

## Hydratstruktur und zwischenmolekulare Wechselwirkung in Polyelektrolyten

Von G. Zundel[\*]

*Bei der Hydratation ist die zwischenmolekulare Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung, denn die Ionen verändern die Eigenschaften ihrer Hydratwassermoleküle, und umgekehrt nehmen die Wassermoleküle wesentlichen Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen den Ionen. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können diese Vorgänge im Detail studiert werden; sie gibt darüberhinaus ein Bild der Hydratstruktur. Die IR-Spektroskopie zeigt auch, daß die Überschuß-Protonen in Energiebändern vorliegen und ermöglicht den Nachweis der zwischen tunnelnden Protonen wirkenden Protonen-Dispersionskräfte. Die Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen von Polyelektrolyten sind ein Beitrag zum Verständnis der vielen biologischen Vorgänge, die durch das Verhalten von Ionen bestimmt werden.*

### 1. Einleitung

Im biologischen Geschehen kommt der zwischenmolekularen Wechselwirkung eine ebenso große Bedeutung zu wie der chemischen Bindung. Diese „zwischenmolekulare“ Wechselwirkung beruht auf schwachen Bindungen, z. B. Wasserstoffbrücken, die die Moleküle oder aber auch die funktionellen Gruppen eines Makromoleküls verknüpfen. Sie ist insbesondere für die Vorgänge bei der Hydratation entscheidend und damit wichtig für alle biologischen Vorgänge, an denen Ionen beteiligt sind.

Für die Untersuchung der zwischenmolekularen Wechselwirkung sind solche Methoden der Molekülphysik besonders geeignet, die nur mit einem kleinen Eingriff in das System verbunden sind. Da die IR-Quanten nur eine relativ kleine Energie haben, so daß sie keine wesentlichen Veränderungen der Substanzen verursachen, bietet sich die IR-Spektroskopie als vielversprechende Methode an. Die innermolekularen Schwingungen liegen im mittleren Infrarot. Die Banden dieses Bereichs geben Auskunft über die Veränderungen, die die Moleküle durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen erfahren, denn diese Wechselwirkungen

beeinflussen die Potentialverhältnisse in den Molekülen und verschieben deshalb die IR-Banden. Hinzu kommt, daß man im fernen Infrarot die Banden der zwischenmolekularen Schwingungen beobachten kann. Damit könnte man direkt auf die zwischenmolekularen Bindungen schließen, die für die Kenntnis der Natur des flüssigen Zustands sehr wichtig sind. Derartige Untersuchungen im fernen Infrarot hat man bis heute jedoch kaum unternommen.

Bei der spektroskopischen Untersuchung homogener, flüssiger Elektrolytlösungen tritt folgende Schwierigkeit auf: Neben dem Hydratwasser ist meist auch noch Wasser vorhanden, das von den Ionen wenig oder nicht beeinflusst wird. Die IR-Banden dieses Wassers überdecken aber sehr störend die Banden des Hydratwassers. Die IR-Spektroskopie ist daher bevorzugt für die Untersuchung sehr konzentrierter Elektrolytlösungen und ganz besonders für die Untersuchung von Polyelektrolyten geeignet.

Dieser Aufsatz befaßt sich mit Untersuchungen an organischen Ionenaustauschern, und zwar Salzen und Säuren, die sich von Polystyrol ableiten. Bei diesen sind die Ionen der einen Art an ein polymeres Gerüst fixiert (Festionen), während sich die Ionen der anderen Art mehr oder weniger frei in diesem Gerüst bewegen. Derartige Ionenaustauscher sind einfache Modellsubstanzen für Systeme aus Biopolymeren.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Zundel  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
8 München 2, Sophienstraße 11

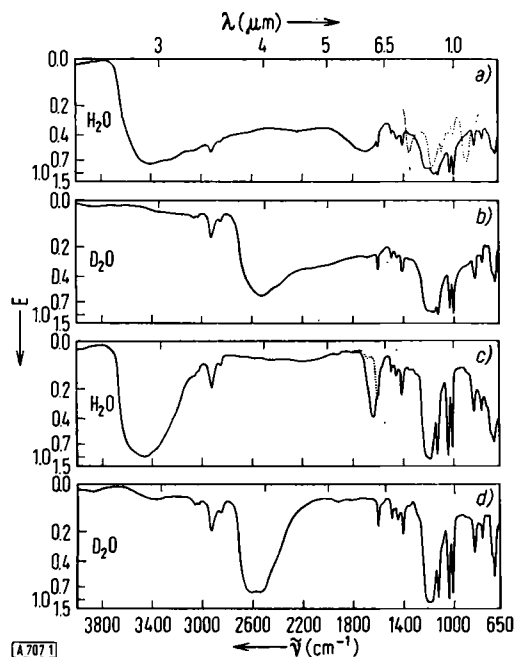


Abb. 1. IR-Spektren von a) Polystyrol-sulfonsäure, H<sub>2</sub>O-hydratisiert; — bei 98 % relativer Luftfeuchtigkeit [\*], .... scharf getrocknete Folie; b) Polystyrol-sulfonsäure, D<sub>2</sub>O-hydratisiert; — bei Luftfeuchtigkeit über gesättigter BaCl<sub>2</sub>-Lösung in D<sub>2</sub>O; c) Na<sup>+</sup>-Salz der Polystyrol-sulfonsäure, H<sub>2</sub>O-hydratisiert, — bei 98 % relativer Luftfeuchtigkeit, .... scharf getrocknete Folie; d) Na<sup>+</sup>-Salz der Polystyrol-sulfonsäure, D<sub>2</sub>O-hydratisiert, — bei Luftfeuchtigkeit über gesättigter BaCl<sub>2</sub>-Lösung in D<sub>2</sub>O. Bandenlagen der Schwingungen der Anionen und Säuregruppen s. Tabelle 1. Valenzschwingungen H<sub>2</sub>O (3700–2800 cm<sup>-1</sup>), D<sub>2</sub>O (2750–2050 cm<sup>-1</sup>), Scherenschwingungen H<sub>2</sub>O (um 1640 cm<sup>-1</sup>), D<sub>2</sub>O (um 1206 cm<sup>-1</sup>, in Abb. 1 verdeckt).

[\*] Als das Spektrum aufgenommen wurde, stand die Folie mit Wasserdampf dieses Druckes im Gleichgewicht.

Zunächst wird ein Überblick über die IR-Banden gegeben werden, die bei diesen Substanzen [\*] Aussagen über die zwischenmolekulare Wechselwirkung gestatten. Dies sind erstens die Banden, die von Schwingungen in den Anionen herrühren. In Abbildung 1 beobachtet man beim Natriumsalz der Polystyrol-sulfonsäure die antisymmetrische und die symmetrische SO-Valenzschwingung der  $-\text{SO}_3^-$ -Ionen (1) und bei der nicht dissoziierten Polystyrol-sulfonsäure die antisymmetrische sowie die symmetrische Valenzschwingung der S=O-Doppelbindungen und die Valenzschwingung der S–O-Einfachbindung der  $-\text{SO}_2\text{OH}$ -Gruppe (6). Zweitens geben die Banden der Hydratwassermoleküle – die Valenzschwingungen und die Scherenschwingung – Auskunft. Drittens erlaubt bei den Säuren, wenn sie dissoziiert sind, eine Kontinuumsabsorption interessante Aussagen. Wenn die Säuren nicht dissoziiert, aber assoziiert sind, wird dies durch ein Bandenpaar angezeigt, das die OH- bzw. OD-Säuregruppen verursachen (s. Abb. 5).

[\*] Herstellung der Substanzen und Untersuchungsmethoden s. [1–6].

[1] G. Zundel: Hydration and Intermolecular Interaction. Academic Press, New York 1969.

[2] G. Zundel, H. Noller u. G.-M. Schwab, Z. Naturforsch. 16b, 716 (1961).

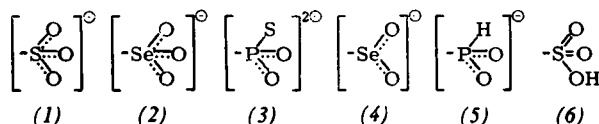
[3] G. Zundel, Z. Naturforsch. 23b, 119 (1968).

[4] G. Zundel, Kunststoff-Rdsch. 15, 166 (1968).

[5] G. Zundel, A. Murr u. G.-M. Schwab, Z. Naturforsch. 17a, 1027 (1962).

[6] G. Zundel, Chemie-Ing.-Techn. 35, 306 (1963).

In den Festionen (1)–(5) findet man jeweils drei oder zwei weitgehend gleiche XO-Bindungen (Abb. 2 zusammen mit Tabelle 1). Der mesomere Bindungsaus-



gleich in den Anionen ist demnach sehr groß. Die  $-\text{SO}_3^-$ - und die  $-\text{SeO}_3^-$ -Ionen haben, sofern sie von ihrer Umgebung isoliert sind, hiernach Pyramidenstruktur, d.h.  $C_{3v}$ -Symmetrie.

### 2.1. Kation-Anion-Wechselwirkung [7]

Die antisymmetrische Valenzschwingung einer Gruppe mit  $C_{3v}$ -Symmetrie ist entartet, d.h. zwei Schwingungen haben den gleichen Wellenzahlenwert [8]. Man beobachtet aber im Spektrum scharf getrockneter Folien der Salze der Polystyrol-sulfonsäure statt der erwarteten einen Bande bei 1200 cm<sup>-1</sup> ein Dublett (Abb. 3) [9]. Demnach ist die Entartung aufgehoben. Diese Aufspaltung ist meist um so größer, je kleiner das Kation und je größer dessen Wertigkeit, d.h. je größer das Kationfeld am Anion ist. Beim  $-\text{SO}_3^-$ -Ion ist diese Aufspaltung größer als beim  $-\text{SeO}_3^-$ -Ion; sie wird also auch um so größer, je polarisierbarer das Anion ist. Die Aufhebung der Entartung beruht auf einer unsymmetrischen Polarisation der Anionen durch die Kationen, d.h. auf einer Störung des mesomeren Bindungsausgleichs in den Anionen. Sie hängt demnach eng mit der Induktionswechselwirkung Kation-Anion zusammen.

Andere Arten der Kation-Anion-Wechselwirkung, z.B. die kovalente Wechselwirkung, vergrößern die Aufspaltung der Bande, wenn sie die Struktur des Anions verändern. So ist die Aufspaltung in Gegenwart von Ionen der Übergangselemente wesentlich größer als man im Hinblick auf das Kationfeld erwarten sollte. In Abb. 3a zeigt dies der Vergleich des  $\text{Zn}^{2+}$ - mit dem  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion. Schließlich ist die Aufspaltung bei sehr kleinen mehrwertigen Kationen nicht so groß wie sie es als Folge des Kationfeldes sein müßte. Das ist auf den Einfluß der Felder der benachbarten Anionen zurückzuführen [1].

### 2.2. Lage der Kationen zu den Anionen

Das Kation muß unsymmetrisch zu den O-Atomen des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions liegen, denn nur dann kann es die  $C_{3v}$ -Symmetrie stören. Darüber hinaus läßt sich ableiten, daß das Kation an einem bestimmten der drei O-Atome liegen muß, und zwar in Richtung einer der SO-Bindungen. Man findet nur die beiden Banden, die

[7] G. Zundel u. A. Murr, Z. Naturforsch. 21a, 1640 (1966).

[8] K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York 1963, S. 87.

[9] Bei 1128 cm<sup>-1</sup> überlagert sich eine Schwingung des Benzolrings [1].

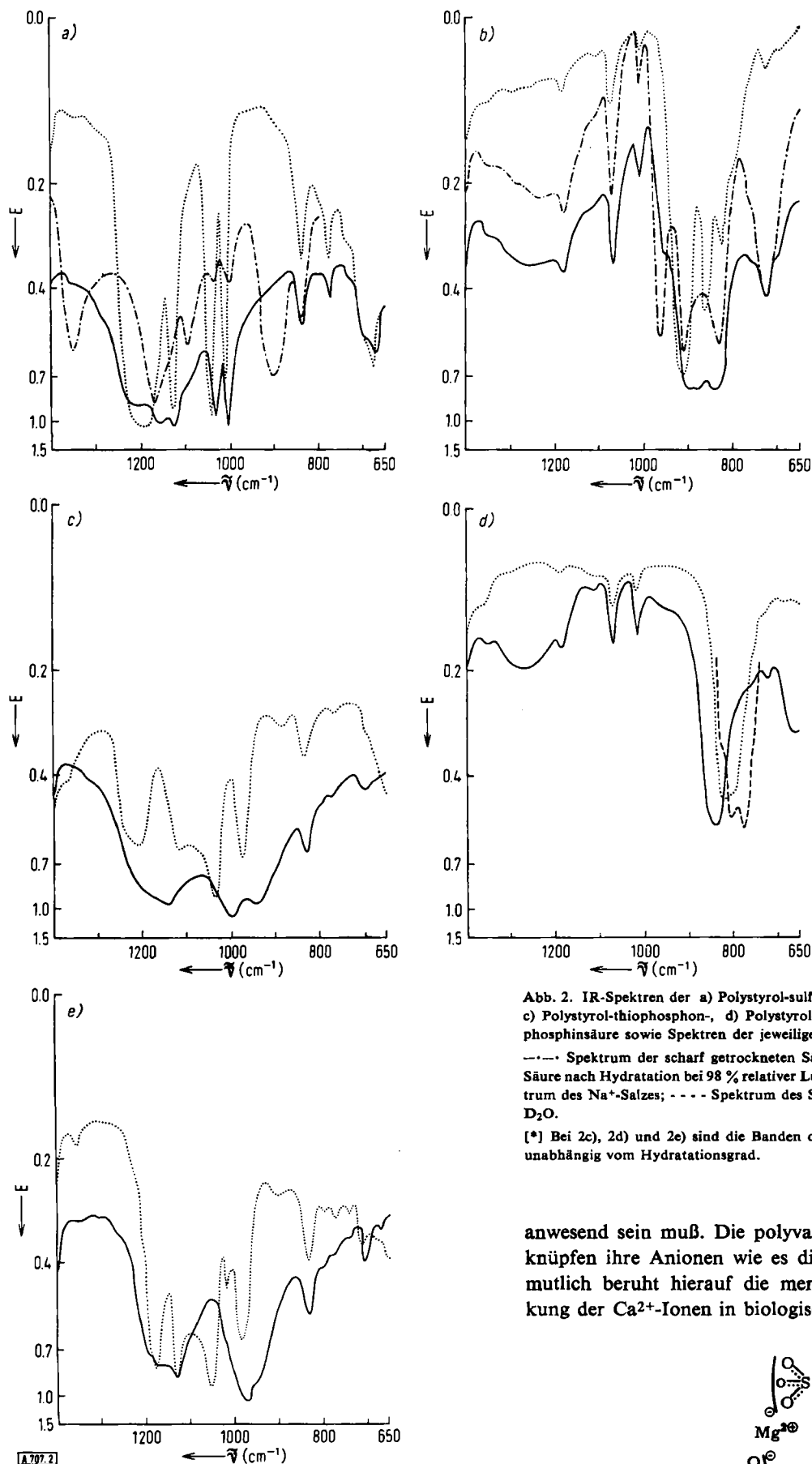
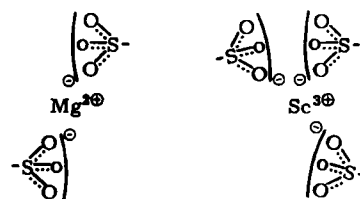


Abb. 2. IR-Spektren der a) Polystyrol-sulfon-, b) Polystyrol-selenon-, c) Polystyrol-thiophosphon-, d) Polystyrol-selenin- und e) Polystyrol-phosphinsäure sowie Spektren der jeweiligen Na<sup>+</sup>-Salze.

— · — · — Spektrum der scharf getrockneten Säure [\*]; — Spektrum der Säure nach Hydratation bei 98 % relativer Luftfeuchtigkeit [\*]; ... Spektrum des Na<sup>+</sup>-Salzes; - - - Spektrum des Salzes nach Hydratation mit D<sub>2</sub>O.

[\*] Bei 2c), 2d) und 2e) sind die Banden der Säure in diesem Bereich unabhängig vom Hydratationsgrad.

anwesend sein muß. Die polyvalenten Kationen verknüpfen ihre Anionen wie es die Formel zeigt. Vermutlich beruht hierauf die membrandichtende Wirkung der Ca<sup>2+</sup>-Ionen in biologischen Systemen [9].



bei der Aufhebung der Entartung entstehen, und keine Bande einer entarteten Schwingung um 1200 cm<sup>-1</sup>. Daraus ergibt sich, daß an allen Anionen ein Kation

[9] H. Schmidt u. R. Staempfli, *Helv. physiol. pharmacol. Acta* 15, 200 (1957).

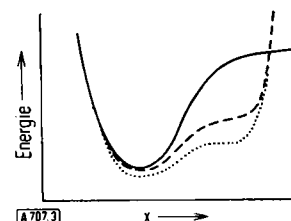
Tabelle 1. Banden der Anionen bei Polystyrolderivaten und Zuordnung der Banden (VS = Valenzschwingung).

Substanz	Na <sup>+</sup> -Salz, Banden	Säure, Banden	
		bei hohem Hydratationsgrad	nach scharfer Trocknung
Polystyrol-sulfonsäure oder Na <sup>+</sup> -Salz	um 1200 cm <sup>-1</sup> , antisymm.VS [a]; 1040 cm <sup>-1</sup> , symm. VS von —SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)	um 1200 cm <sup>-1</sup> , antisymm.VS [a]; 1034 cm <sup>-1</sup> , symm. VS von —SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)	1350 u. 1172 cm <sup>-1</sup> , antisymm. bzw. symm.VS der Doppelbindungen; 907 cm <sup>-1</sup> , VS Einfachbindung von —SO <sub>2</sub> OH (6)
Polystyrol-selenonsäure oder Na <sup>+</sup> -Salz	909 cm <sup>-1</sup> , antisymm.VS; 860 cm <sup>-1</sup> , symm. VS von —SeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2)	879 cm <sup>-1</sup> , antisymm.VS; 847 cm <sup>-1</sup> , symm.VS von —SeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (2) [b]	965 u. 911 cm <sup>-1</sup> , antisymm.bzw. symm.VS der Doppelbindungen; 725 cm <sup>-1</sup> , VS der Einfachbindung von —SeO <sub>2</sub> OH (7)
Polystyrol-thiophosphonsäure oder Na <sup>+</sup> -Salz	1218 cm <sup>-1</sup> , antisymm.PO-VS; 1037 cm <sup>-1</sup> , symm. PO-VS von —PSO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (3)	1170 cm <sup>-1</sup> , VS der PO-Doppelbindung von —POSHOH (8), unabhängig vom Hydratationsgrad [c]	
Polystyrol-seleninsäure oder Na <sup>+</sup> -Salz	803 cm <sup>-1</sup> [d], symm. VS; 776 cm <sup>-1</sup> [d], antisymm. VS von —SeO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (4)	839 cm <sup>-1</sup> , VS der SeO-Doppelbindung, verschiebt sich bei scharfer Trocknung ein wenig nach größeren Wellenzahlen; 658 cm <sup>-1</sup> , VS der SeO-Einfachbindung von —SeOOH (9), unabhängig vom Hydratationsgrad	
Polystyrol-phosphinsäure oder Na <sup>+</sup> -Salz	1183 cm <sup>-1</sup> , antisymm. PO-VS; 1056 cm <sup>-1</sup> , symm. PO-VS von —PHO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (5)	1170 cm <sup>-1</sup> , VS der PO-Doppelbindung; 965 cm <sup>-1</sup> , VS der PO-Einfachbindung von —PHOOH (10), unabhängig vom Hydratationsgrad	

[a] Dublett wegen Aufhebung der Entartung. [b] Daneben — jedoch nur schwach — auch die bei scharfer Trocknung beobachteten Banden. [c] Lage der Einfachbindung s. [1]. [d] Bei kräftiger D<sub>2</sub>O-Hydratation vermessen.

### 2.3. Dissoziationsvorgang bei Salzen und Natur der Ionenpaare [10]

Die Aufspaltung der Bande nimmt mit zunehmendem Hydratationsgrad ab (Abb. 3b), ist aber auch bei einem Hydratationsgrad >5 noch vorhanden, wie der Vergleich mit den Wasseradsorptionsisothermen dieser Substanzen [11–15] zeigt. Die Bindungen zwischen Kationen und Anionen werden mit wachsendem Hydratationsgrad zunehmend gelockert; die Kationen hal-



Schema 1. Schematische Darstellung der Potentialverhältnisse bei der Dissoziation der Salze.

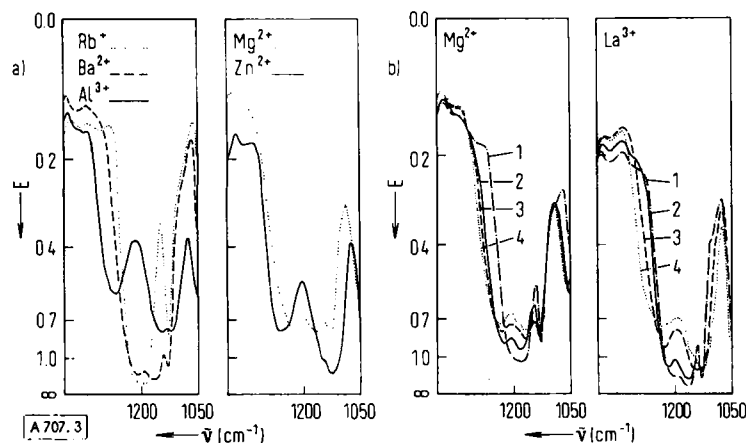


Abb. 3. Bandendublett der antisymmetrischen Valenzschwingungen der SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen a) bei Anwesenheit von Rb<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> und Zn<sup>2+</sup>, Spektren scharf getrockneter Folien, b) in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad [\*], 1 bis 4 abnehmender Hydratationsgrad.

[\*] Der Hydratationsgrad ist definiert als Anzahl Wassermoleküle pro Kation.

[10] G. Zundel u. A. Murr, *Electrochim. Acta* (London) 12, 1147 (1967).

[11] E. Glueckauf u. G. P. Kitt, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 228, 322 (1955).

[12] G. Dickel, *Chem. Techn.* 1958, 449.

[13] G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas u. J. W. Hartmann, *Z. physik. Chem. N.F.* 20, 121 (1959).

[14] G. Dickel u. J. W. Hartmann, *Z. physik. Chem. N.F.* 23, 1 (1960).

[15] D. Dolar, S. Lapanje u. S. Paljk, *Z. physik. Chem. N.F.* 34, 360 (1962).

ten sich aber auch bei einem recht beträchtlichen Hydratationsgrad noch in ihren Anionen auf. Diese Vorgänge bei der Dissoziation der Salze veranschaulicht Schema 1. Die Kationen liegen in einer Potentialmulde an den O-Atomen der korrespondierenden Anionen. Diese wird durch die Felder der Hydratwassermoleküle aufgebogen, was die vorübergehende Ablösung eines Kations von einem Anion begünstigt. Die Stärke der Bindung in Ionenpaaren ist somit eine Funktion des Solvatationsgrades und des solvatisierenden Mediums. Auf der vorübergehenden Ablösung beruht die elektrische Leitfähigkeit: Ein Kation „springt“ zum benachbarten Anion und zwingt das dort befindliche zu einem entsprechenden Sprung. Dabei nehmen die Kationen einen Teil ihrer Hydratwassermoleküle mit.

### 2.4. Die Hydratation bei kleinem Hydratationsgrad

#### 2.4.1. Folgen der Kation-Wasser-Wechselwirkung

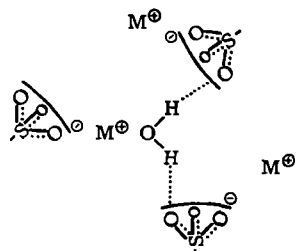
In Tabelle 2 sind Maxima der breiten Banden der OH-Valenzschwingung von Hydratwassermolekülen bei Salzen der Polystyrol-sulfonsäure sowie E<sub>KH</sub>-Werte<sup>[17]</sup> angegeben, die als relatives Maß für die Stärke des Kationfeldes an den H-Kernen der Wassermoleküle dienen. In den Gruppen der Kationen verschiebt sich diese Bande mit zunehmendem Kationfeld nach kleineren Wellenzahlen. Die einwertigen Kationen und die

Tabelle 2. Maximum der OH-Valenzschwingung von Hydratwassermolekülen in Wasserstoffbrücken bei Salzen der Polystyrol-sulfonsäure (niedriger Hydratationsgrad).

Ion	$\nu_{\max}$ (OH) (cm <sup>-1</sup> ) [a]	Ionenradius (Å) nach [16]	$E_{KH}$ [elektrostat. L. E. cm <sup>-2</sup> ] · 10 <sup>6</sup>
Li <sup>+</sup>	3458 ± 2	0.68	1.491
Na <sup>+</sup>	3459 ± 2	0.97	1.078
K <sup>+</sup>	3460 ± 2	1.33	0.762
Rb <sup>+</sup>	3462 ± 2	1.47	0.670
Cs <sup>+</sup>	3459 ± 2	1.67	0.568
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	3449 ± 5		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	3430 ± 5		
Be <sup>2+</sup>	3201 ± 8	0.35	4.46
Mg <sup>2+</sup>	3394 ± 5	0.66	3.07
Ca <sup>2+</sup>	3406 ± 10	0.99	2.11
Sr <sup>2+</sup>	3412 ± 10	1.12	1.85
Ba <sup>2+</sup>	3440 ± 10	1.34	1.506
Al <sup>3+</sup>	3195 ± 8	0.51	5.53
Ga <sup>3+</sup>	3315 ± 6	0.62	4.78
In <sup>3+</sup>	3338 ± 6	0.81	3.83
Tl <sup>3+</sup>	(3400 ± 10) [b]	0.95	3.32
Sc <sup>3+</sup>	3350 ± 5	0.81	3.83
Y <sup>3+</sup>	3364 ± 6	0.93	3.40
La <sup>3+</sup>	3373 ± 6	1.14	2.73
Ce <sup>3+</sup>	3369 ± 6	1.07	2.93
Gd <sup>3+</sup>	3372 ± 6	0.94 [1]	3.34
Zr <sup>4+</sup>	3285 ± 8	0.79	5.29
Hf <sup>4+</sup>	3280 ± 8	0.78	5.33
Mn <sup>2+</sup>	3406 ± 6	0.80	2.59
Co <sup>2+</sup>	3381 ± 6	0.72	2.87
Ni <sup>2+</sup>	3373 ± 6	0.69	2.94
Cu <sup>2+</sup>	3314 ± 8	0.72	2.87
Zn <sup>2+</sup>	3317 ± 8	0.74	2.80
Fe <sup>3+</sup>	3310 ± 8	0.64	4.71

[a] Maximale Fehler abgeschätzt nach: Zahl der Messungen, Überlagerung von Interferenzen, Überlagerung mit anderen Banden und Breite der untersuchten Bande.

[b] In der Folie liegt neben Tl<sup>3+</sup> auch Tl(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> vor [1].



Ionen der Übergangselemente bilden hierbei eine Ausnahme. Die Verschiebung zeigt, daß die Wasserstoffbrücken, über die die Wassermoleküle mit benachbarten Gruppen verknüpft sind, mit zunehmendem Kationfeld kräftiger werden, weil das Kationfeld die OH-Gruppen der Wassermoleküle polarisiert. Das Dipolmoment wird größer, und die H-Atome werden zunehmend positiv geladen. Die Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaft dieser Gruppen nimmt zu [17]. Hinzu kommt, daß die Wasserstoffbrücken-Acceptoreigenschaft der O-Atome der benachbarten Anionen ebenfalls mit zunehmendem Kationfeld stärker wird, denn diese werden durch das Kation ebenfalls polarisiert. Bei dieser Polarisation ordnen sich nun die Elektronen in den Anionen in der Weise um, daß zwei der drei O-Atome zu kräftigeren Acceptoren werden, wie die Befunde bei den Säuren zeigen. Bei Anwesenheit

[16] C. D. Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics. 44. Aufl., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland/Ohio 1961.

[17] G. Zundel u. A. Murr, Z. physik. Chem. N.F. 54, 59 (1967).

von Ionen der Übergangselemente beobachtet man wesentlich größere Verschiebungen der Banden nach kleineren Wellenzahlen als man im Hinblick auf die Kationfelder erwarten sollte (vgl. Werte für Ionen der Übergangselemente und Mg<sup>2+</sup> in Tabelle 2). Hiernach werden die Wassermoleküle auch durch kovalente Wechselwirkung ihrer einsamen Elektronenpaare mit unvollständig besetzten d-Orbitalen der Kationen polarisiert [18].

## 2.4.2. Anion-Wasser-Wechselwirkung

Bei kleinem Hydratationsgrad verschiebt sich die Valenzschwingung der OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle in den Wasserstoffbrücken in der Reihe der Na<sup>+</sup>-Salze mit den Anionen (1)–(5) nach kleineren Wellenzahlen (Abb. 4). Folglich werden die Wasser-

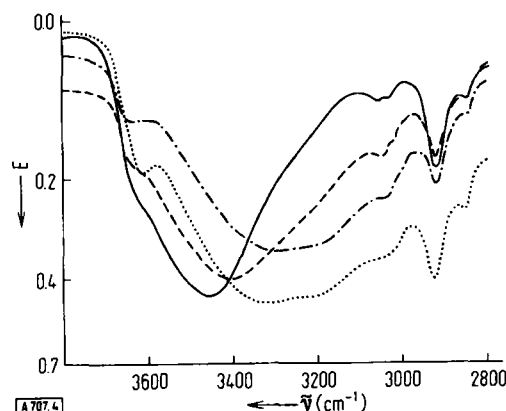


Abb. 4. IR-Spektren des Na<sup>+</sup>-Salzes der — Polystyrol-sulfon-, - - - Polystyrol-selenon-, —·— Polystyrol-selenin-, ... Polystyrol-phosphinsäure, H<sub>2</sub>O-hydratisiert, alle Folien bei 11% relativer Luftfeuchtigkeit [Anionen (1), (2), (4) bzw. (5)].

stoffbrücken, die die OH-Gruppen der Wassermoleküle zu den O-Atomen dieser Anionen bilden, in der genannten Reihenfolge der Anionen kräftiger. Da die Proton-Acceptoreigenschaft der Anionen in dieser Reihe zunimmt [19], ist es nicht verwunderlich, daß die Wasserstoffbrücken-Acceptoreigenschaft der O-Atome in den Anionen einen entsprechenden Gang zeigt [20].

Die Größe des Wasserdipolmoments  $\mu$ , das sowohl für die Kation-Wasser- als auch für die Anion-Wasser-Wechselwirkung von grundlegender Bedeutung ist, hängt hiernach nicht nur vom Dipolmoment des freien Wassermoleküls ab, vielmehr kommt ein Anteil hinzu, der durch die Wechselwirkung mit dem Kation und den Anionen verursacht wird. Die Kation-Wasser- und die Anion-Wasser-Wechselwirkung sind bei kleinem Hydratationsgrad folglich nicht voneinander unabhängig, sondern verstärken sich wechselseitig.

## 2.5. Lage der Wassermoleküle zu den Ionen

Bei kleinem Hydratationsgrad befinden sich die Wassermoleküle zwischen dem Kation und den benachbarten Anionen. Dies wird aus der Tatsache abgeleitet, daß die Wassermoleküle sowohl mit den Anionen als

[18] G. Zundel u. A. Murr, Z. physik. Chem. N.F. 54, 49 (1967).

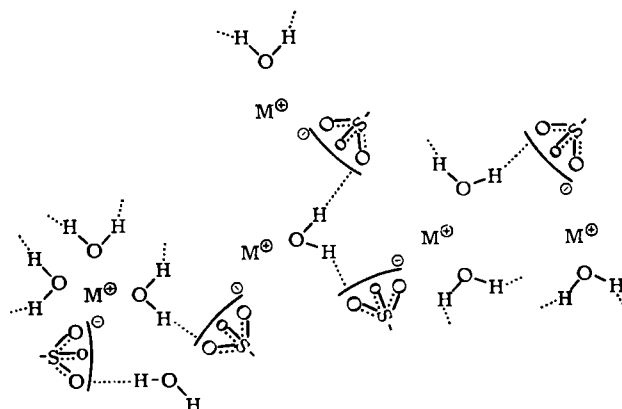
[19] G. Zundel, Z. Naturforsch. 22a, 199 (1967).

[20] G. Zundel, Ž. strukturnoj Chim. 6, 384 (1965).

auch mit dem Kation in Wechselwirkung stehen. Jedoch muß man sich bei der Betrachtung des Bildes, das die IR-Spektroskopie von der Hydratstruktur liefert, darüber im klaren sein, daß die Absorption eines IR-Lichtquants außerordentlich rasch vor sich geht. Man erhält deshalb ein Bild der vorübergehenden Gleichgewichtslagen, denn man weiß, daß sich die Hydratstrukturen durch die thermischen Bewegungen der Hydratwassermoleküle außerordentlich häufig umbauen [21–26]. Die IR-Spektroskopie von Elektrolytlösungen liefert somit Aussagen über Strukturen, die nur im dynamischen Gleichgewicht mit analogen Strukturen kurzzeitig existieren.

Die Valenzschwingung der freien, d.h. nicht wasserstoffbrückegebundenen OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle kann bei einigen Salzen als schwache aber scharfe Bande bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. (siehe dazu Abb. 4[\*]).

Da diese Bande jedoch häufig nicht auftritt, muß man folgern, daß das Netzwerk aus Ionenpaaren und Hydratwassermolekülen nur wenig zerrissen ist. Die Intensität der Schulter nimmt vom  $\text{Sc}^{3+}$ - zum  $\text{La}^{3+}$ -Salz zu. In derselben Reihenfolge nimmt die Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaft der OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle ab, d.h. die Anzahl freier OH-Gruppen ist um so größer, je kleiner die Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaft der OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle ist [28]. Man sollte nun erwarten, daß die Anzahl der freien OH-Gruppen in der Reihe der untersuchten Anionen (1) bis (5) vom  $-\text{SO}_3^-$  zum  $-\text{PHO}_2^-$  abnimmt, denn in dieser Reihenfolge nimmt ja die Wasserstoffbrücken-Acceptoreigenschaft der O-Atome zu. Die Beobachtung entspricht jedoch nicht der Erwartung. Das hat folgende Ursache: Die Anzahl der freien OH-Gruppen der Wassermoleküle hängt nicht nur von der Wasserstoffbrücken-Acceptoreigenschaft der O-Atome der Anionen ab, sondern insbesondere auch von der Anzahl der O-Atome, die als Acceptor an den Anionen zur Verfügung stehen [28]. Es liegt demnach ein meist nur wenig zerrissenes Netzwerk aus Hydratwassermolekülen und Ionen vor. In diesem Netzwerk sind die Wasserstoffbrücken oft beträchtlich abgewinkelt und variieren ein wenig in ihrer Länge [29]. Eine Abwinklung wird – wie Luck [30] gezeigt hat – in Kauf genommen, wenn dann mehr



Wasserstoffbrücken geknüpft werden können. Bei den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen sollte man eine antisymmetrische und eine symmetrische Valenzschwingung, d.h. ein Bandendublett, beobachten; stattdessen tritt aber eine breite Bande von OH-Valenzschwingungen auf. Die beiden OH-Gruppen sind also durch die Bildung etwas verschieden starker Wasserstoffbrücken so verschieden geworden, daß sie nicht mehr gemeinsam schwingen [\*]. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Dehnung und Abwinklung der Wasserstoffbrücken.

## 2.6. Wasserstruktur und Ionen mit sehr schwachen Feldern [32]

Der Gang der breiten Bande der OH-Valenzschwingung zeigt bei den Alkalimetallionen eine Anomalie (Tabelle 2): Man beobachtet nahezu keinen Gang der Bandenlage mit dem Kationfeld [33]. Nun sind die Wasserstoffbrücken, über die die Wassermoleküle bei Anwesenheit von Alkalimetallionen an die O-Atome der  $-\text{SO}_3^-$ -Ionen gebunden sind, schwächer als im flüssigen  $\text{H}_2\text{O}$ , wie die Bande der OH-Valenzschwingung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zeigt: sie liegt bei Anwesenheit der Alkalimetallionen bei größeren Wellenzahlen als beim reinen flüssigen Wasser [ $3420\text{ cm}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ )] [1].

Nach den bisherigen Ergebnissen müßte sich die Bande vom  $\text{Cs}^+$  zum  $\text{Li}^+$  nach kleineren Wellenzahlenwerten verschieben. Da nun die Kation-Wasser-Wechselwirkung vom  $\text{Li}^+$  zum  $\text{Cs}^+$  abnimmt, wird die Bindung der Kationen an die Hydratwassermoleküle in dieser Reihe zunehmend schwächer. Die OH-Gruppen von Wassermolekülen können die Kationen von den einsamen Elektronenpaaren ihrer Hydratwassermoleküle abdrängen und mit diesen Wasserstoffbrücken bilden. Somit wird in der Reihe vom  $\text{Li}^+$  zum  $\text{Cs}^+$  die Assoziation der Wassermoleküle untereinander zunehmend gegenüber der Einlagerung von Wassermolekülen zwischen dem Kation und den benachbarten Anionen begünstigt.

[21] T. J. Swift u. R. E. Connick, J. chem. Physics 37, 307 (1962).

[22] M. Eigen, Pure appl. Chem. 6, 97 (1963).

[23] H. G. Hertz u. M. D. Zeidler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 774 (1963).

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

[25] R. G. Pearson u. M. M. Anderson, Angew. Chem. 77, 361 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 281 (1965).

[26] D. G. Smith u. J. G. Powles, J. molecular Physics 10, 451 (1966).

[\*] Die Oberschwingung der Scherenschwingung der Wassermoleküle verursacht die Schulter, die man bei kleinem Hydrationsgrad bei der breiten OH-Valenzschwingungsbande bei  $3250\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Deren Intensität wird durch Fermi-Resonanz mit der Valenzschwingung verstärkt [27].

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

[28] G. Zundel u. A. Murr, Z. Naturforsch. 21a, 1391 (1966).

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

[30] W. Luck, Naturwissenschaften 52, 25, 51 (1965).

[31] Th. Ackermann, G. Zundel u. K. Zwernemann, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

[\*] Die Bande der OD-Valenzschwingung der  $\text{D}_2\text{O}$ -Moleküle zeigt meist Dublettstruktur (s. Abb. 1d); zur Diskussion dieses unterschiedlichen Verhaltens von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  s. [1, 31].

[32] G. Zundel u. A. Murr, Z. Naturforsch. 24b, 375 (1969).

[33] G. Zundel, A. Murr u. G.-M. Schwab, Naturwissenschaften 50, 17 (1963).

Nach dieser Diskussion verstehen wir das anomale Verhalten dieser Bande bei den Alkalimetallionen, denn vom  $\text{Li}^+$  zum  $\text{Cs}^+$  bildet sich zunehmend neben den Ionen ein Netzwerk „reiner“ Wasserstruktur. Die Bande der OH-Valenzschwingung der Wassermoleküle liegt aber bei kleineren Wellenzahlen als die der Wassermoleküle, die zwischen Kation und benachbarten  $-\text{SO}_3^-$ -Ionen eingelagert sind. Also überlagert sich der üblichen Verschiebung der Bande, die vom  $\text{Cs}^+$  zum  $\text{Li}^+$  nach kleineren Wellenzahlen erfolgen würde, eine gegenläufige Verschiebung. Die beiden Verschiebungen kompensieren sich so weitgehend, daß man bei allen Alkalimetallionen nahezu die gleiche Bandenlage beobachtet.

Noch ausgeprägter macht sich die Bildung „reiner“ Wasserstruktur bei den Alkylammoniumionen bemerkbar<sup>[32]</sup>. Beim  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Salz liegt die Bande bei  $3449\text{ cm}^{-1}$ , beim  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ -Salz beobachtet man sie sogar bereits bei  $3430\text{ cm}^{-1}$ ; sie ist somit wie zu erwarten noch wesentlich weiter als beim  $\text{Cs}^+$ -Salz zum Wellenzahlenwert des reinen flüssigen Wassers gewandert. Die Lage der Bande der OH-Valenzschwingung ist ein Maß für die wasserstrukturbildende Wirkung der unpolaren Gruppen dieser Ionen.

Diese Wasserstrukturbildung ist die Ursache der hydrophoben Wechselwirkung<sup>[34–36]</sup>. Man sollte also erwarten, daß die Alkylammoniumionen in kräftigerer Wechselwirkung mit den  $-\text{SO}_3^-$ -Ionen stehen als die Alkalimetallionen. Dies ist – wie die Aufspaltung der Bande der antisymmetrischen SO-Valenzschwingung zeigt – tatsächlich der Fall<sup>[32]</sup>.

## 2.7. Hydratation bei zunehmendem Hydratationsgrad

Nimmt die Anzahl der Wassermoleküle zu, so wird die Bindung zwischen Kationen und Anionen gelockert; dabei beobachtet man an den Banden der Hydratwassermoleküle zwei Veränderungen.

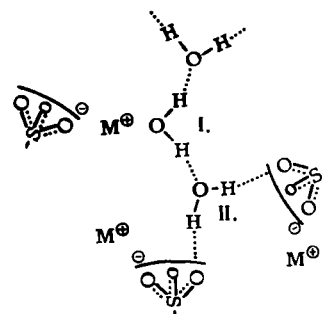
1. Wenn sich mehr Wassermoleküle zwischen Kation und Anion anlagern, verteilt sich die polarisierende Wirkung des Kations auf diese Wassermoleküle. Damit werden die von den OH-Gruppen dieser Wassermoleküle gebildeten Brücken schwächer. Dazu kommt, daß auch die Acceptoreigenschaft der O-Atome der Anionen etwas abnimmt, da diese als Folge der zunehmenden Lockerung der Kation-Anion-Bindung von den Kationen weniger stark polarisiert werden<sup>[37]</sup>. Deshalb wandert die Bande der OH-Valenzschwingung in den Wasserstoffbrücken des Hydratwassers mit zunehmendem Hydratationsgrad nach größeren Wellenzahlenwerten. Anders ausgedrückt: Die Verschiebung der Bande nach kleineren Wellenzahlen nimmt mit zunehmendem Hydratationsgrad ab.

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

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

[36] G. Nemethy, Angew. Chem. 79, 260 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 195 (1967).

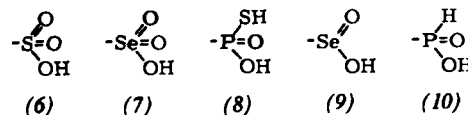
[37] G. Zundel u. A. Murr, J. Chim. et Physique 66, 246 (1969).



2. Es werden zwei oder mehrere Lagen Wassermoleküle zwischen die Kationen und die benachbarten Anionen eingelagert, d.h. eine „zweite Hydrathülle“ aufgebaut<sup>[38]</sup>. Dies kann man bei Anwesenheit von Kationen mit sehr kräftigem Feld, z.B. beim  $\text{Al}^{3+}$ -Salz, verfolgen. Mit zunehmendem Hydratationsgrad entsteht um  $3430\text{ cm}^{-1}$  die Bande der OH-Valenzschwingung der Hydratwassermoleküle vom Anlagerungstyp II. Bei Kationen mit kräftigen Feldern findet man die Bande der OH-Valenzschwingung der Hydratwassermoleküle vom Anlagerungstyp I als mehr oder weniger ausgeprägte Schulter an der Flanke dieser Bande nach kleinen Wellenzahlen zu.

## 3. Die Säuren

Das Säure-Proton ordnet, wenn es sich an den Anionen aufhält, die Bindungselektronen so um, daß aus den Festionen (1)–(5) die Gruppierungen (6)–(10) entstehen (Abb. 2 und Tabelle 1). Das Säure-Proton verringert die Mesomerie seines Anions weitgehend<sup>[19]</sup>.



### 3.1. Dissoziation

Mit zunehmendem Hydratationsgrad beobachtet man an den Banden der Schwingungen der Anionen bei der Polystyrol-phosphin- und -seleninsäure keine Veränderung. Bei der Polystyrol-sulfon- und der -selenonsäure verschwindet jedoch die durch das Säure-Proton verursachte Umordnung der Bindungselektronen mit zunehmendem Hydratationsgrad wieder (Abb. 2). Die integrale Extinktion dieser Banden kann als Maß für die Ablösung des Protons vom Anion, d.h. als Maß für den wahren Dissoziationsgrad, dienen. Er nimmt hiernach in der Reihe der untersuchten Säuren von der Polystyrol-sulfon- zur Polystyrol-phosphinsäure ab. Es ist verständlich, daß der wahre Dissoziationsgrad der  $-\text{SeOOH}$ - (9) und  $-\text{PHOOH}$  (10)-Gruppen viel kleiner ist, denn bei diesen Anionen kann sich die Ladung bei der Dissoziation nur über zwei und nicht über drei XO-Bindungen durch mesomeren Bindungsausgleich verteilen<sup>[19]</sup>.

[38] G. Zundel u. A. Murr, Z. physik. Chem. 233, 415 (1966).

### 3.2. Assoziation der Säure-Gruppen

Nach scharfer Trocknung findet man bei allen diesen Säuren ein Bandenpaar (Abb. 5), das durch die OH-

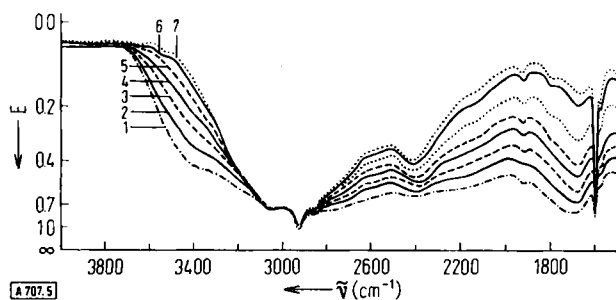
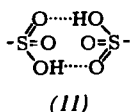


Abb. 5. IR-Spektren der H<sub>2</sub>O-hydratisierten Polystyrol-sulfonsäure (zwei Folien übereinandergelegt). Die Folien wurden vor Aufnahme der Spektren ungefähr 6 Std. bei definierter Luftfeuchtigkeit im Probenraum aufbewahrt. Die Trocknungsschritte wurden ohne Unterbrechung nacheinander durchgeführt. 1 % vernetzt [\*], 1.50 Säuregruppen/Benzolring, 1 → 6 abnehmende Luftfeuchtigkeit, 7 scharf getrocknete Folie; Bandenpaar 2950 und 2405 cm<sup>-1</sup> OH bzw. 2240 und 1805 cm<sup>-1</sup> OD (hier nicht gezeigt).

[\*] Vernetzung durch Divinyl-Benzol, das bei der Polymerisation zugegeben wurde.

oder OD-Säuregruppe verursacht wird. Wenn dieses Bandenpaar auftritt, sind die Säuregruppen entsprechend (11) verknüpft<sup>[39]</sup>, jedoch keinesfalls immer paarweise.



Das Bandenpaar ist nach Hadži et al.<sup>[40,41]</sup> der Valenzschwingung und der Oberschwingung der Deformationsschwingung der OH- bzw. OD-Säuregruppen zuzuschreiben, wobei diese beiden Schwingungen durch Fermi-Resonanz gekoppelt sind<sup>[\*]</sup>. Eine derartig starke Koppelung so wenig benachbarter Banden ist nur möglich, wenn in den Wasserstoffbrücken, die diese Gruppen bilden, ein sehr anharmonisches, d. h. unsymmetrisches Potential vorliegt.

Diese Wasserstoffbrücken sind sehr kräftig, wie die Lage dieser Banden und die starke Anharmonizität des Potentials zeigen. Es ist zunächst erstaunlich, daß die starke Polystyrol-sulfonsäure über ebenso kräftige Wasserstoffbrücken assoziiert wie die schwache Polystyrol-seleninsäure. Eine IR-spektroskopische und ebullioskopische Untersuchung wasser-

[39] G. Zundel, H. Metzger u. I. Scheuing, Z. Naturforsch. 22b, 127 (1967).

[40] D. Hadži, Pure appl. Chem. 11, 435 (1965).

[41] D. Hadži u. N. Kobilarow, J. chem. Soc. (London) 1966, 439.

[\*] Früher wurde das Auftreten der beiden Schwingungen durch ein unsymmetrisches Doppelminimumpotential in diesen Wasserstoffbrücken erklärt [42], und zwar in Anlehnung an die Arbeit von Somorjai und Hornig [43]. Hadži et al. [40,41] untersuchten dieses Bandenpaar jedoch bei Wasserstoffbrücken, deren Akzeptoren sich in ihrer Stärke wesentlich unterscheiden. Sie schlossen hieraus, daß die Erklärung des Bandenpaares durch ein unsymmetrisches Doppelminimumpotential nicht möglich ist.

[42] G. Zundel u. H. Metzger, Spectrochim. Acta, Part A 23, 759 (1967).

[43] R. L. Somorjai u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 36, 1980 (1962).

freier *p*-Toluol-sulfonsäure in chlorierten Kohlenwasserstoffen ergab, daß diese Säure dimer vorliegt und das gleiche Bandenpaar zeigt<sup>[39]</sup>. Warum kann nun auch die relativ starke Polystyrol-sulfonsäure derartig kräftige Wasserstoffbrücken bilden? Wir haben gesehen, daß das Säure-Proton die Elektronen in diesen Anionen so umgruppiert, daß -SO<sub>2</sub>OH-Gruppen (6) vorliegen. Da die doppelt gebundenen O-Atome wesentlich wirkungsvollere Akzeptoren für Wasserstoffbrücken als die O-Atome in den -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen (1) sind, kann die starke Polystyrol-sulfonsäure so kräftige Brücken wie die schwache Polystyrol-seleninsäure bilden.

Diese Banden sind nun ein Maß für die Assoziation der Säuregruppen<sup>[\*]</sup>. Bei der Polystyrol-sulfonsäure entsteht die Bande bei 2405 cm<sup>-1</sup> erst mit zunehmender Trocknung; bei der Polystyrol-seleninsäure ist die entsprechende Bande bereits dann schwach zu beobachten, wenn sich die Folie bei 98 % relativer Luftfeuchtigkeit hydratisiert hat. Intensiv wird diese Bande allerdings auch erst mit zunehmender Trocknung. Bei der Polystyrol-thiophosphonsäure, -selenin- und -phosphinsäure ist die Bande nach Hydratisierung der Folien bei 98 % relativer Luftfeuchtigkeit schon ebenso intensiv wie nach scharfer Trocknung. Hiernach nimmt das Bestreben zu assoziieren in der Reihe der untersuchten Säuren von den -SO<sub>2</sub>OH- (6) zu den -PHOOH-Gruppen (10) zu. Es zeigt damit den entgegengesetzten Gang wie der wahre Dissoziationsgrad<sup>[44]</sup>.

### 3.3. Überschuß-Proton, IR-Kontinuum und Protonen-Dispersionskräfte

Bei den Ionenaustauschern kann der Hydrationsgrad beliebig verringert werden, ohne daß eine Kristallisation die amorphe Struktur des flüssigen Zustandes verändert. Diese Substanzen erweisen sich also für die Untersuchung der Natur des mit nur wenigen Wasser-

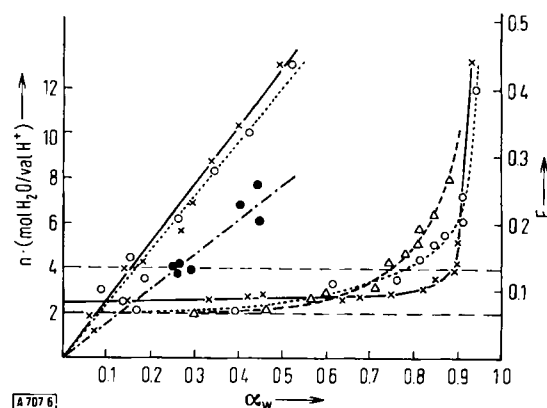


Abb. 6 [\*]. a) Anzahl  $n^*$  der Wassermoleküle, die am Überschuß-Proton vorliegen, in Abhängigkeit vom wahren Dissoziationsgrad  $\alpha_w$  bei Polystyrol-sulfonsäure (drei Kurven im rechten Teil der Abb., linke Ordinate). b) Extinktion der Kontinuumsabsorption (um 2000 cm<sup>-1</sup>) in Abhängigkeit vom wahren Dissoziationsgrad  $\alpha_w$  bei Polystyrol-sulfonsäure (drei Geraden im linken Teil der Abb., rechte Ordinate).

[\*] Die jeweils drei Kurven zeigen die Verhältnisse für Membranen, die sich im Vernetzungs- und Sulfonierungsgrad unterscheiden.

[\*] Die Bande beim größeren Wellenzahlenwert ist jedoch nicht als Maß für den Assoziationsgrad zu verwenden, da sich ihr eine andere Bande überlagert, die mit zunehmendem Hydrationsgrad entsteht [1].

[44] G. Zundel u. A. Metzger, Z. physik. Chem. 240, 50 (1969).



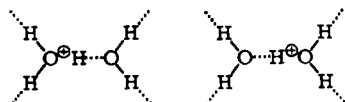
molekülen hydratisierten Überschuß-Protons als besonders geeignet [45–47, 58].

In Abbildung 6a ist die Anzahl der Wassermoleküle, die dem Überschuß-Proton zur Verfügung stehen, in Abhängigkeit vom wahren Dissoziationsgrad  $\alpha_w$  der Polystyrol-sulfonsäure aufgetragen.  $\alpha_w$  wurde aus der integralen Extinktion der Banden der  $-\text{SO}_2\text{OH}$ -Gruppen (6) bestimmt. Das Säure-Proton löst sich bei der Polystyrol-sulfonsäure vom Anion ab, wenn ihm zwei Wassermoleküle zur Verfügung stehen (Extrapolation der Kurven in Abb. 6a).

Bei der Polystyrol-sulfonsäure tritt eine intensive Kontinuumsabsorption auf, die sich beginnend bei den Banden der OH- oder OD-Valenzschwingung nach kleinen Wellenzahlen erstreckt (s. Abb. 1a, 1b). Die Extinktion dieser Banden nimmt bei kleinen Überschuß-Protonendichten proportional dem wahren Dissoziationsgrad zu (Abb. 6b). Da bei der Polystyrol-sulfonsäure die Dissoziation eintritt, wenn dem Säure-Proton zwei Wassermoleküle zur Verfügung stehen, zeigt dieses Ergebnis, daß das Kontinuum entsteht, wenn sich  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Gruppierungen bilden.

In Kristallen, die die Gruppierung  $\text{H}_3\text{O}^+$  enthalten, beobachtet man die symmetrische Deformationsschwingung dieser Gruppierung um  $1200\text{ cm}^{-1}$  [48–50]. Wenn es eine symmetrische Deformationsschwingung der Gruppierung  $\text{H}_3\text{O}^+$  gibt, müßte beim Übergang von  $\text{H}_2\text{O}$ - zu  $\text{D}_2\text{O}$ -Hydratation um  $1200\text{ cm}^{-1}$  die Bande dieser Schwingung verschwinden und dafür die Bande der Gruppierung  $\text{D}_3\text{O}^+$  um  $890\text{ cm}^{-1}$  auftauchen. Beim Übergang von  $\text{H}_2\text{O}$ - zur  $\text{D}_2\text{O}$ -Hydratation beobachtet man jedoch keine wesentliche Veränderung. Folglich führt die Gruppierung  $\text{H}_3\text{O}^+$  keine Schwingungen als Ganzes im nicht kristallinen Medium aus. Dies ist nur dann verständlich, wenn die Lebensdauer der Gruppierung  $\text{H}_3\text{O}^+$  unter diesen Bedingungen sehr klein ist.

Das Überschuß-Proton bewegt sich zwischen den beiden Wassermolekülen im  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  also außerordentlich rasch. Diese Gruppierung ist folglich durch die beiden Protonen-Grenzstrukturen (Abb. 7) zu beschreiben [51].



Die Kontinuumsabsorption hängt mit dieser Beweglichkeit des Überschuß-Protons in  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  eng zusammen.

[45] G. Zundel u. H. Metzger, Z. physik. Chem. N.F. 58, 225 (1968).

[46] G. Zundel u. H. Metzger, Z. Naturforsch. 22a, 1412 (1967).

[47] G. Zundel u. H. Metzger, Z. physik. Chem. N.F. 59, 225 (1968).

[48] D. E. Bethell u. N. Sheppard, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 50, C 72 (1953).

[49] C. C. Ferriso u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 23, 1464 (1955).

[50] R. D. Gillard u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 1640.

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

Die Kontinuumsabsorption ist zwischen 292 und  $85^\circ\text{K}$  nicht temperaturabhängig [52]. Hiernach ist für die Bewegung des Überschuß-Protons im  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  keine Aktivierungsenergie notwendig. Das Proton tunnelt in der Wasserstoffbrücke dieser Gruppierung. Es liegt in ihr ein Potential vor, wie es Abbildung 7 zeigt.

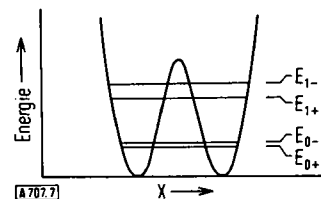


Abb. 7. Symmetrisches Doppelminimumpotential in einer symmetrischen Wasserstoffbrücke (Ortskoordinate  $x$  in willkürlichen Einheiten).

Behalten die beiden Wassermoleküle des  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ihre Individualität als schwingende Gruppen, während das Überschuß-Proton zwischen ihnen tunnelt? Bei kleinem Hydratationsgrad, d.h., wenn sich die  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Gruppierungen aufbauen, nimmt die Extinktion der Kontinuumsabsorption linear mit der integralen Extinktion der Scherenschwingung zu. Dies ist nur möglich, wenn die Wassermoleküle im  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  als Individuen schwingen.

Viele Autoren haben die besondere Stabilität der Gruppierung  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  untersucht und diskutiert. (Zusammenfassende Darstellungen s. [1, 53, 54].) Die integrale Extinktion der Scherenschwingung nimmt stark zu, während sich die ersten vier Wassermoleküle an dem vom Anion abgelösten Proton anlagern, was die Sonderstellung dieser Gruppierung im Netzwerk der Hydratstruktur anzeigt. Dies wird daraus geschlossen, daß der Extinktionskoeffizient der Scherenschwingung der äußeren Wassermoleküle in der Gruppierung  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  viel größer ist als der der Wassermoleküle im reinen flüssigen Wasser [1, 46]. An der Extinktion des Kontinuums ändert sich beim Übergang vom  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  zum  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  nichts. Wegen der Symmetrie der Gruppierung  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  kann jedoch keine der drei Wasserstoffbrücken bevorzugt sein, d.h. es muß in allen drei Wasserstoffbrücken jeweils ein Potential mit niedriger Schwelle vorliegen, das so weitgehend symmetrisch ist, daß die Protonen tunnelt können. Den drei inneren Protonen im  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  kommt also die Rolle des Überschuß-Protons zu.

Das Kontinuum wird durch die tunnelnden Überschuß-Protonen verursacht, die in kontinuierlicher Energieverteilung, d.h. in Energiebändern, vorliegen. Wie entstehen nun diese Energiebänder? Durch das Tunneln eines Teilchens in einem Potential, wie es Abbildung 7 zeigt, werden die Energieniveaus zwar stets aufgespalten, aber keinesfalls verbreitert. Hiernach muß für die Entstehung des Kontinuums ein anderer Gesichtspunkt maßgeblich sein. Mit dem Übergang eines Überschuß-Protons von der einen Grenzlage in die andere ist eine Schwankung des elektro-

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

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

[54] H. L. Clever, J. chem. Educat. 40, 637 (1963).

magnetischen Feldes in der Nachbarschaft verbunden. Diese Feldschwankung verändert das Potential am Ort eines benachbarten Überschuß-Protons. Sie ist sehr groß, da sich beim Tunneln des Protons der Ladungsschwerpunkt viel stärker verschiebt als der tunnelnde H-Kern selbst. Durch den Übergang des H-Kerns werden nämlich die Elektronen, d.h. die negative Ladung, beträchtlich in der Gegenrichtung verschoben. Maßgeblich für die Feldfluktuation ist aber die Größe der Verschiebung des Ladungsschwerpunktes und nicht die des H-Kerns. Über diese fluktuierenden Felder sind nun die benachbarten tunnelnden Protonen gekoppelt, und durch diese Kopplung werden die Energieniveaus verschoben. Schätzt man die Größe der Verschiebung der Niveaus durch die Kopplungskräfte für Paare tunnelnder Protonen mit der Störungsrechnung für fast entartete Zustände<sup>[55]</sup> ab, so erhält man die Energieterme der tunnelnden Protonen in Abhängigkeit vom Abstand Wasserstoffbrücken-Mittelpunkt (Abb. 8)<sup>[56]</sup>.

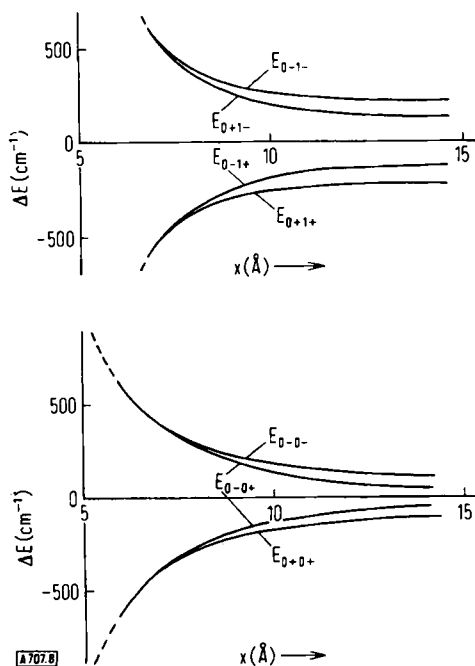


Abb. 8. Verschiebung und Aufspaltung  $\Delta E$  der Energieterme der tunnelnden Protonen in Abhängigkeit vom Abstand  $x$  der Wasserstoffbrücken (Brückenmittelpunkte).

Die Verschiebung des untersten Niveaus durch die mit dem Tunneln des Protons verbundenen fluktuierenden Felder beträgt

$$\Delta E_{0,0+} = h\nu_0 \left[ 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{p^2}{\epsilon h\nu_0} \frac{g}{R^3} \right)^2} \right]$$

Hier ist  $\nu_0$  die Tunnelfrequenz im Grundzustand,  $p$  das Dipolmoment der Gruppierung  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , wenn sich das Proton in der einen Grenzlage befindet,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den tunnelnden Protonen und  $g$  ein Faktor, der die Orientierung der beiden Wasserstoffbrücken zueinander berücksichtigt. Er durchläuft Werte von  $-2$  bis  $+2$ .  $R$  ist der

[55] A. Dalgarno in D. R. Bates: Quantum Theorie. Academic Press, New York 1961, Bd. 1, S. 202 ff.

[56] E. G. Weidemann u. G. Zundel, Z. Physik 198, 288 (1967).

Abstand der Wasserstoffbrücken mit den tunnelnden Protonen. Entsprechende Beziehungen gelten für die Verschiebung der anderen Niveaus.

Betrachtet man viele Paare tunnelnder Überschuß-Protonen in einer Flüssigkeit, so durchlaufen der Orientierungsfaktor  $g$  und der Abstand  $R$  eine statistische Mannigfaltigkeit von Werten. Folglich durchlaufen auch die Verschiebungen der Energieniveaus eine Kontinuität von Werten. In dieser Weise entstehen die Energiebänder der tunnelnden Protonen und damit die Kontinuumsabsorption.

Das unterste, bevorzugt von den tunnelnden Protonen besetzte Energieniveau wird gesenkt. Die tunnelnden Protonen ziehen sich also an. Die Bezeichnung „Protonen-Dispersionskräfte“ wird durch die Vorgänge bei deren Entstehung nahegelegt. Diese Kräfte sind ebenso groß wie die anderen zwischenmolekularen Kräfte. Beträgt bei der Polystyrol-sulfonsäure die Konzentration der tunnelnden Protonen  $>1.5$  mval  $\text{H}^+/\text{g}$ , so steigt die Extinktion des Kontinuums mit zunehmender Konzentration nicht mehr wesentlich an<sup>[\*]</sup>. Hier nach nimmt die Extinktion des Kontinuums pro tunnelndes Proton bei hohen Konzentrationen der tunnelnden Protonen ungefähr in dem Maße ab, wie deren Konzentration steigt. Die Extinktion des Kontinuums zeigt einen Sättigungseffekt, der vermutlich den Übergang einer paarweisen Kopplung in einer Kopplung aller tunnelnden Protonen widerspiegelt<sup>[58]</sup>. Diese Kontinuumsabsorption wird keinesfalls nur bei der dissoziierten Polystyrol-sulfonsäure beobachtet. Sie wurde schon 1933 von Suhrmann und Breyer<sup>[59]</sup> bei der Untersuchung wäßriger Säure- und Baselösungen im Oberschwingungsbereich und später von Ackermann<sup>[60,61]</sup> im Grundschwingungsbereich

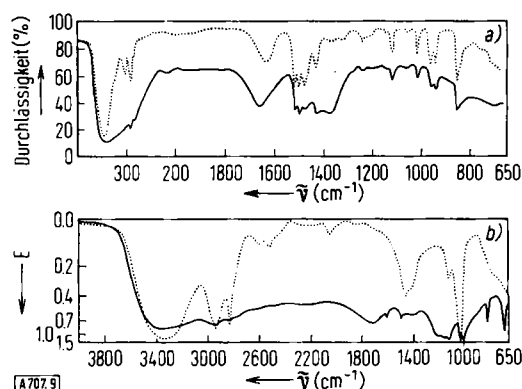


Abb. 9. IR-Spektren. a) — Poly-*p*-trimethylammonium-styrolhydroxid [31,62], hydratisiert; .... Poly-*p*-trimethylammonium-styroljodid [31,62], hydratisiert; b) — gesättigte Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; ....  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

[\*] Die Konzentration der tunnelnden Protonen läßt sich nicht direkt über die Konzentration der eingebauten Festionen variieren, denn bei kleinen Konzentrationen lassen sich diese nicht mehr gleichmäßig in der Folie verteilen, wie die Kinetik der Sulfonierungsreaktion zeigt [57].

[57] G. Zundel u. H. Metzger, Z. physik. Chem. 240, 90 (1969).

[58] G. Zundel u. H. Metzger, Z. physik. Chem. 235, 33 (1967).

[59] R. Suhrmann u. F. Breyer, Z. physik. Chem., Abt. B 23, 193 (1933).

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

[61] Th. Ackermann, Z. physik. Chem. N.F. 41, 113 (1964).

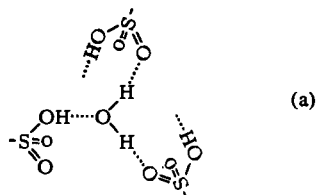
[62] Th. Ackermann, G. Zundel u. K. Zwernemann, Z. physik. Chem. N.F. 49, 331 (1966).

gefunden. Sie tritt bei allen Polyelektrolyten mit dissoziierten sauren und basischen (Abb. 9a) Gruppen<sup>[1]</sup> auf. Man beobachtet sie, wenn ein Überschuß-Proton zwischen Molekülen wie Methanol (Abb. 9b) oder Dimethylsulfoxid tunnelt<sup>[1]</sup>, und in neuester Zeit wurde sie auch bei Bipolymeren entdeckt<sup>[1]</sup>. Danach spielen Energiebänder tunnelnder Protonen und Protonen-Dispersionskräfte in vielen Systemen eine Rolle. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der anomalen Protonenleitfähigkeit ist die Strukturwanderung (oder Strukturdiffusion), was insbesondere *Eigen et al.*<sup>[63]</sup> diskutiert haben. Hierbei genügt die Strukturwanderung der Gruppierung der Größe  $H_5O_2^+$ . Bei diesem Vorgang kann der H-Kern tunnelt und damit in Feldrichtung wandern, wenn die Brücken, die die äußeren Wassermoleküle in  $H_5O_2^+$  oder  $H_9O_4^+$  bilden, bei der thermischen Bewegung linearisiert sind. Dieser H-Kern übernimmt dann die Rolle des Überschuß-Protons.

### 3.4. Die Hydratstruktur der Säuren

#### 3.4.1. Polystyrol-sulfonsäure<sup>[47]</sup>

Die  $-SO_2OH$ -Gruppen der Polystyrol-sulfonsäure dissoziieren erst, wenn zwei Wassermoleküle pro Säure-Gruppe zur Verfügung stehen. Trocknet man diese Säuren langsam, so ist das letzte Wassermolekül pro Säure-Gruppe wie in a) gezeigt angelagert. Dabei

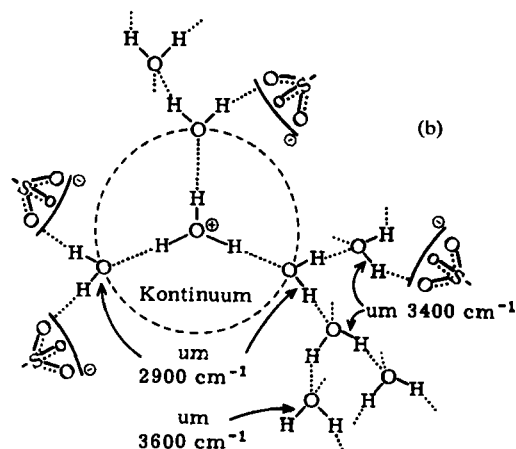


greift vermutlich häufig an diesem Wassermolekül nicht nur eine Säure-OH-Gruppe, sondern zwei, d. h. eine an jedem einsamen Elektronenpaar an. Die Banden der OH-Valenzschwingungen der beiden verschiedenen Wasserstoffbrücken beobachtet man bei 3210 und 3050  $cm^{-1}$ . Sind zwei Wassermoleküle anwesend, so löst sich das Säure-Proton vom Anion ab. Die Anzahl der am Überschuß-Proton vorliegenden Wassermoleküle nimmt jedoch mit zunehmendem Dissoziationsgrad zunächst nur langsam zu (Abb. 6a). Dies ändert sich erst, wenn die Mehrzahl der  $-SO_2OH$ -Gruppen dissoziiert ist.

Die sich bildenden  $H_5O_2^+$ - oder  $H_9O_4^+$ -Gruppierungen sind – stehen keine zusätzlichen Wassermoleküle zur Verfügung – über Wasserstoffbrücken mit den O-Atomen der  $-SO_3^-$ -Ionen (1) verknüpft, was durch folgende Befunde bewiesen wird: 1. Eine Bande der Valenzschwingung freier OH-Gruppen um 3600  $cm^{-1}$  findet man bestenfalls andeutungsweise. 2. Die Entartung der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung um 1200  $cm^{-1}$  ist aufgehoben. (Siehe da-

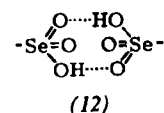
zu das Dublett in der Abbildung 1a.) Die Bande der Valenzschwingung der OH-Gruppen in den Wasserstoffbrücken, die die äußeren Wassermoleküle von  $H_5O_2^+$  oder  $H_9O_4^+$  bilden, ist sehr breit und liegt um 2900  $cm^{-1}$ , die der OD-Gruppen um 2100  $cm^{-1}$ .

Mit zunehmendem Hydratationsgrad entsteht die Bande der Valenzschwingung der OH-Gruppen der Wassermoleküle, die an die Gruppierung  $H_9O_4^+$  angelagert sind, um 3400 ( $H_2O$ ) bzw. um 2500  $cm^{-1}$  ( $D_2O$ ). Das nun vorliegende Netzwerk der Hydratstruktur ist schematisch in b) gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber ist nur ein Überschuß-Proton eingezeichnet.



#### 3.4.2. Polystyrol-selenonsäure

Die Hydratstruktur der Polystyrol-selenonsäure unterscheidet sich von der der Polystyrol-sulfonsäure nicht sehr wesentlich. Lediglich der wahre Dissoziationsgrad der  $-SeO_2OH$ -Gruppen (7) ist kleiner als der der  $-SO_2OH$ -Gruppen (6). Hiernach dissoziieren die  $-SeO_2OH$ -Gruppen meist noch nicht, wenn ihnen zwei Wassermoleküle zur Verfügung stehen. Ferner



sind sogar nicht einmal alle Gruppierungen (12) entassoziiert, wenn sich die Folien bei 98 % relativer Luftfeuchtigkeit hydratisiert haben. Damit befinden sich zwischen den Hydratstrukturen um das dissoziierte Säure-Proton, wie man sie bei der Polystyrol-sulfonsäure beobachtet, hydratisierte  $-SeO_2OH$ -Gruppen, die auch noch bei relativ großem Hydratationsgrad wohl meist assoziiert sind<sup>[44]</sup>.

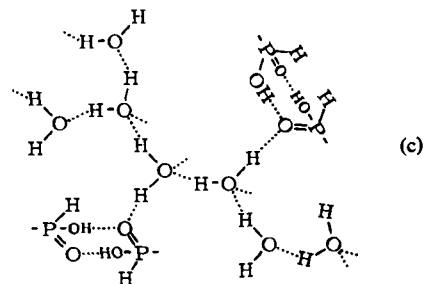
#### 3.4.3. Polystyrol-selenin- und Polystyrol-phosphinsäure

Wesentlich anders hydratisieren sich die Polystyrol-seleninsäure und die Polystyrol-phosphinsäure<sup>[44]</sup>. Die  $-SeOOH$ - (9) bzw.  $-PHOOH$ - (10)-Gruppen dissoziieren nur äußerst schwach, und sie bleiben auch dann, wenn sich diese Folien beträchtlich hydratisiert

[63] M. Eigen u. L. DeMaeyer, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 247, 505 (1958).

haben, assoziiert. Die Bande, die mit zunehmendem Hydratationsgrad bei 3390 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. 2490  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) entsteht, entspricht hiernach der Valenzschwingung der OH- bzw. OD-Gruppen in den Wasserstoffbrücken der Wassermoleküle, über die diese mit O-Atomen der Säure-Gruppen oder untereinander verknüpft sind. Die Schulter um 3640 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. um 2680  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) zeigt schließlich, daß es eine beträchtliche Anzahl freier OH- bzw. OD-Gruppen im Netzwerk der Hydratstruktur gibt, das folglich insbesondere bei der Polystyrol-phosphinsäure merklich zerrissen ist. Im Hinblick auf die kräftigen Wasserstoffbrücken zwischen den assoziierten Säure-Gruppen, die die Struktur verspannen, ist dies un-

mittelbar verständlich. Also liegt bei diesen beiden Säuren eine Hydratstruktur vor, wie sie schematisch in c) gezeigt ist.



Eingegangen am 25. Januar 1968, in veränderter Form am 23. September 1968

[A 707]

## Heteroanaloga des Sesquifulvalens<sup>[1]</sup>

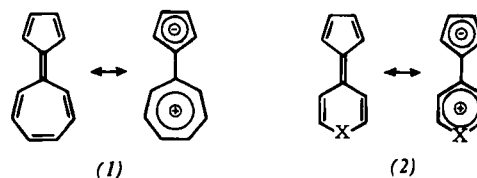
Von G. Seitz<sup>[\*]</sup>

*Heterosesequifulvalene mit Schwefel oder Sauerstoff als Heteroatom lassen sich z.B. durch Kondensation von Cyclopentadienen und Thiopyronen bzw. Pyronen mit Acetanhydrid herstellen. N-haltige Heterosesequifulvalene sind aus diesen durch O,N-Austausch zugänglich. Der Grundzustand aller dieser Verbindungen wird vorwiegend durch die unpolare Grenzformel bestimmt.*

### 1. Einleitung

Die zunehmende pharmakologische Bedeutung der Cyclopentadienylidene<sup>[2]</sup>, insbesondere aber ein reges theoretisch-chemisches Interesse gaben Anlaß zu neuen Synthesversuchen in der Reihe der Heterosesequifulvalene<sup>[3]</sup>. Sie leiten sich formal vom Sesquifulvalen (1)<sup>[4]</sup> her; eine  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppierung des carbocyclischen siebengliedrigen Ringes ist durch ein Heteroatom wie Sauerstoff<sup>[5,4c]</sup>, Schwefel<sup>[5,4c]</sup> oder

Stickstoff<sup>[6]</sup> ersetzt. Man erhält also Cyclopentadienyliden-pyrane, -thiopyrane bzw. -1,4-dihydropyridine. (1) und die Heteroanaloga (2) sind durch cyclische gekreuzt-konjugierte  $\pi$ -Bindungssysteme charakterisiert, die in erster Näherung durch eine kovalente und eine dipolare mesomere Struktur zu beschreiben sind.



X = O, S, N-R

[\*] Doz. Dr. G. Seitz

Institut für Pharmazeutische Chemie und  
Lebensmittelchemie der Universität  
355 Marburg, Marbacher Weg 6

[1] Auszug aus der Habilitationsschrift G. Seitz, Universität Marburg 1968, zugleich 4. Mitteilung über Cyclopentadienylidene. — 3. Mitteilung: Tetrahedron Letters 1968, 2305.

[2] C. T. Bahner, H. Kinder, D. Brotherton, J. Spiggle u. L. Gutmann, J. med. Chem. 8, 390 (1965); P. W. Thies, Dtsch. Apotheker-Ztg. 107, 1411 (1967).

[3] Neuere Zusammenfassungen s. D. Lloyd: Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Elsevier, Amsterdam 1966; E. D. Bergmann, Chem. Reviews 68, 41 (1968).

[4] a) H. Prinzbach, Angew. Chem. 73, 169 (1961); H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966); b) Y. Kitahara, I. Murata u. S. Katagiri, Angew. Chem. 77, 345 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 353 (1965); c) G. Seitz, Angew. Chem. 79, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 82 (1967); d) E. Koerner v. Gustorf, M. C. Henry u. P. V. Kennedy, Angew. Chem. 79, 616 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 627 (1967).

[5] D. Lloyd u. F. J. Wasson, Chem. and Ind. 1963, 1559; J. chem. Soc. (London) C 1966, 1086.

Bei einem hohen Anteil der dipolaren Grenzformeln am Resonanzhybrid, begünstigt durch die Resonanzenergie zweier aromatischer  $6\pi$ -Systeme, sollte man stabile Moleküle mit hohem Dipolmoment und verminderter Bindungsordnung der intercyclischen  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung erwarten. Diese durch einfache HMO-Näherungsrechnungen erhaltenen Voraussagen<sup>[7]</sup> erwiesen sich für das Sesquifulvalen als unzutreffend<sup>[4a]</sup>,

[6] a) F. Kröhnke, K. Ellegast u. E. Bertram, Liebigs Ann. Chem. 600, 176 (1956); D. N. Kursanov, N. K. Baranetskaja u. V. N. Setkina, Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. (engl. Übers.) 113, 191 (1957); J. A. Berson, E. M. Evleth u. Z. Hamlet, J. Amer. chem. Soc. 87, 2887 (1965); b) G. V. Boyd u. L. M. Jackman, J. chem. Soc. (London) 1963, 548.

[7] J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952).