,1 bis 16,9 cal/mol·grad). Bei der zweiten Art von Mischungsmodellen für die Struktur des flüssigen Wassers, den Zellen- oder Käfig-Modellen, treten nur zwei Sorten von Molekülen als Mischungskomponenten auf. Die eine Komponente hat man sich, im Anschluß an Bernal und Fowler, als sperriges Gerüst aus tetraedrisch koordinierten H_2O -Molekülen vorzustellen. Dieses Gerüst beherbergt in Hohlräumen die andere Gemischskomponente, nämlich Einzmoleküle, die dort – über keine Wasserstoffbrücke

gebunden – praktisch frei rotieren. Die Strukturparameter des Gerüstes sowie der Füllungsgrad der Hohlräume können bei diesen Modellen der Dichte und Dielektrizitätskonstante usw. des Wassers angepaßt werden. – Als erster konzipierte Samoilow bereits 1946 ein in diese Gruppe einzuordnendes Modell des flüssigen Wassers aus eisartigen Gitterstrukturen mit monomeren H_2O -Molekülen auf Zwischengitterplätzen^[2], S. 44].

1957 schlug Pauling ein Käfig-Modell für die Struktur des Wassers vor^[13a, 13b]. Dabei wählte er als Struktureinheiten zwei von den Gashydraten her bekannte H_2O -Polyeder, die in Abbildung 8 angegeben sind: Pentagondodekaeder aus je 20 H_2O -Molekülen mit einem Hohlraum von 5,2 Å Durchmesser und „Vierzehnflächner“

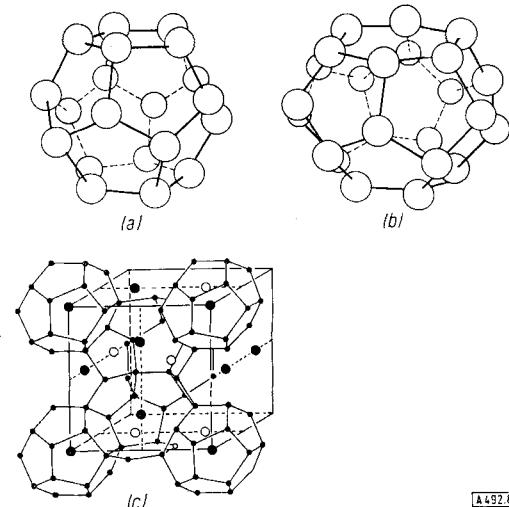


Abb. 8. Struktur der festen Gashydrate am Beispiel des Methanhydrats $(\text{CH}_4)_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$. Pentagondodekaeder (a) und 14-Flächner (b) aus tetraedrisch verknüpften H_2O -Molekülen enthalten jeweils eine CH_4 -Molekel. (c) gibt die Anordnung der Polyeder in der Gesamtstruktur des Gashydrats wieder, veranschaulicht an der vorderen Hälfte der würfelförmigen Elementarzelle. Nach v. Stackelberg und Müller [40].

mit 24 H_2O -Molekülen mit einem Hohlraum von 5,9 Å Durchmesser. Diese Polyeder können nach Pauling verschieden kombiniert die Gerüststruktur des flüssigen Wassers bilden.

Bei einer Kombination nach Art des in Abb. 8 dargestellten Methanhydrats – 46 H_2O -Molekülen im Gerüst der kubischen Elementarzelle, 8 H_2O -Molekülen in den Hohlräumen – ergibt sich z.B. bereits nahezu die Dichte des Wassers ($0,98 \text{ g/cm}^3$). Die Wahl der Gashydrat-Polyeder als Modell für die „Käfige“ begründet Pauling mit der besonderen Stabilität dieser Struktureinheiten: Ein Pentagondodekaeder mit einer freien H_2O -Molekel im Hohlraum enthält bei 21 H_2O -Molekülen 30 (tetraedrische) Wasserstoffbrücken, das sind 71,5 % der maximal möglichen; aus der Struktur des Eises kann dagegen kein Komplex von 21 H_2O -Molekülen herausgeschnitten werden, der auch nur 60 % der maximal möglichen 42 Wasserstoffbrücken enthält. Die Käfigstruktur erfordert verhältnismäßig hohe Vernetzungsgrade; Pauling setzt, dem oben erwähnten Beispiel des Methanhydrats entsprechend, einen Vernetzungsgrad von 85 % bei 0 °C an. Abschätzungen über den Temperaturgang des Vernetzungsgrades und Vergleiche mit thermodynamischen Eigenschaften des Wassers wurden von Pauling

nicht veröffentlicht. Später berichteten *Frank* und *Quist* über von ihnen durchgeführte Rechnungen dieser Art^[21]; wir kommen im nächsten Abschnitt darauf zurück.

Das jüngste Modell zur Struktur des flüssigen Wassers ist das Käfigmodell nach *Marchi* und *Eyring*^[20]. Hier nach sollen sich die H_2O -Moleküle beim Schmelzprozeß aus der Struktur des gewöhnlichen Eises in eine um etwa 20% dichtere, aber ebenfalls tetraedrisch koordinierte Struktur umlagern, die etwa nach Art des tetragonalen Eises III^[8] oder ähnlich den von *Pauling* oder *Danford* und *Levy*^[12] vorgeschlagenen Käfigstrukturen gebaut ist. Gleichzeitig sollen beim Schmelzprozeß „Löcher“ in der Flüssigkeitsstruktur entstehen – wie sie für die Eyringsche Theorie der Flüssigkeiten charakteristisch sind –, die das Volumen um 10% vergrößern, so daß sich als Differenz die 10-proz. Volumenkontraktion ergibt. Die Hohlräume der Gerüststruktur enthalten frei rotierende Einzelmoleküle, deren Anteil von nur 2,5% aller vorhandener H_2O -Moleküle beim Schmelzpunkt auf etwa 40% beim Siedepunkt ansteigen soll (vgl. Abb. 7). Innerhalb dieses Temperaturbereiches muß sich dann die Gerüststruktur umorientieren, um die steigende Zahl von Einzelmolekülen in Hohlräumen aufzunehmen zu können; hierauf soll u. a. das Minimum in der spezifischen Wärme des Wassers bei 35 °C zurückzuführen sein. Für die Molwärme des Wassers errechnen die Autoren auch mit der Annahme eines so starken thermischen Zerfalls der H-Brückenstrukturen (vgl. Abb. 7) nur etwa die Hälfte (10 cal/mol·grad) des wahren Wertes.

4. Diskussion der Strukturmodelle. Ein kombiniertes Strukturmodell

Die skizzierten Modelle zur Struktur des flüssigen Wassers lassen sich – mit wenigen Ausnahmen – dadurch kennzeichnen, daß jeweils nur mit einer Art von Strukturelementen gerechnet wird – Netzwerken tetraedrisch koordinierter H_2O -Moleküle –, die im Wasser mit verhältnismäßig hohen Vernetzungsgraden neben völlig ungebundenen Einzelmolekülen existieren sollen. Hierfür werden vor allem drei Argumente geltend gemacht:

(a) Nach *Pauling*^[13b] ist in der Sublimationsenergie des Eises, 12,2 kcal/mol, ein Anteil von 2,5 kcal/mol für van der Waalssche Wechselwirkung enthalten. Für jede der beiden je H_2O -Moleküle im Eis vorhandenen Wasserstoffbrücken ergibt sich somit eine Bindungsenergie von etwa 5 kcal/mol. Die Schmelzenthalpie des Eises, 1,44 kcal/mol, reicht hiernach zur Spaltung von höchstens 0,3 H-Brücken je H_2O -Molekül aus, so daß der Vernetzungsgrad des Wassers beim Schmelzpunkt noch mindestens 85% betragen muß.

b) Relaxationsprozesse im Wasser, insbesondere die dielektrische Relaxation, haben sich als einheitlich und einstufig herausgestellt, was darauf hindeutet, daß im Wasser nur eine Art relaxierender Strukturelemente existiert.

[20] R. P. Marchi u. H. Eyring, J. physic. Chem. 68, 221 (1964).
[21] H. S. Frank u. A. S. Quist, J. chem. Physics 34, 604 (1961).

(c) Der geringe Unterschied der Dielektrizitätskonstante des Wassers beim Schmelzpunkt (88,5) gegenüber der des Eises (92) macht im Wasser bei 0 °C ähnlich hohe Vernetzungsgrade wahrscheinlich wie im Eis.

Gegen Argument (a) kann angeführt werden, daß die van der Waalsschen Bindungsanteile im Wasser wegen der höheren mittleren Koordinationszahlen größer anzunehmen sind als im Eis, so daß zum Aufbrechen von Wasserstoffbrücken mehr Energie zur Verfügung steht als der Schmelzenthalpie entspricht. Dem Argument (b) ist entgegenzuhalten, daß auch dann einstufige Relaxationsprozesse zu erwarten sind, wenn im Wasser mehrere Arten von Strukturelementen existieren, deren mittlere Lebensdauern so ähnlich sind, daß sie im Experiment nicht unterschieden werden können. Argument (c) macht zwar, zumindest beim Schmelzpunkt, hohe Vernetzungsgrade wahrscheinlich, schließt jedoch nicht aus, daß diese zum Teil durch andere Ordnungszustände als tetraedrisch koordinierte Netzwerke (Cluster) zustandekommen.

Mit besonderem Nachdruck haben *Frank* und *Quist*^[21] darauf hingewiesen, daß es notwendig sei, neben den tetraedrisch strukturierten Netzwerken und frei rotierenden Einzelmolekülen noch einen „dritten Zustand“ von H_2O -Molekülen im flüssigen Wasser anzunehmen. Beim Versuch, mit Hilfe des Käfig-Modells nach *Pauling* das Verhalten des Wassers bezüglich Dichte, Kompressibilität und Molwärme wiederzugeben, stellten die Autoren fest, daß das Modell keine höheren Werte als 12 cal/mol·grad für die Molwärme zuläßt. Sie schlossen daraus, daß es zwischen den H_2O -Molekülen im Käfiggerüst und den Monomeren noch einen dritten Zustand von H_2O -Molekülen gleichsam als Übergang geben müsse^[*]. Dieser Zustand, vielleicht auch eine Gruppe von Zuständen, sei beim Schmelzpunkt möglicherweise nur mit einem geringen Anteil vertreten, müsse aber mit steigender Temperatur verhältnismäßig schnell zunehmen, um die erforderlichen Beiträge zur Molwärme zu liefern sowie einige weitere Schwierigkeiten^[**] zu verringern, welche bei Käfigmodellen infolge ihrer Starrheit im allgemeinen auftreten.

Für einen solchen „dritten Zustand“ von H_2O -Molekülen bieten die Ergebnisse von *Pimentel* und Mitarbeitern Hinweise^[22]. Die Autoren kondensierten Mischungen von Stickstoff und Wasserdampf bei 20 °K an AgCl-Platten, wobei durch verhältnismäßig hohe Überschüsse an Stickstoff (1000:1 bis 10:1) erreicht wurde, daß sich höchstens kleinere H_2O -Aggregate, aber keine großen, zusammenhängenden H_2O -Gruppierungen bildeten („matrix isolation technique“). Aus der IR-Absorption der Kondensatschichten im Bereich der Valenz- und Knickschwingungen des H_2O schlossen sie auf die Art der (kleineren) Aggregate (H_2O)_n, die mit steigendem Wasserdampfgehalt im kondensierenden Gemisch auftreten. Danach ist für H_2O -Doppelmoleküle die ebene

[*] Abgesehen von der Diskrepanz bei der Molwärme führten auch Schwierigkeiten des Modells bei der Deutung der „Hydratation zweiter Art“ zu diesem Schluß.

[**] Z. B. im Verständnis der Wechselwirkung mit unpolaren gelösten Teilchen (Hydratation zweiter Art).

[22] M. van Thiel, E. D. Becker u. G. C. Pimentel, J. chem. Physics 27, 486 (1957).

Ringstruktur (3) hier wahrscheinlicher als die beiden anderen in Abschnitt I.2 skizzierten Dimerentypen (2) und (4). Auch auf Dreier- und Vierermolekülen mit nicht tetraedrischen Wasserstoffbrücken sowie höhere Polymere schlossen die Autoren aus dem IR-Spektrum.

Es liegt nahe, solche Zweier-, Dreier- und Vierermolekülen und eventuell höhere Aggregate vielleicht bis $(\text{H}_2\text{O})_6$ als den von *Frank* vermissten „dritten Zustand“ von H_2O -Molekülen im Wasser als Übergang zwischen fluktuierenden Netzwerken einerseits und H_2O -Einzmolekülen andererseits anzunehmen. Ein solches „kombinierter“ Strukturmodell des Wassers nähert sich wieder etwas der Vorstellung *Eucken*. Allerdings sind an die Stelle der „eisartigen“ Achtermolekülen jetzt tetraedrisch koordinierte Netzwerke getreten, und die mittlere Zahl von Wasserstoffbrücken je H_2O -Molekeln ist wesentlich höher anzusetzen als bei *Eucken*. Der wahre Verlauf der Kurve in Abbildung 7 wird zwischen den Werten für die Cluster-Modelle nach *Scheraga* und nach *Hasted* liegen. Die Struktur des Wassers ist hiernach komplizierter als bei den durchgerechneten Modellen bisher angenommen wurde; tatsächlich reichen unsere Einblicke in die Einzelheiten der Wasserstruktur für eine quantitative Behandlung noch nicht aus. Qualitativ kann folgendes ausgesagt werden:

Die Netzwerke mit tetraedrischen Wasserstoffbrücken dürften in der Nähe von 0°C etwa je 100 H_2O -Molekülen umfassen. Die zahlreichen Moleküle in den „Oberflächen“ dieser Cluster gehören zum Teil bereits den Grenzbereichen zwischen den Clustern an, in denen sich dichter gepackte Moleküle (höhere Koordinationszahl) befinden, die aber – anders als in Abbildung 6 – vielfach und unregelmäßig verknüpft sind, und zwar zu einem erheblichen Teil durch nicht tetraedrische Wasserstoffbrücken. Die individuelle Lebensdauer beider H-Brücken-Typen liegt in der Größenordnung von 10^{-11} sec (Dauer von etwa 1000 OH-Valenzschwingungen); sie bestimmt die Frequenzen der Fluktuationen in beiden Wasserstoffbrücken-Bereichen: Mit steigender Temperatur spalten die Netzwerke verhältnismäßig schnell auf; ihr Zerfall vermehrt den Anteil der Molekellaggregate in der Wasserstruktur, der dementsprechend zunächst zunimmt. Der thermische Abbau der Cluster, welche hauptsächlich für die Anomalien der Dichte, der Kompressibilität und der Zähigkeit des Wassers verantwortlich sind, ist spätestens bei 100°C praktisch beendet. Parallel hierzu spalten die Molekellaggregate von größeren zu kleineren Gruppierungen auf; das flache Minimum in der spezifischen Wärme des Wassers bei etwa 35°C hängt möglicherweise mit der Überlappung des thermischen Abbaus der beiden Typen von Struktureinheiten zusammen. Für die thermische Spaltung der Molekellaggregate hat man anzunehmen, daß sie sich in mehreren, weitgehend überlappenden Bereichen abspielt; auf diese Weise liefert sie die bemerkenswert hohen und wenig temperaturabhängigen Dissoziationsanteile, die zur Deutung der gemessenen spezifischen Wärmen des Wassers erforderlich sind.

Diese Konzeption mehrerer thermischer Abbaubereiche, die miteinander so verzahnt sind, daß sich keine scharfen Abbaustufen abzeichnen, schließt an die von *Eucken* entwickelte Vorstellung an, wie sie in Abbildung 4 zum Ausdruck kommt.

Außer der Ablösung der Cluster als der bei den niedrigen Temperaturen vorherrschenden Struktureinheiten durch „Molekellaggregate“ postuliert diese Konzeption (da die Molekellaggregate einen erheblichen Anteil nicht tetraedrischer Wasserstoffbrücken enthalten) eine kontinuierliche Verschiebung der relativen Häufigkeiten der beiden Wasserstoffbrücken-Typen mit steigender Temperatur, und zwar im Sinne einer Zunahme des Anteils nicht tetraedrischer H-Brücken.

Zusatz bei der Korrektur:

Seit Einreichung des Manuskripts ist eine Reihe von Untersuchungen zur Wasserstruktur veröffentlicht worden, die sich vor allem auf Raman- und IR-spektroskopische Ergebnisse stützen. So entwickelten *Davis* und *Litovitz*^[23a] im Hinblick auf Raman-Messungen im Bereich der OH-Valenzbanden und auf die radiale Häufigkeitsverteilung aus der Röntgenstreuung ein „Zwei-Zustände-Modell“ besonderer Art: Ge wellte Sechsringe aus H_2O -Molekülen (mit tetraedrischen H-Brücken) sollen „eisartig“ verknüpft sein (Struktur I), oder sich in dichterer Packung aneinanderlagern (Struktur II). Durch Anpassung der relativen Häufigkeiten (Struktur I: 60% bei 0°C ; 30% bei 100°C) lassen sich hiermit die thermische Ausdehnung und die Kompressibilität des Wassers wiedergeben. Bei der Temperaturabhängigkeit der Molwärme versagt das Modell; die Autoren bemerken, daß hierzu ein weiterer Zerfall der Struktur II in einen „dritten Zustand“ angenommen werden müsse. Dies ist eine nochmalige Bestätigung, daß ein Zwei-Zustände-Modell nicht ausreicht.

Vand und *Senior*^[23b] schließen mit Berechnungen eines Dreizustände-Modells an IR-Untersuchungen von *Buijs* und *Choppin*^[23c] an. Diese Autoren teilten die strukturierte Wasserbande zwischen $1,1\text{ }\mu$ und $1,3\text{ }\mu$, die einer Kombination ($v_1 + v_2 + v_3$) der Valenzschwingungen und der Knick schwingung zugeordnet wird, in drei Teilbanden für H_2O -Molekülen, deren OH-Gruppen keine, eine oder zwei (tetraedrische) H-Brücken betätigen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten (zwischen 6 und 72°C) wurde der Konzentrationsverlauf der drei Molekellzustände abgeschätzt; die mittlere Zahl der H-Brücken je H_2O -Molekeln stimmt mit den Ergebnissen von *Némethy* und *Scheraga*^[17], vgl. Abb. 7, nahezu überein. (Größe der „fluktuierenden Cluster“: etwa 90 H_2O -Molekülen bei 20°C). Die Zuordnung der Absorptionsbande und die Auswertung haben allerdings zu Widerspruch^[23d] und zu einer Kontroverse geführt^[23e]. *Vand* und *Senior* kommen zu dem Schluß, daß sich mit diskreten Energiewerten für die drei von *Buijs* und *Choppin* angegebenen Molekellzustände die thermodynamischen Eigenschaften des Wassers grundsätzlich nicht berechnen lassen; erst eine Verwischung der Energieniveaus durch Gauß-Verteilungen – mit entsprechend höherer Zahl anpaßbarer Parameter – führt zum Ziel. Da sich die drei Energiebänder jedoch stark überlappen, geht damit der Anschluß an die Modellvorstellung verloren. Wie die Autoren bemerken, ergeben Rechnungen mit nur einem Energieband, d.h. nur einem „verschmierten“ Molekellzustand, ebenfalls einigermaßen befriedigende Resultate.

Die Vorstellung einer mehr kontinuierlichen Verteilung von Molekellzuständen vertreten auch *Wall* und *Hornig*^[23f] auf Grund von Raman-Messungen im Grundschwingungsbe reich der OH- und OD-Valenzbanden. Um die durch innermolekulare Kopplung hervorgerufene Verbreiterung der Banden herabzudrücken, untersuchen sie die OH-Bande in 10-proz. HDO-Lösung in D_2O , die OD-Bande in 10-proz. HDO-Lösung in H_2O . Da die Banden auch unter diesen Be

[23a] C. M. Davis u. T. A. Litovitz, J. chem. Physics 42, 2563 (1965).

[23b] V. Vand u. W. A. Senior, J. chem. Physics 43, 1869, 1873, 1878 (1965).

[23c] K. Buijs u. G. R. Choppin, J. chem. Physics 39, 2035, 2042 (1963).

[23d] D. F. Hornig, J. chem. Physics 40, 3119 (1964).

[23e] K. Buijs u. G. R. Choppin, J. chem. Physics 40, 3120 (1964).

[23f] T. T. Wall u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 43, 2079 (1965).

dingungen keine Struktur zeigen, halten die Autoren Mischungsmodelle des Wassers mit geordneten Gitterbereichen als alleinigen Struktureinheiten neben monomerem H_2O für unreal. Die Konzeption von Mischungsmodellen allgemein hat Frank^[23g] in einem Übersichtsbericht neu experimentell und theoretisch begründet.

Walrafen^[23h] untersuchte das Raman- und IR-Spektrum von H_2O und D_2O insbesondere im langwelligen Bereich unterhalb 900 cm^{-1} und ordnete die dort beobachteten Banden zwischenmolekularen Streck- und Deformationsschwingungen zu, wobei er $(H_2O)_5$ -Komplexe tetraedrischer Anordnung (Symmetrie C_{2v}) annahm. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität dieser Banden schnell ab, insbesondere die Intensität einer Bande bei 175 cm^{-1} , die der Streckschwingung (libration) zweier durch eine H-Brücke verknüpfter H_2O -Moleküle zugeschrieben wird. Bei 100°C sollten hiernach im Wasser nur noch wenige tetraedrische H-Brücken vorkommen.

Kürzlich hat Luck^[23i] die Problematik der Auswertung von IR-Banden des Wassers noch einmal im einzelnen aufgezeigt: Die Teilbanden der einzelnen Spezies überlappen sich fast völlig und die individuellen Extinktionskoeffizienten sowie ihre Temperaturabhängigkeit (Milieueinfluß, Dipol- und Dispersionskräfte) können nur grob abgeschätzt werden. Luck deutet die Kombinationsbande zwischen $1,1$ und $1,3\text{ }\mu$ als Überlagerung von vier Spezies: Schwingungen „freier“ OH-Gruppen in H_2O -Molekülen, bei denen die andere OH-Gruppe ebenfalls frei ist (1) oder einer H-Brücke angehört (2) sowie Schwingungen von OH-Gruppen in gewinkelten (3) oder linearen H-Brücken (4). Zur Auswertung seiner bis über den kritischen Punkt ausgedehnten Messungen können infolge der erwähnten Schwierigkeiten nur die Spezies (1) und (4) herangezogen werden. Für die mittlere Zahl der H-Brücken erhält er einen Temperaturverlauf, der zwischen 0 und 100°C der in Abbildung 7 wiedergegebenen Kurve von Hasted^[4] entspricht, im Gegensatz zu Buijs und Choppin. Angesichts der vereinfachenden Annahmen sind diese Werte und die daraus berechneten Clustergrößen jedoch nur als obere Grenze aufzufassen.

Die meisten neuen Versuchsergebnisse bestätigen das in dieser Arbeit vorgeschlagene kombinierte Strukturmodell des Wassers; kein Resultat steht hierzu in grundsätzlichem Widerspruch.

II. Einfluß gelöster Stoffe auf die Struktur des Wassers

1. Allgemeines

Die Lösungseigenschaften des Wassers sind aus den Wechselwirkungen zu verstehen, welche gelöste Teilchen mit H_2O -Molekülen in der Wasserstruktur eingehen. Die Vielfältigkeit der Lösungseigenschaften röhrt daher, daß diese Struktur genügend komplex ist, um sich verschiedenartigen Lösungspartnern – unpolaren, polaren oder elektrisch geladenen – jeweils in charakteristischer Weise anpassen zu können.

Die bekannteste Wechselwirkung ist die Hydratation von Ionen. Die den geladenen Teilchen benachbarten H_2O -Moleküle befinden sich energetisch in der Potentialmulde der Ion-Dipol-Attraktion, deren Tiefe der Hydratationsenergie entspricht. Das elektrische Feld der Ionen entkoppelt die H_2O -Moleküle von ihren gegenseitigen Wasserstoff-Brückenbindungen und vermag –

[23g] H. S. Frank, Federat. Proc. 24, No. 2, Part III, March-April 1965.

[23h] G. E. Walrafen, J. chem. Physics 40, 3249 (1964).

[23i] W. Luck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 626 (1965); 67, 186 (1963).

[24] G. W. Brady, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 28, 464 (1958).

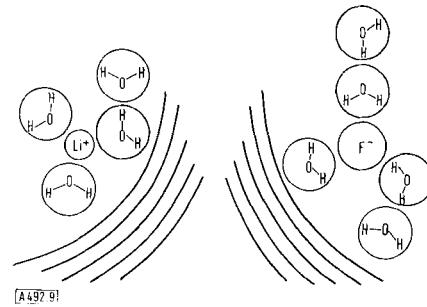


Abb. 9. Geordnete Hydratationsbereiche (Hydrathüllen) des Li^+ - und F^- -Ions sowie Verwerfungszone der Wasserstruktur, schematisch.

falls seine Richtwirkung ausreicht – geordnete Hydrathüllen aufzubauen (vgl. Abb. 9). Die Struktur solcher geordneter Bereiche kann bisher kaum unmittelbar erfaßt werden; vielleicht bieten Weiterentwicklungen der Röntgenstrahl-Beugungsmethoden, die bei sehr konzentrierten Elektrolytlösungen angewendet worden sind^[24], experimentelle Möglichkeiten. Indirekte Aufschlüsse erhält man aus der Zähigkeit sowie aus Relaxationszeiten im Zusammenhang mit räumlichen Umorientierungen von H_2O -Molekülen. Ergeben sich für diese Größen in Lösungen höhere Werte als in reinem Wasser, so ist daraus zu schließen, daß in den Lösungen Bereiche existieren, innerhalb deren die H_2O -Moleküle zueinander starrer orientiert sind als in reinem Wasser, d.h. im Mittel länger in bestimmten Abstands- und Winkellagen verharren. Diese im Vergleich zu reinem Wasser relativ „starren“ Bereiche werden hier als „geordnete“ oder „strukturierte“ Bereiche bezeichnet. In etwas weiterem Abstand von den Ionen vermag das elektrische Feld gerade noch die gegenseitige Orientierung der H_2O -Moleküle und damit die Bildung der Struktureinheiten des Wassers zu behindern. Diese Zone gestörter Wasserstruktur ist in Abb. 9 als Verwerfungszone skizziert. Hier sind die H_2O -Moleküle im Mittel durch weniger Wasserstoffbrücken verknüpft als in reinem Wasser; die H_2O -Moleküle sind dementsprechend leichter und freier beweglich. Solche relativ „fluiden“ Bereiche werden als Bereiche der „Strukturbrechung“ bezeichnet.

Diese Charakterisierung der Ionen-Hydratation durch zwei um ein Ion konzentrisch angeordnete Sphären des Lösungsmittels mit erhöhtem bzw. verringertem Ordnungsgrad (im Vergleich zu reinem Wasser!), entspricht der heute vielfach üblichen Darstellung, die insbesondere von Frank und Wen^[18] entwickelt wurde. In einem Punkt scheint die Darstellung etwas ergänzungsbedürftig: Sie berücksichtigt zwar den Einfluß der elektrischen Felder, aber keine sonstigen Wechselwirkungen der Ionen mit den H_2O -Molekülen in der Wasserstruktur, z.B. Volumen- oder Verdrängungseffekte wie sie auch bei neutralen Teilchen auftreten.

Die denkbar einfachste Wechselwirkung beruht darauf, daß die gelösten Teilchen allein durch ihr Vorhandensein zwischen den H_2O -Molekülen diese räumlich trennen und dadurch die Möglichkeiten zu Wasserstoffbrücken einschränken. Als Folge davon ist eine Verschiebung der Assoziationsgleichgewichte des Wassers zu kleineren Assoziationsgraden zu erwarten. Eucken hat diesen Einfluß seinerzeit als (reinen) „Verdünnungseffekt“ erwähnt^[25]. Wir wollen hier von Rand- oder Abbruch-

[25] A. Eucken, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1947, 33.

effekten sprechen, da die strukturbildenden Elementarvorgänge des Wassers an bestimmten Stellen abgebrochen werden; an makroskopischen Begrenzungen wie Gefäßwänden und Oberflächen sind ähnliche Effekte zu erwarten. Allerdings tritt diese weitgehend unspezifische Wechselwirkung im allgemeinen nicht allein auf, sondern ist von mehr spezifischen Einflüssen überdeckt. Zwei Fälle sind besonders wichtig:

(a) Eine Lockerung der Wasserstruktur durch Abbrucheffekte wäre vor allem an den „Oberflächen“ gelöster unpolarer oder schwach polarer Teilchen zu erwarten, deren spezifische energetische Wechselwirkung mit den H₂O-Molekülen gering ist. An diese Oberflächen grenzende H₂O-Molekülen werden jedoch ihre Ladungsschwerpunkte soweit wie möglich abzuschirmen versuchen, um die in die unpolare Umgebung ausgreifenden elektrischen Felder möglichst schwach zu halten; andernfalls würden in diese Bereiche kleiner Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig große elektrostatische Energien eingebracht werden müssen. Eine besonders wirksame Abschirmung ist durch Ladungsausgleich benachbarter H₂O-Molekülen unter Bildung nicht tetraedrischer Wasserstoffbrücken möglich, wie sie in Abschnitt I.2 beschrieben wurden. Auf diese Weise entsteht um die unpolaren Teilchen oder Gruppen anstelle des erwarteten aufgelockerten und „fluiden“ Bereichs eine Zone verstärkter Strukturierung mit relativ „starr“ orientierten H₂O-Molekülen. Es handelt sich hierbei um die sogenannte Hydratation zweiter Art^[46b], auf die weiter unten näher eingegangen wird.

(b) Entgegengesetztes Verhalten ist zu erwarten, wenn die H₂O-Moleküle an stark polarisierbare „Oberflächen“ gelöster Teilchen angrenzen, wie sie von Ionen mit räumlich ausgedehnter Ladungsverteilung gebildet werden. Vor allem kommen große Anionen wie Br⁻, J⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ u. a. in Betracht, deren Elektronenladungswolken angrenzende und mit ihren Protonen in sie „eintauchende“ H₂O-Moleküle elektrostatisch abschirmen, so daß sich die Abbruchstörungen der Wasserstruktur voll auswirken. Bei diesen Ionen beobachtet man besonders starke strukturbrechende Wirkungen; die in Abbildung 9 angedeuteten Verwerfungszonen reichen hier praktisch bis an die „Oberflächen“ der Ionen heran, d. h. es bilden sich keine geordneten Hydrathüllen mehr aus („geordnet“ im Bezug auf reines Wasser zu verstehen!). Zusätzlich zu diesen auf Verdrängungseffekte zurückgehenden Abbruchstörungen ist die bereits erwähnte Entkoppelung von Wasserstoffbrücken durch das elektrische Feld der Ionen wirksam. Durch beide Effekte zusammen wirken auch große Kationen wie das Rb⁺ und das Cs⁺ strukturbrechend. Bei einfach geladenen großen Anionen und Kationen sind daher die angrenzenden H₂O-Moleküle innerhalb der Potentialmulden des Hydrationsbereichs leichter „beweglich“ – können leichter gedreht und verschoben werden – als einander benachbarte H₂O-Moleküle (im Mittel) in reinem Wasser. Auf diese Art der Ionenhydratation hat besonders Samoilow aufmerksam gemacht^[26] und die Bezeichnung „negative Hydratation“ vorgeschlagen. Wir wollen hier

[26] O. J. Samoilow, Discuss. Faraday Soc. 24, 141 (1957).

von „überwiegend ungeordneter“ Ionen-Hydratation sprechen, bei der das dynamische Verhalten der H₂O-Moleküle mit relativ „fluid“ zu kennzeichnen ist.

Nimmt man bei dem in Abbildung 9 gewählten Beispiel des LiF die Orientierungs- und Störeinflüsse zusammen, so überwiegen die Ordnungseffekte. Dasselbe ist bei praktisch allen mehrfach geladenen Ionen der Fall. Es liegt dann eine „überwiegend geordnete“ Ionen-Hydratation vor; die H₂O-Moleküle sind, gemittelt über die gesamte Umgebung des Ions, im Vergleich zu reinem Wasser relativ „starr“ angeordnet. Die besprochenen Arten der Wechselwirkung seien noch einmal zusammengestellt:

Strukturbildung: Aufbau strukturierter Ionen-Hydrathüllen; Hydratation zweiter Art.

Strukturbrechung: Lösung von H-Brücken im elektrischen Feld der Ionen; Abbruchstörungen; Verwerfungszonen; negative Hydratation.

Dabei bedeutet „Strukturbrechung“ durch gelöste Stoffe einen Abbau der Wasserstruktur von den fluktuierenden Clustern über die höheren Molekellaggregate zu den Doppel- und Einzelmolekülen hin in ähnlicher Weise, wie in Abschnitt I. für den thermischen Abbau der Struktur in reinem Wasser geschildert. Dagegen handelt es sich bei der „Strukturbildung“ lediglich um den Aufbau geordneter Bereiche mit relativ „starrer“ dynamischem Verhalten der H₂O-Moleküle; den Baugesetzen der Wasserstruktur braucht diese Ordnung nicht zu folgen.

2. Experimentelle Befunde

Im folgenden werden experimentelle Untersuchungen diskutiert, die zur Konzeption des kombinierten Strukturmodells des Wassers wesentlich beitrugen und die zu den skizzierten Vorstellungen über die Art der Einwirkungen gelöster Partikel auf die Wasserstruktur führen. Es handelt sich dabei um Meßergebnisse der spezifischen Wärmen und der IR-Absorption von Elektrolytlösungen, sowie um Befunde der Mikrowellen- und Kernresonanzspektroskopie.

a) Spezifische Wärmen und Ionen-Hydratation

Im Anschluß an Überlegungen Euckens zur Hydratation von Ionen^[26a] wurden die spezifischen Wärmen zahlreicher Elektrolytlösungen mit kalorimetrischen Präzisionsmethoden zwischen etwa 10 und 130 °C bei verschiedenen Konzentrationen gemessen^[27–30]. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung wurden hieraus die partiellen Molwärmen der gelösten Elektrolyte im Standardzustand ermittelt. Diese Werte enthalten im Rahmen der Fehlerbreite keine Einflüsse der Ion-Ion-Wechselwirkung mehr, geben aber die Ion-Wasser-Wechselwirkungen voll wieder, da die gesamten Unterschiede der Molwärmen des reinen Wassers und des Lösungswassers in sie eingehen.

In den Abbildungen 10 und 11 sind die (extrapolierten) partiellen Molwärmen von Alkalihalogeniden bzw. HCl

[26a] A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 6 (1948).

[27] M. Eigen u. E. Wicke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 354 (1951).

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

[29] Th. Ackermann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 411 (1958).

[30] Th. Ackermann et al., unveröffentlicht.

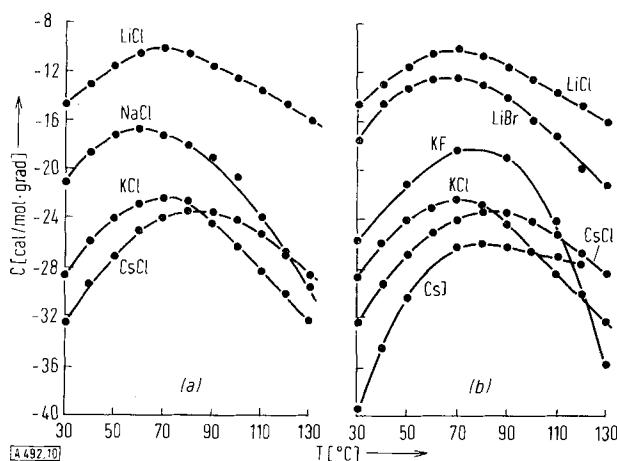


Abb. 10. Partielle Molwärmen C von Alkalichloriden in wässriger Lösung (Standardzustand) zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Kationen (a) [27, 29, 30] und Anionen (b) [27, 30].

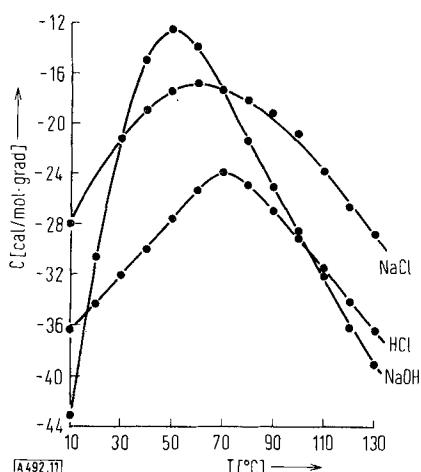


Abb. 11. Partielle Molwärmen C von HCl, NaOH und NaCl in wässriger Lösung (Standardzustand) [27–29].

und NaOH in wässriger Lösung wiedergegeben. Falls der Einfluß der Ionen auf die Struktur des Wassers vernachlässigbar wäre, sollten diese Werte für alle Elektrolyte praktisch gleich sein und etwa +12 cal/mol·grad betragen. Tatsächlich sind die Werte sämtlich negativ, und zwar im allgemeinen um so mehr, je größer der Radius des Kations (Abb. 10a) oder des Anions ist (Abb. 10b). Bei höheren Temperaturen scheint sich die Reihenfolge umzukehren (höhere Molwärmen bei größeren Ionenradien); dies kommt in den Überschneidungen der Kurven deutlich zum Ausdruck, auch wenn man berücksichtigt, daß die Fehlerbreite der (extrapolierten) Meßpunkte bis zu ± 3 cal/mol·grad beträgt. Mit steigender Temperatur durchlaufen die partiellen Molwärmen ein Maximum, das bei allen Elektrolyten bemerkenswert einheitlich zwischen etwa 50 und 80 °C liegt.

Die negativen partiellen Molwärmen der gelösten Elektrolyte zeigen, daß die Molwärme des Wassers in diesen Elektrolytlösungen stark herabgesetzt ist. Da die anormal hohe Molwärme des Wassers durch die thermische Spaltung von Wasserstoffbrücken zustandekommt, bedeutet dies, daß in der Elektrolytlösung weniger Wasserstoffbrücken für die thermische Spaltung zur Verfügung stehen, d. h. daß bei der Auflösung

der Elektrolyte die Spaltung zahlreicher Wasserstoffbrücken bereits vorweggenommen worden ist.

Hieran sind nicht nur die Vorgänge der Strukturbrechung, sondern auch die Strukturbildung beteiligt. Auch beim Aufbau geordneter Hydrathüllen werden zahlreiche Wasserstoffbrücken gespalten, da die benötigten H_2O -Moleküle ja aus der Wasserstruktur entnommen werden müssen. In der Gruppe der einwertigen Ionen fällt dieser Vorgang besonders bei Li^+ und F^- sowie bei den Eigenionen des Wassers wesentlich ins Gewicht. Die partiellen Molwärmen für HCl und NaOH in Abb. 11 sind zum Teil erheblich negativer als die des NaCl, was vorwiegend darauf zurückzuführen ist, daß das Wasserstoff- und das Hydroxid-Ion in wässriger Lösung spezielle Hydratstrukturen aufbauen (Abb. 12).

Für die Abnahme der partiellen Molwärmen mit steigendem Ionenradius der Alkali- und Halogen-Ionen sind mehrere Einflüsse verantwortlich:

Der verhältnismäßig große Abstand zwischen der LiCl- und NaCl-Kurve in Abb. 10a sowie zwischen der KF- und KCl-Kurve in Abb. 10b dürfte vorwiegend dadurch zustandekommen, daß der thermische Abbau der geordneten Hydrathüllen des Li^+ und F^- in diesem Temperaturbereich höhere Dissoziationsanteile zur Molwärme beisteuert, als bei Na^+ und Cl^- möglich ist. Die Stufen vom K^+ zum Cs^+ sowie vom Cl^- zum Br^- und J^- gehen dagegen auf die Zunahme der strukturbrechenden Wirkung mit steigendem Ionendurchmesser zurück, woran vor allem die Abbruchstörungen (siehe Abschn. II.1) beteiligt sind.

Das Maximum im Temperaturverlauf der partiellen Molwärmen kann mit den Abbaubereichen der beiden Struktur-einheiten des Wassers, der Cluster und der Molekelaggregate, in Zusammenhang gebracht werden. In Nähe der Zimmertemperatur werden durch die strukturbrechenden Wirkungen vor allem die Cluster abgebaut; die niedrigen Werte der partiellen Molwärmen in diesem Temperaturbereich sind darauf zurückzuführen. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Einfluß in dem Maß ab, wie die Cluster in reinem Wasser bereits thermisch zerfallen sind, die partiellen Molwärmen steigen dementsprechend an. Ab etwa 60 °C macht sich dann der Abbau der Molekelaggregate in den elektrischen Feldern der Ionen stärker bemerkbar, wodurch die partiellen Molwärmen wieder zu mehr negativen Werten sinken; und zwar fallen die Kurven um so steiler ab, je kleiner das betreffende Ion ist. Beim Abbau der Molekelaggregate überwiegen somit die kleineren Ionen mit ihren höheren Feldstärken, d.h. die Reihenfolge der Kurven kehrt sich oberhalb 100 °C um. Eine deutliche Ausnahme macht das Lithium-Ion; hier liefert der thermische Zerfall der geordneten Hydrathülle auch bei 130 °C noch merkliche positive Beiträge zur partiellen Molwärme.

Auf diese Weise lassen sich die spezifischen Wärmen wässriger Lösungen einfacher Elektrolyte im wesentlichen verstehen. Zwar bleibt in Einzelheiten noch manches zu klären, doch zeigt sich bereits, daß hier ein kombiniertes Strukturmodell für das Wasser erforderlich ist und daß die im Abschn. II.1 zusammengestellten Ion-Wasser-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.

Aus den in Abbildung 11 wiedergegebenen partiellen Molwärmen des HCl sowie aus den Dichten wässriger Salzsäure konnte vor etwa zehn Jahren der Schluß gezogen werden, daß das Proton primär mit vier H_2O -Molekülen hydratisiert ist. Für die Struktur dieser Hydrathülle wurde dann ein Modell gemäß der Abbildung 12 entworfen, wonach das Hydroniumion H_3O^+ mit drei H_2O -Molekülen einen Komplex $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ bildet, der noch weitere H_2O -Moleküle zu einer äußeren Hydratschicht anlagern kann^[28]. Innerhalb des $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -

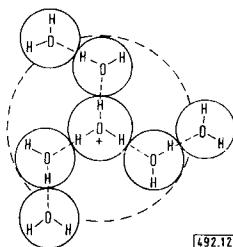


Abb. 12. Hydratisierung des Protons in wässriger Lösung zum $[H_9O_4]^+$ -Komplex [28].

Komplexes ist das Proton längs der Wasserstoffbrücken praktisch frei beweglich. Seine Fluktuationen machen sich im IR-Spektrum wässriger Säurelösungen durch eine starke kontinuierliche Absorption bemerkbar. Mit Hilfe von Spezialküvetten hat Ackermann diese Absorption im Grundschwingungsbereich des H_2O gemessen [31]. Abbildung 13 zeigt die starke zusätzliche kontinuierliche Absorption einer 5 N Salzsäure, die sich von der breiten Doppelbande der OH-Valenzschwingungen zu längeren Wellen hin über die

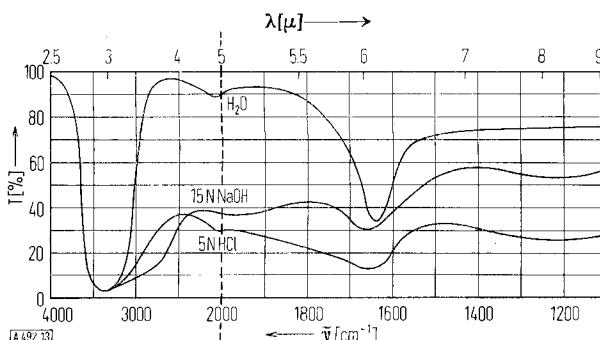
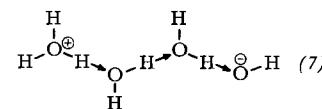


Abb. 13. Infrarotsorption einer 5N HCl- und einer 15N NaOH-Lösung im Vergleich zu reinem Wasser im Grundschwingungsbereich des H_2O [31].

Deformationsbande bei 1640 cm^{-1} hinaus erstreckt. Inzwischen sind $[H_9O_4]^+$ -Komplexe verschiedentlich auch unter anderen Bedingungen gefunden worden. Beckey stellte $[H_9O_4]^+$ -Komplexe massenspektroskopisch mit einer in Gegenwart von Wasserdampf betriebenen Feldemissions-Ionenquelle fest [32]. Rudolph und Zimmermann haben kürzlich am festen Tetrahydrat des Bromwasserstoffs bei $-170\text{ }^\circ\text{C}$ die IR-Absorption gemessen und aus der Analyse des Spektrums auf die Struktur $[H_9O_4]^+ Br^-$ gemäß Abb. 12 geschlossen [33].

Für das Hydroxid-Ion konnte in analoger Weise wie für das Wasserstoff-Ion eine ähnliche Hydrathüllen-Struktur wahrscheinlich gemacht werden [34]; auch innerhalb dieser Struktur fluktuieren Protonen längs Wasserstoffbrücken. In konzentrierten wässrigen NaOH-Lösungen wurde eine kontinuierliche Zusatzaufnahme ganz ähnlich der in Salzsäure gefunden (vgl. Abb. 13) [31]. Die Beweglichkeit der Protonen innerhalb dieser Hydratstrukturen spielt u.a. bei der außerordentlich schnellen

Neutralisationsreaktion eine Rolle: Sobald sich H^+ - und OH^- -Ionen soweit genähert haben, daß ihre Hydrathüllen strukturell zusammenwachsen, kann der zum Hydroxid-Ion noch verbleibende Weg spontan durch Protonensprünge längs Wasserstoffbrücken zurückgelegt werden. Wie Eigen und de Maeyer durch Messung der Neutralisationsgeschwindigkeit mit Hilfe des Dissoziationsfeldeffekts feststellten [35], werden die letzten 5 bis 8 Å, also zwei bis drei Wasserstoffbrücken-Abstände, in dieser Weise übersprungen (siehe Formel (7)):



Strukturbildungen und Transportmechanismen dieser Art sind für protolytische Reaktionen in wässrigem Milieu allgemein von erheblicher Bedeutung; vor allem spielen sie eine wichtige Rolle beim Einfluß des pH-Werts auf Reaktionsgeschwindigkeiten in biologischen Systemen (Säure-Base- und Enzym-Katalyse) [36].

b) Spezifische Wärmen und Hydratation zweiter Art

Ähnlich wie bei anorganischen Salzen wurden die spezifischen Wärmen auch bei Elektrolytlösungen mit organischen Ionen gemessen. Abbildung 14 zeigt die (extrapolierten) partiellen Molwärmen einiger Stoffe [37]. Im

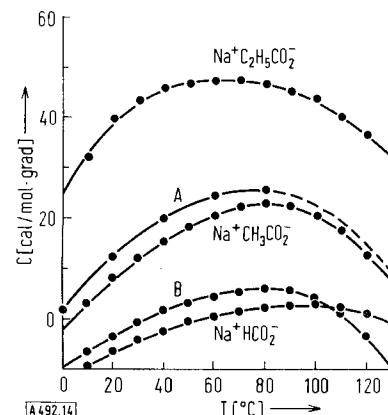


Abb. 14. Partielle Molwärmen C von Alkylammoniumchloriden (A: $(C_2H_5)NH_3Cl$; B: $(CH_3)NH_3Cl$) und fettsauren Na-Salzen in wässriger Lösung (Standardzustand) [37].

Gegensatz zum Verhalten der einfachen Elektrolyte (Abb. 10 und 11) sind die partiellen Molwärmen hier überwiegend positiv. Dies wird man zunächst auf die Anteile zurückführen, welche die Schwingungen und inneren Rotationen in den organischen Ionen zur Molwärme beisteuern. Auffällig ist allerdings der hohe Betrag von 15 bis 20 cal/mol·grad, um den die partielle Molwärme bei Anwesenheit einer zusätzlichen CH_2 -

[31] Th. Ackermann, Z. physik. Chem. N.F. 27, 253 (1961).

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

[33] J. Rudolph u. H. Zimmermann, Z. physik. Chem. N.F. 43, 311 (1964).

[34] Th. Ackermann, Discuss. Faraday Soc. 24, 180 (1957).

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

[36] M. Eigen, Angew. Chem. 75, 489 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 1 (1964).

[37] Th. Ackermann u. F. Schreiner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 1143 (1958); F. Schreiner, Dissertation Universität Hamburg, 1959.

Gruppe im Alkylammonium- oder Fettsäure-Ion ansteigt; der gleiche Anstieg je CH_2 -Gruppe wurde auch an den wässrigen Lösungen der Fettsäuren selbst gemessen^[37]. Eine CH_2 -Gruppe liefert mit ihren thermischen Freiheitsgraden nur 5 bis 10 cal/mol·grad, wie man den Molwärmen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe oder auch der reinen flüssigen Fettsäuren entnehmen kann. Der überwiegende Teil der in wässriger Lösung für eine CH_2 -Gruppe auftretenden zusätzlichen Molwärme von ca. 10 cal/mol·grad, muß daher auf andere Ursachen zurückgehen. Tatsächlich ist hierfür die „Hydratation zweiter Art“ verantwortlich, d. h. eine verstärkte Wasserstoffbrücken-Struktur in der Umgebung der Kohlenwasserstoffgruppen; der thermische Zerfall dieser Struktur bei Temperaturerhöhung liefert die Zusatzbeträge zur Molwärme. Das Maximum gemäß Abb. 14 im Temperaturverlauf der partiellen Molwärme der gelösten organischen Elektrolyte wird durch die Ionenanteile hervorgerufen, in ähnlicher Weise wie bereits für die Atomionen erläutert.

Die Strukturbildung des Wassers in der Umgebung unpolarer Gruppen, d. h. die stärkere Fixierung der gegenseitigen Anordnung benachbarter H_2O -Molekülen (Nahordnung) liefert eine Erklärung dafür, warum unpolare Gase, z. B. Kohlenwasserstoffe, von Wasser exotherm gelöst werden und bei diesem Lösungsprozeß die Entropie abnorm stark abnimmt. Diese Erklärung haben als erste *Frank* und *Evans* gegeben^[38]; der von ihnen geprägte Ausdruck „Eisberg-Bildung“ hat allerdings vielfach zu der Vorstellung geführt, die Strukturbildung in der Umgebung unpolarer Teilchen bestehe darin, daß dort die Strukturbereiche der fluktuierenden Cluster mit ihrem Netzwerk aus tetraedrischen Wasserstoffbrücken vergrößert und stabilisiert würden (vgl. z. B. *Némethy* und *Scheraga*^[17])^[*]. Tatsächlich weisen experimentelle Befunde – die chemische Verschiebung der Protonenresonanzen des Wassers, Abschn. II.4d – darauf hin, daß es sich hier nicht um eine Struktur mit tetraedrischen Wasserstoffbrücken handelt, sondern um Ordnungseffekte, die vorwiegend durch nicht tetraedrische Verknüpfung benachbarter H_2O -Moleküle zustandekommen.

Man hat die Strukturbildung in der Umgebung unpolarer gelöster Teilchen auch mit den Gashydraten in Verbindung gebracht, bei denen H_2O -Moleküle kristalline Käfige um unpolare und schwach polare Moleküle wie Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe usw. aufbauen (vgl. Abb. 8). Diese durch *Claussen*^[39] sowie *v. Stackelberg*^[40] aufgeklärten Wasserstoffbrücken-

[38] *H. S. Frank* u. *M. W. Evans*, *J. chem. Physics* 13, 507 (1945).

[*] Zusatz bei der Korrektur: *A. Ben-Naim*, *J. physic. Chem.* 69, 1922 (1965), hat kürzlich gezeigt, daß man eine Begünstigung größerer Cluster in der Umgebung unpolarer Moleküle aus Rechnungen der energetischen Wechselwirkung erhalten kann, wenn man voraussetzt, daß die Cluster „kompakt“ sind, d. h. die unpolaren Gruppen nicht einbauen – wie es *Némethy* und *Scheraga* annehmen –, sondern nur an ihrer „Oberfläche“ mit diesen Gruppen in Wechselwirkung treten. Die Rechnung liefert dann eine Stabilisierung größerer Cluster gegenüber kleineren, die daher röhrt, daß bei den größeren Clustern das Verhältnis Oberfläche/Volumen geringer ist.

[39] *W. F. Claussen*, *J. chem. Physics* 19, 259, 662, 1425 (1951).

[40] *M. v. Stackelberg* u. *H. R. Müller*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 58, 25 (1954); 62, 130 (1958).

Strukturen muten an wie eine besonders grobräumige Modifikation des Eises. Durch die Bildung fester Hydrate mit unter Druck einwirkenden Gasen, z. B. Propan, lassen sich H_2O -Moleküle aus Salzlösungen bereits oberhalb der normalen Ausfrieren Temperatur abtrennen; ein Verfahren, das als „Gashydrat-Prozeß“ zur Meerwassentsalzung vorgeschlagen worden ist^[41]. Mit diesen streng geordneten Käfigstrukturen im festen Zustand hat die Hydratation zweiter Art gelöster unpolarer Teilchen jedoch verhältnismäßig wenig zu tun. Eine der Hydratation zweiter Art analoge verstärkte Nahordnung ist dagegen in Wasseroberflächen anzunehmen; sie geht auf ähnliche elektrostatische Ursachen (Randeffekte) zurück und ruft die anomal große Oberflächenspannung des Wassers hervor. In diesem Sinne ist die Strukturbildung in der Umgebung unpolarer Gruppen eher als eine zunächst auf molekulare Bereiche beschränkte Vorstrukturierung einer Phasengrenzfläche Wasser/unpolares Medium aufzufassen^[37].

Wenn sich zwei unpolare Gruppen, z. B. Alkylseitenketten, die von H_2O -Molekülen verstärkter Nahordnung umgeben sind, nähern, so tendieren die Nahordnungsbereiche dazu, sich zu einem beide Gruppen gemeinsam umhüllenden Hydratationsbereich zweiter Art zusammenzuschließen (hierdurch können H_2O -Moleküle in diesem Ordnungsbereich eingespart und kann Entropie gewonnen werden). Diese wirkt sich ähnlich wie eine Grenzflächenspannung aus, sie fördert eine Micellbildung der unpolaren Gruppen und kann sich als eine scheinbar verstärkte Attraktionswechselwirkung dieser Gruppen bemerkbar machen.

Dieser Effekt wird vielfach im Zusammenhang mit der Stabilisierung der Spiralstrukturen von Proteinen in wässriger Lösung diskutiert. Man spricht hier direkt von „hydrophoben Bindungen“ zwischen unpolaren Seitengruppen der Peptidketten, die zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken für den Zusammenhalt der Proteinstrukturen wirksam sein sollen^[42].

c) Mikrowellenspektroskopie. Dielektrische Relaxation

Die nahe Übereinstimmung der Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 0 °C mit der des Eises ist ein wesentliches Argument für die Annahme, daß auch im flüssigen Zustand noch eisartig geordnete Bereiche existieren. Die schnelle Einstellung der H_2O -Dipole in die Richtung des elektrischen Feldes, deren Relaxationszeit nach *Hasted* $\tau_w = 0,8 \cdot 10^{-11}$ sec in Wasser bei 25 °C beträgt^[5,42a], führt weiterhin zu der Vorstellung, daß diese Bereiche nicht allzu ausgedehnt sind und in rascher Folge im Sinne thermisch-statischer Schwankungen zerfallen und entstehen, d. h. „fluktuierende Cluster“ darstellen. Die Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur läßt sich dann bis etwa 100 °C vorwiegend mit dem thermischen Abbau dieser Cluster in Zusammenhang bringen. Da die hieraus zunächst entstehenden

[41] *W. G. Knox* et al., *Dechema-Monographien*, Bd. 47. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, 839.

[42] *H. A. Scheraga*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 68, 838 (1964).

[42a] *J. B. Hasted* et al., *J. chem. Physics* 16, 1 (1948); 29, 17 (1958).

Molekellaggregate mit vorwiegend nicht tetraedrischen H-Brücken ebenfalls stark polarisierbar sind, bleiben auch bei höheren Temperaturen die Dielektrizitätskonstante und ihr Temperaturkoeffizient bemerkenswert groß (55,5 bei 100 °C; 34,5 bei 200 °C).

Im Dispersionsgebiet der Dielektrizitätskonstanten des reinen Wassers, bei Wellenlängen von 1 bis 10 cm (charakteristische Wellenlänge für reines Wasser: $\lambda_w = 1,56$ cm bei 25 °C), tritt auch bei der Dielektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen eine Dispersionsstufe auf. Wie Hasted und Mitarbeiter feststellten^[5,42a], gibt es Gruppen gelöster Stoffe (siehe Tab. 1), bei deren Lösungen sich diese Dispersionsstufe ähnlich wie bei reinem Wasser als einheitlicher Relaxationsprozeß mit einer einzigen Relaxationszeit darstellen lässt. Bei den in Tabelle 1 aufgeführten Dipolmolekülen, von denen keine kleiner ist als Propionsäure, stellen sich die Dipole vergleichsweise langsam in Feldrichtung ein; die hierfür charakteristische Dispersionsstufe der Dielektrizitätskonstante der wäßrigen Lösung liegt bei wesentlich längeren Wellen. Im Mikrowellenbereich von 1 bis 10 cm kommen an derartigen Lösungen daher keine Dipolanteile gelöster Moleküle ins Spiel. Da die von der Verschiebungspolarisation der gelösten Stoffe herrührenden Anteile leicht abgeschätzt werden können, ergibt sich die Möglichkeit, das dielektrische Verhalten des Wassers allein zu erfassen. Hierin liegt der besondere Wert dielektrischer Relaxationsmessungen zur Untersuchung der Einwirkungen gelöster Teilchen auf die Wasserstruktur.

Tabelle 1. Einfluß gelöster Stoffe auf die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{st}(c)$ und die charakteristische Wellenlänge $\lambda_s(c)$ des Wassers in Lösungen der Konzentration $c[\text{mol/l}]$ bei 25 °C [5]. [ϵ_w und λ_w sind Bezugswerte des reinen Wassers].

gelöster Stoff	$(\epsilon_{st}(c) - \epsilon_w)/c$ [1/mol]	$100 \cdot (\lambda_s(c) - \lambda_w)/c$ [*] [cm ¹ /mol]
Dioxan	-8	+20
t-Butylalkohol	-7	+40
Anilin	-8	+15
Propionsäure	-7	+20
NaF	-10	~ 5
NaJ	-17	-25
LiCl	-15	-10
RbCl	-13	-20
HCl	-20	~ 0
MgCl ₂	-30	-10
Na-propionat	-14	+15
(C ₃ H ₇)NH ₃ Cl	-14	+15
(C ₂ H ₅) ₄ NCl	-22	+30

[*] Für reines Wasser bei 25 °C: $\lambda_w = 1,56$ cm, $\tau_w = 0,83 \cdot 10^{-11}$ sec. Ein Tabellenwert von + 10 entspricht einer Zunahme der Relaxationszeit um $0,05 \cdot 10^{-11}$ sec in 1 M Lösung gegenüber reinem Wasser.

Aus den Messungen ergibt sich einerseits der Grenzwert der Dispersionsstufe zu langen Wellen hin und damit die „statische“ Dielektrizitätskonstante ϵ_{st} , die im oben erwähnten Sinne keine Dipolanteile gelöster Stoffe mehr enthält. Zum anderen lässt sich aus den Messungen der Schwerpunkt der Absorptionskurve ermitteln und damit die charakteristische Wellenlänge λ_s , die nach $\lambda_s/2\pi c = \tau$ die Relaxationszeit liefert. Diese dielektrische Relaxationszeit τ ist eng verknüpft mit der Umorientierung der H₂O-Dipole auf Grund der thermischen Molekularbewegung. Sie kann näherungsweise, d.h. bis auf die Einflüsse der lokalen Felder, mit dem Mittelwert der

Umorientierungszeiten identifiziert werden, der sich durch Mittelung über alle in der Lösung vorkommenden Zustände von H₂O-Molekülen ergibt. Mit steigender Konzentration c der Lösungen ändern sich ϵ_{st} und λ_s bis zu $c = 1$ bis 2 mol/l zunächst linear; für eine repräsentative Stoffauswahl sind die Steigungsmaße der Meßkurven in Tabelle 1 zusammengestellt. Den negativen Werten von $(\epsilon_{st}(c) - \epsilon_w)/c$ in der zweiten Tabellenspalte ist zu entnehmen, daß die statische Dielektrizitätskonstante durch die untersuchten gelösten Stoffe stets herabgesetzt wird.

Drei Effekte wirken dabei gleichsinnig: (a) beim Lösen werden räumliche Bereiche, die zuvor eine stark polarisierbare Wasserstruktur enthielten, durch die weit weniger polarisierbaren Partikeln der gelösten Stoffe besetzt; (b) starke Ionenfelder fixieren die Dipolrichtungen von H₂O-Molekülen in geordneten Hydrathüllen; (c) Einflüsse der Strukturbrechung bauen bevorzugt die Cluster mit ihrem hohen Beitrag zur dielektrischen Polarisation ab. Da bei jedem gelösten Stoff mehrere Einflüsse gleichzeitig wirksam sind, ist es schwierig, aus den Meßergebnissen definitive Schlüsse zu ziehen. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, daß Einflüsse, welche die Dielektrizitätskonstante erhöhen – z.B. durch Erzeugung oder Stabilisierung von Netzwerken mit tetraedrischen H-Brücken (Clustern) – sich in den Meßergebnissen nicht bemerkbar machen.

Die Relaxationszeiten sind nach Tabelle 1 stärker differenziert als die statischen Dielektrizitätskonstanten; die Angaben der dritten Tabellenspalte gliedern sich nämlich deutlich in drei Gruppen: Schwach polare neutrale Stoffe und schwache organische Elektrolyte bilden die erste Gruppe und erschweren die Umorientierung verhältnismäßig stark; in der Umgebung dieser gelösten Teilchen werden die H₂O-Dipole deutlich starrer in ihrer Orientierung festgehalten als im Mittel in reinem Wasser (Hydratation zweiter Art). Auch in der dritten Gruppe, der Gruppe fetsaurer Salze und Alkylammoniumsalze, herrscht dieser Effekt erwartungsgemäß vor, wenn er auch infolge des Einflusses der Ionenladungen nicht ganz so stark ist. Im Gegensatz hierzu wurde in der zweiten Gruppe, bei allen Alkalihalogenid-Lösungen, eine Verkürzung der mittleren Relaxationszeit, d.h. eine erleichterte Umorientierung der H₂O-Dipole gefunden; in Salzsäure ergab sich derselbe Mittelwert wie in reinem Wasser.

Daß in keinem dieser Fälle die Strukturbildung, wie sie in den geordneten Hydrathüllen des H⁺, Li⁺, Mg²⁺ und F⁻ vorliegt, die Einflüsse der Strukturbrechung überkompensiert und zur Erhöhung der mittleren Relaxationszeit führt, beruht wohl auf der Art der Mittelwertsbildung beim dielektrischen Meßverfahren. Die verschiedenen Zustände der H₂O-Moleküle gehen hier mit Gewichtsfaktoren ein, die um so größer sind, je mehr der betreffende H₂O-Zustand zur gesamten dielektrischen Polarisation beiträgt. Da die H₂O-Moleküle in geordneten Ionen-Hydrathüllen hierzu um so weniger beitragen, je stärker sie dort fixiert sind, fallen ihre relativ großen Umorientierungszeiten bei der Mittelwertsbildung nur wenig ins Gewicht.

Die Reihenfolge, in der die Elektrolyte nach Tabelle 1 die Umorientierung der H₂O-Moleküle in steigendem Maße erleichtern – HCl < NaF, LiCl < RbCl, NaJ – entspricht der Reihenfolge steigender strukturbrechender Wirkung, nur ist hier der „Nullpunkt“ der Skala: „Strukturbildung – Strukturbrechung“ aus den angegebenen Gründen gegenüber anderen Meßmethoden zur Seite der Strukturbrechung hin verschoben.

d) Chemische Verschiebung der H_2O -Protonenresonanzen in wäßrigen Lösungen

Die wesentlichsten Fortschritte bei Strukturfragen des Wassers und wäßriger Lösungen sind in den letzten Jahren mit den Mitteln der Kernresonanzspektroskopie erzielt worden. Von den Ergebnissen soll hier nur eine charakteristische Auswahl gebracht werden. Dabei ist die „chemische Verschiebung“ ein Maß für die unterschiedliche Polarität der H_2O -Molekülen in den verschiedenen Bindungszuständen, d.h. ein Maß für die mehr oder weniger starke Abschirmung der Protonen. Die anschließend aufgeführten Relaxationsmessungen liefern die bisher zuverlässigsten Aussagen über das dynamische Verhalten der H_2O -Molekülen (Umorientierungszeiten) [4*].

Mit der Methode des „inneren Standards“ haben erstmals *Hertz* und *Spalthoff* [44, 45] die chemische Verschiebung der Protonenresonanzen des Wassers an zahlreichen diamagnetischen Elektrolytlösungen im Vergleich zum reinen Wasser gemessen. Als innerer Standard dienten die Methyl-Protonen von tertiärem Butylalkohol, von dem den Lösungen oder dem reinen Wasser wenig zugegeben wurde. In den Abbildungen 15 und 16 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. In allen Fällen trat für die H_2O -Protonen nur eine Resonanzlinie auf. Daraus ist zu schließen, daß die H_2O -Molekülen zwischen den verschiedenen Zuständen so schnell austauschen, daß

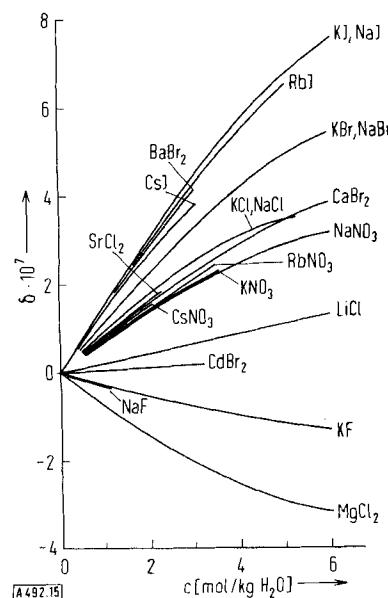


Abb. 15. Chemische Verschiebung der Resonanzfeldstärken der H_2O -Protonen in wäßrigen Lösungen anorganischer Elektrolyte in Abhängigkeit von der Konzentration relativ zu reinem Wasser bei 25 °C. $\delta = (\text{H}_c - \text{H}_0)/\text{H}_0$ [H_c = Resonanzfeldstärke der H_2O -Protonen in Lösung der Konzentration c , H_0 = Resonanzfeldstärke in reinem Wasser] [44].

[*] Bezüglich der Grundlagen und Meßmethoden der magnetischen Kernresonanz vgl. *H. Strehlow* [43].

[43] *H. Strehlow*: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. Steinkopff, Darmstadt 1962; *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 250 (1963).

[44] *H. G. Hertz* u. *W. Spalthoff*, *Z. Elektrochem.*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 63, 1096 (1959).

[45] *H. G. Hertz*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 311 (1963).

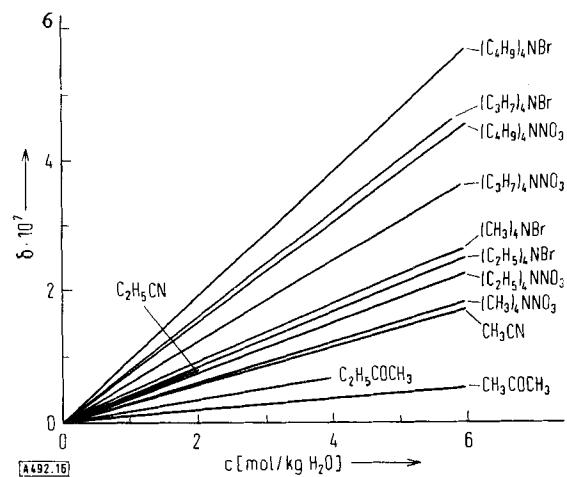


Abb. 16. Chemische Verschiebung der Resonanzfeldstärken der H_2O -Protonen in wäßrigen Lösungen von Stoffen, die Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, bei 25 °C [44].

die gemessene chemische Verschiebung einen Mittelwert über alle diese Zustände darstellt (Austausch schneller als 10⁻⁷ sec, auch in den geordneten Hydrathüllen der Erdalkali-Ionen).

Wie aus Abbildung 15 und 16 hervorgeht, sind diese Mittelwerte der chemischen Verschiebung bei fast allen untersuchten Lösungen positiv, relativ zu reinem Wasser, d.h. bei den Lösungen ist für die Resonanzbedingung der H_2O -Protonen fast stets ein etwas höheres äußeres Feld als bei reinem Wasser erforderlich. Dies bedeutet, daß in den betreffenden Lösungen der Beitrag von H_2O -Molekülen zum Mittelwert der chemischen Verschiebung überwiegt, deren Protonen durch Elektronenladungswolken stärker diamagnetisch abgeschirmt werden als Protonen in reinem Wasser. Eine negative chemische Verschiebung würde dagegen anzeigen, daß in den Lösungen der Beitrag solcher H_2O -Molekülen überwiegt, deren Protonen weniger abgeschirmt werden, d.h. die stärker polar sind als in reinem Wasser. Gerade dieses Verhalten sollte man bei H_2O -Molekülen erwarten, die in geordneten Hydrathüllen von Ionen eingebaut sind, insbesondere also bei Lösungen, die Li^+ , F^- und Erdalkali-Ionen enthalten.

Tatsächlich wurde eine negative chemische Verschiebung (siehe Abb. 15) nur an NaCl -, KF - und MgCl_2 -Lösungen gefunden. Schon die LiCl -Lösungen weisen eine positive chemische Verschiebung auf, eine noch stärkere positive Verschiebung die Lösungen von SrCl_2 , CaBr_2 und BaBr_2 . Hier werden die Einflüsse der geordneten Hydrathüllen der Kationen offensichtlich durch entgegengerichtete Wirkungen überkompensiert. Dabei kann es sich nur um Wirkungen der Halogen-Ionen Cl^- , Br^- , J^- handeln; diese Anionen verschieben somit die Resonanzen angrenzender Wasser-Protonen stark positiv. Diese positiven Verschiebungen nehmen in der angegebenen Reihenfolge sprunghaft zu, wie aus den Meßwerten der Alkalichloride, -bromide und -jodide in Abb. 15 zu erkennen ist (die Nitrate verhalten sich nahezu wie die Chloride). Die Alkalimetall-Ionen Na^+ bis Cs^+ unterscheiden sich in ihrer Wirkung nur geringfügig. Es handelt sich somit um einen für die größeren, leicht polarisierbaren Anionen charakteristischen

Einfluß, offensichtlich um denselben Effekt, der in Abschnitt II.1 für den Abbruch der Wasserstruktur verantwortlich gemacht wurde: Protonen angrenzender H_2O -Moleküle werden von Randpartien der Ladungsverteilung der Ionen umhüllt und abgeschirmt; der (innere) Diamagnetismus dieser abschirmenden Elektronenladungen verursacht die positive chemische Verschiebung. Eine positive Verschiebung der Protonenresonanzen wurde übrigens auch in reinem Wasser mit steigender Temperatur beobachtet; sie nimmt linear mit der Temperatur zu und beträgt bei 100°C $\delta = 7 \cdot 10^{-7}$, relativ zu reinem Wasser bei 25°C [44]. Hierin kommt zum Ausdruck, daß im Mittel die H_2O -Moleküle im Wasser mit steigender Temperatur, d.h. mit fortschreitendem thermischen Zerfall der Struktureinheiten in der Folge Cluster \rightarrow Molekellaggregate \rightarrow Einzelmolekülen weniger polar werden. Da die Molekellaggregate zahlreiche nicht tetraedrische Wasserstoffbrücken enthalten, sind die H_2O -Moleküle hier im Mittel schwächer polar – die Protonen stärker abgeschirmt – als in den tetraedrischen Wasserstoffbrücken der fluktuierenden Cluster; im ungebundenen Zustand, d.h. als Einzelmoleküle, sind die H_2O -Moleküle wiederum schwächer polar als in den Molekellaggregaten. (Messungen an Wasserdampf sowie an stark verdünnten Lösungen von H_2O in Tetrachlorkohlenstoff ergaben für H_2O -Einzelmolekülen die starke positive Verschiebung $\delta = 4,3 \cdot 10^{-6}$ relativ zu reinem Wasser bei 25°C).

Die überraschende Linearität im Temperaturgang der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz in reinem Wasser hängt zweifellos mit der Überlagerung dieser beiden Effekte zusammen. Im Eis, in dem die maximale Zahl tetraedrischer Wasserstoffbrücken auftritt – zwei je H_2O -Molekeln – hat man hiernach eine verhältnismäßig starke negative Verschiebung relativ zum flüssigen Wasser zu erwarten. Allerdings ist diese nicht meßbar, da die Resonanzsignale im Eis (wie meist beim festen Zustand) so breit sind, daß die Resonanzfrequenzen bei weitem nicht mit der erforderlichen Genauigkeit (± 1 Hz für die Beispiele in Abb. 15) ermittelt werden können. Falls jedoch die „eisartigen“ Cluster in flüssigem Wasser durch gelöste Stoffe vermehrt und stabilisiert werden sollten, so müßte dies als negative chemische Verschiebung der Protonenresonanzen des Wassers in den betreffenden Lösungen beobachtbar sein. Hertz und Spalthoff [44] haben durch Messungen an quartären Ammoniumsalzen und an sich in Wasser neutral lösenden organischen Stoffen nach dieser „Eisberg-Bildung“ (Frank und Evans [38]) gesucht.

Wie Abbildung 16 zeigt, wurden jedoch stets positive Verschiebungen relativ zu reinem Wasser gefunden, und zwar zunehmend positiv mit steigender Länge der Alkylgruppen. Hiernach kann es sich bei der verstärkten Strukturierung des Wassers in der Umgebung unpolarer Gruppen, der sogenannten „Hydratation zweiter Art“ nicht um „eisartige“ Strukturen handeln. Vielmehr müssen hier Verknüpfungen zwischen benachbarten H_2O -Molekülen vorliegen, bei denen die Protonen elektrostatisch stärker abgeschirmt sind, d.h. Verknüpfungen nach Art der in Abschnitt I.2 angeführten nicht tetraedrischen Wasserstoffbrücken.

e) Kernmagnetische Relaxationsraten

Vorübergehende Störungen der thermischen Gleichgewichtsverteilung der Kernspins auf die Energiezustände im Magnetfeld klingen mit einer Zeitkonstanten T_1 ab. Der für die Ausgleichsgeschwindigkeit charakteristische Reziprokwert $1/T_1$ der Protonen-Kernspins der H_2O -Moleküle im Wasser und in wässrigen Lösungen kann, wie Hertz und Zeidler [46a] gezeigt haben, zu Aussagen über die Dauer ausgewertet werden, welche die H_2O -Moleküle im Mittel für eine (gehemmte) Drehung benötigen. Diese „Umorientierungszeiten“ sind den gemessenen Relaxationsraten der Protonen-Kernspins annähernd proportional. Die angegebene Mittelung über Zustände verschiedener „Beweglichkeit“ von H_2O -Molekülen liefert zuverlässigere Werte hinsichtlich Strukturbildung und Strukturbrechung in Elektrolytlösungen als das besprochene dielektrische Verfahren der Mittelung über die Umorientierungszeiten von H_2O -Dipolen.

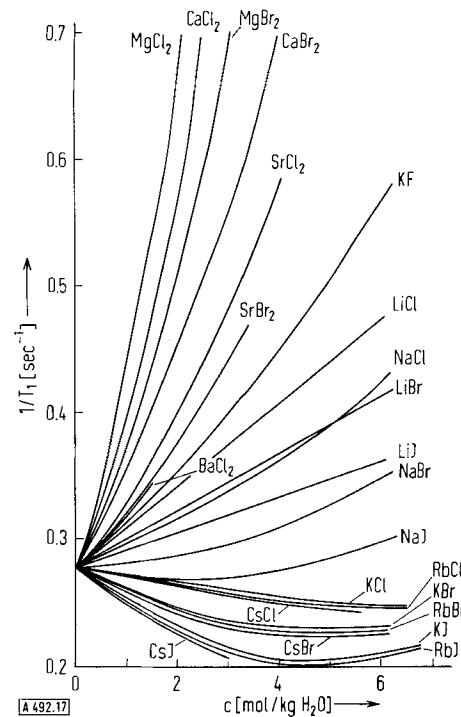


Abb. 17. Gemessene Relaxationsrate $1/T_1$ der Kernresonanz der H_2O -Protonen in wässrigen Lösungen anorganischer Elektrolyte in Abhängigkeit von der Konzentration bei 25°C ([45] und persönliche Mitteilung von H. G. Hertz und M. D. Zeidler).

Nach Abbildung 17 sind in den Lösungen der Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate des Kaliums, des Rubidiums und des Caesiums die Relaxationsraten, und damit die Umorientierungszeiten, im Mittel kleiner als in reinem Wasser. Hier herrscht somit Strukturbrechung vor; die Ionen-Hydratation ist überwiegend ungeordnet, das dynamische Verhalten des Wassers in der Lösung relativ „fluid“. In den Lösungen der Li- und Na-Salze, des KF und CsF sowie der Erdalkalihalogenide sind die mittleren Umorientierungszeiten der H_2O -Moleküle größer als in reinem Wasser, hier liegt über-

[46a] H. G. Hertz u. M. D. Zeidler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 774 (1963); M. D. Zeidler, Dissertation, Universität Münster, 1963.

wiegend geordnete Ionen-Hydratation mit relativ „starrem“ dynamischen Verhalten des Wassers vor^[*]. Die Methode wurde von *Hertz* und *Zeidler* insbesondere zur Untersuchung der Hydratation unpolarer Gruppen in wäßriger Lösung ausgebaut^[46b]. Um bei den Messungen Störungen durch die Protonen gelöster Stoffe zu vermeiden, wurden bei einer Methode nur perdeuterierte Verbindungen eingesetzt, wie in Abb. 18 am Beispiel des Dimethylsulfoxids, des Kaliumacetats und des Tetramethylammonium-nitrats angegeben. Mit

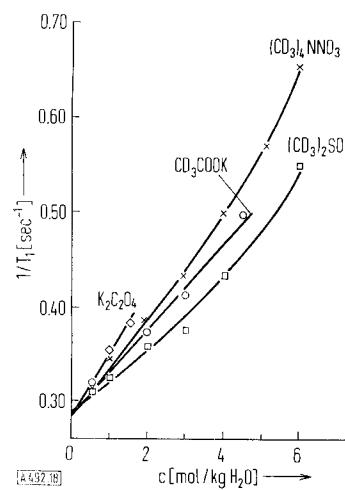


Abb. 18. Gemessene Relaxationsrate $1/T_1$ der Kernresonanz der H_2O -Protonen in wäßrigen Lösungen organischer Stoffe, die keine Protonen enthalten, in Abhängigkeit von der Konzentration bei 25°C [46b].

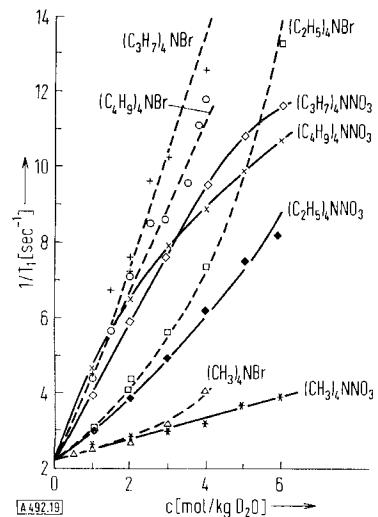


Abb. 19. Gemessene Relaxationsrate $1/T_1$ der Kernquadrupolresonanz der D_2O -Deuteronen in Lösungen von Tetraalkylammoniumsalzen in D_2O bei 25°C [46b].

[*] Zusatz bei der Korrektur: *D. W. McCall* und *D. C. Douglas*, J. physic. Chem. 69, 2001 (1965), haben mit der NMR-Spincho-methode die Selbstdiffusion des H_2O in reinem Wasser und in Elektrolytlösungen bei 23°C gemessen. Mit steigender Konzentration nimmt der Selbstdiffusionskoeffizient – Mittelwert über alle in der Lösung enthaltenen H_2O -Molekülen – normalerweise ab; bei KBr , KJ , CsJ und KNO_3 wurde dagegen eine Zunahme gefunden. Die Konzentrationsabhängigkeit ist der der Zähigkeit der Lösungen weitgehend analog. Die Autoren setzen ihre Ergebnisse in Parallele zur chemischen Verschiebung der Protonenresonanzen (Abb. 15); erheblich besser und bis auf Einzelheiten stimmen sie jedoch mit dem Konzentrationsverlauf der Relaxationsraten in Abb. 17 überein.

[46b] *H. G. Hertz* u. *M. D. Zeidler*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 821 (1964).

steigender Konzentration dieser Stoffe (ebenso bei Kaliumoxalat) nimmt die mittlere Umorientierungszeit der H_2O -Molekülen stetig zu.

Eine andere Möglichkeit der Untersuchung H-haltiger gelöster Stoffe besteht darin, schweres Wasser als Lösungsmittel zu verwenden und die Kernquadrupolresonanz der Deuteronen zur Messung der Umorientierungszeiten der D_2O -Molekülen heranzuziehen. Meßergebnisse an quartären Ammoniumsalzen sind in Abbildung 19 dargestellt. Man erkennt, wie die räumliche Festlegung der D_2O -Molekülen von den Methyl- über die Äthyl- zu den Propylgruppen stufenweise zunimmt. Bei den Butylgruppen ist der Effekt wieder etwas geringer; hier macht sich offensichtlich schon eine Knäuelung oder Micellbildung bemerkbar. Qualitativ die gleichen Befunde ergaben sich an der homologen Reihe der Fettsäuren und der fettsauren Salze in schwerem Wasser [46b]. Auch aus der Zunahme der Relaxationsraten mit steigender Temperatur, die bis 80°C gemessen wurde, läßt sich schließen, daß diese Lösungen H_2O -Molekülen enthalten, deren Umorientierung energetisch stärker gehemmt ist als in reinem Wasser. Diese Messungen geben den bisher unmittelbarsten Beweis für eine Strukturbildung der H_2O -Molekülen in der Umgebung unpolarer Gruppen [47].

Einige charakteristische numerische Ergebnisse der kernmagnetischen Relaxationszeitmessungen sind in Abbildung 20 am Beispiel der wäßrigen Lösung von Tetraäthylammoniumbromid zusammengestellt. Der Hydratationsbereich der Ionen ist jeweils angedeutet. Die Zahlen an den gebogenen Pfeilen geben die Umorientierungszeiten der betreffenden Partikeln an, die Zahlen an den geraden Pfeilen bedeuten die mittlere Verweilzeit der Partikeln an einem bestimmten Ort

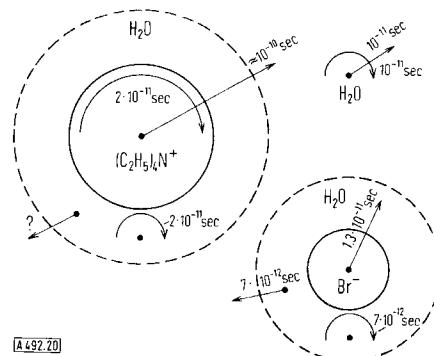


Abb. 20. Umorientierungs- und Verweilzeiten der H_2O -Moleküle in verschiedenen räumlichen Bereichen sowie der Ionen in einer wäßrigen Lösung von Tetraäthylammonium-bromid bei 25°C . Über die Bereichseinteilung und Zeitwerte vgl. *H. G. Hertz* und *M. D. Zeidler* [46a, 46b].

zwischen zwei Platzwechselsprüngen. Diese Verweilzeiten wurden aus der Selbstdiffusion der Teilchen ermittelt. In reinem Wasser können beide Zeiten zu 10^{-11} sec angesetzt werden. Im Hydratationsbereich des Brom-Ions sind die H_2O -Moleküle mit $7 \cdot 10^{-12}$ sec für Umorientierung und Platzwechsel beweglicher als in reinem Wasser; in der Umgebung des Tetraäthylammonium-Ions benötigen sie $2 \cdot 10^{-11}$ sec für eine Umorientierung, sind also etwas starrer gebunden als im Mittel in reinem Wasser. Dieselbe Umorientierungszeit ergibt sich für das quartäre Ammonium-Ion selbst; für diese große und träge Partikel ist der Wert bemerkenswert klein und zeigt, daß das Ion innerhalb seiner „Hydratationsphäre 2. Art“ bei der Rotation nur wenig behindert wird, wie man es auch erwarten sollte, da zwischen den Alkylgruppen

[47] *H. G. Hertz*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 907 (1964).

pen und den benachbarten H_2O -Molekülen spezifische (orientierungsabhängige) Wechselwirkungen fehlen. Beim Brom-Ion ist die Verweilzeit innerhalb seines Hydratationsbereichs mit $1,3 \cdot 10^{-11}$ sec bemerkenswert kurz; dies hängt zweifellos mit der erhöhten Beweglichkeit der H_2O -Molekülen in diesem Bereich zusammen.

Abbildung 20 zeigt, daß die Beschreibung der Einflüsse gelöster Teilchen auf die Struktur des Wassers durch Bereiche der „Strukturbrechung“ und „Strukturbildung“ nur eine erste grobe Näherung darstellt. Für die physikalisch-chemi-

schen Eigenschaften der Lösungen ist darüberhinaus das dynamische Verhalten der H_2O -Molekülen in den verschiedenen Strukturbereichen, ihre Beweglichkeit hinsichtlich Umorientierung und Platzwechsel, entscheidend wichtig. Manche in der Literatur auftretenden scheinbaren Widersprüche erklären sich dadurch, daß verschiedene Meßmethoden über die von den H_2O -Molekülen kurzzeitig durchlaufenen Zustände in verschiedener Weise mitteln.

Eingegangen am 17. März 1965 [A 492]

Grundlagen und Entwicklung des Verfahrens zur Trennung der Elemente Zirkonium und Hafnium durch Verteilen ihrer Thiocyanate^[1]

VON PROF. DR. WERNER FISCHER GEMEINSAM MIT DR. B. DEIERLING, DR. H. HEITSCH,
DR. G. OTTO, DR. H.-P. POHLMANN UND DR. K. REINHARDT

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE HANNOVER

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Verteilungsgleichgewichte von Zirkonium- und Hafniumthiocyanat zwischen Wasser und Methyl-isobutyl-keton werden in Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Da das System in extremer Weise vom Nernstschen Verteilungssatz abweicht, ist eine weitgehende Trennung der beiden Elemente durch vielstufige Verteilung in einem Arbeitsgang nicht ohne weiteres möglich. Durch geeignete Zusätze und eine neue Art der Phasenführung gelang es jedoch, ein kontinuierliches Verfahren für präparative und technische Zwecke zu entwickeln, mit dem sich mit 23 Mischer-Absetzern aus einem Zirkonium-Hafnium-Gemisch (Hafnium-Gehalt: 1 bis 2 %) ein ZrO_2 -Präparat mit < 10 ppm HfO_2 und gleichzeitig ein HfO_2 -Präparat mit 0,3 % ZrO_2 gewinnen läßt.

Die Vorteile der Trennung durch Verteilen zwischen zwei flüssigen Phasen kommen besonders dann zur Geltung, wenn Stoffe mit sehr ähnlichen Eigenschaften voneinander zu scheiden sind: Die Einfachheit, mit der eine multiplikative Wiederholung des Einzelschrittes ausgeführt werden kann, die Möglichkeit kontinuierlicher und mechanisierter Arbeitsweise und die Ausführbarkeit bei Raumtemperatur sparen Zeit und Energie. Das Fehlen von Störungen durch Absorption, Mischkristallbildung und dergleichen läßt grundsätzlich gleichbleibende Trennwirkung bis zu höchsten Reinheitsgraden zu. Die Verteilungstrennung der Thiocyanate von Zirkonium und Hafnium zwischen zwei Lösungsmitteln ist zusätzlich ausgezeichnet durch Trennfaktoren erheblicher Größe und durch die Möglichkeit, in beiden Phasen bei hohen Konzentrationen arbeiten zu können. Das letztere ist für die Anwendung des Verfahrens im präparativen und technischen Maßstab von entscheidender Bedeutung, weil so die erforderlichen Flüssigkeitsvolumina und damit die Ausmaße der Apparatur klein gehalten werden können.

Allerdings treten auch einige Schwierigkeiten auf: Die leichte Oxidierbarkeit der Thiocyanäure und die Hydrolysenneigung der Zirkonium- und Hafniumsalze machen zwar nur wenige Vorsichtsmaßnahmen erforderlich; grundsätzliche Probleme aber wirft die starke Variabilität der Verteilung mit den Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration der notwendigen fünf bis sechs Reaktionspartner) auf. Sie macht es fast unmöglich, sich einen vollständigen Überblick über die Lage der Gleichgewichte zu verschaffen, und aus den extremen Schwankungen der Verteilungskoeffizienten ergeben sich besondere Schwierigkeiten verfahrenstechnischer Art.

Vor etwa 15 Jahren wurde die Zirkonium-Hafnium-Trennung für die Kernenergetik bedeutsam wegen der großen Unterschiede der beiden Elemente im Einfangquerschnitt für Neutronen und wegen der guten Materialeigenschaften des Zirkoniummetalls. Da hohe Forderungen an die Reinheit gestellt wurden (z. B. < 100 ppm Hf im Zr), schien eine Trennung durch multiplikative Verteilung besonders geeignet. Deshalb griffen sowohl amerikanische Forscher (1949) als auch wir (1950) frühere Beobachtungen^[2] auf, wonach bei der Vertei-

[1] 16. Mitteilung über die Trennung anorganischer Stoffe durch Verteilen zwischen zwei flüssigen Phasen. — 15. Mitteilung: W. Fischer, K.-J. Bramekamp, M. Klinge u. H.-P. Pohlmann, Z. anorg. allg. Chem. 329, 44 (1964).

[2] W. Chalybaeus, Dissertation, Universität Freiburg 1942; W. Fischer u. W. Chalybaeus, Z. anorg. Chem. 255, 79 (1947); W. Fischer, W. Chalybaeus u. M. Zumbusch, ibid. 255, 277 (1948).