

## Die Struktur der Solvathülle gelöster Teilchen

Von H. G. Hertz[\*]

*Im ersten Teil des Aufsatzes wird über die Struktur der Solvathülle einfacher Ionen, und zwar überwiegend solcher mit Edelgasstruktur, in wäßriger und nichtwäßriger Lösung berichtet. Die Solvatationszahl oder Koordinationszahl in erster Sphäre kann heute in günstigen Fällen bestimmt werden. Die Solvathüllen scheinen „flüssiger“ zu sein als früher angenommen wurde. Im zweiten Teil wird die Hydratation neutraler inerter Teilchen in wäßriger Lösung diskutiert. Beim Postulieren konkreter Strukturanordnungen in der Lösung wird Zurückhaltung empfohlen.*

### 1. Einleitung

Im folgenden wird versucht, einiges von dem aufzuzeigen, was wir heute über die Struktur der Solvathüllen gelöster Teilchen wissen. Über einen so komplizierten Sachverhalt bestehen verständlicherweise unterschiedliche Auffassungen. Vor allem die im ersten Teil dieses Aufsatzes gesammelten Tatsachen dürften aber hinsichtlich der Interpretation keine Zweifel aufkommen lassen. Gegen Ende des Aufsatzes wird es allerdings notwendig sein, weniger gesicherten Boden zu betreten.

Die hier zu behandelnden Ergebnisse sollen – unter Beschränkung auf flüssige Lösungen im engsten Sinne – unter dem Aspekt der „molekularen Struktur“ der Flüssigkeiten erörtert werden. Das Wesen einer Flüssigkeit wird dabei am besten verstanden, wenn man sich diese als einen sehr großen „Haufen“ von Molekülen vorstellt<sup>[1]</sup>. Abbildung 1 gibt einen Ausschnitt aus einem zweidimensionalen Analogon eines derartigen „Haufens“. Die Moleküle haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Wassermolekülen, doch ist dies nicht wichtig für das Folgende. Die Struktur dieser Flüssigkeit kann durch Angabe der Wahrscheinlichkeit beschrieben werden, gewisse Molekülabstände und -orientierungen relativ zu einem beliebig herausge-

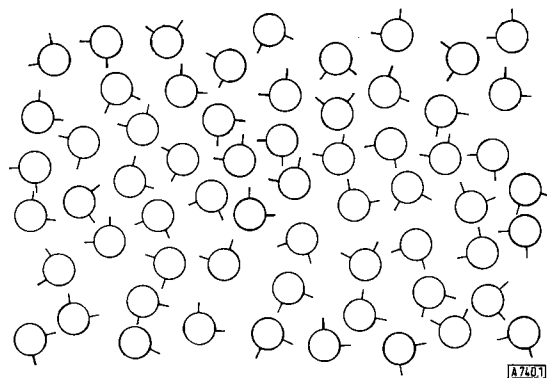


Abb. 1. Zweidimensionales molekulares Modell einer Flüssigkeit.

griffenen Molekül zu finden. Der quantitative Ausdruck dafür sind die molekularen *Verteilungsfunktionen*. Sie haben im allgemeinen als charakteristische Eigenschaft der *Struktur der Flüssigkeit* mehrere Maxima und Minima<sup>[2]</sup>.

Abbildung 1 ist als „Momentaufnahme“ gedacht. Bei niedermolekularen Flüssigkeiten und Raumtemperatur hat sich das Bild der Flüssigkeit aufgrund der molekularen Bewegung nach  $10^{-11}$ – $10^{-10}$  s so geändert, daß Korrelationen in der ursprünglichen Nahordnung individueller Teilchen nicht mehr erkennbar sind.

Beim Einbringen von Fremtteilchen in die Flüssigkeit ändert sich deren Struktur, und es treten neue molekulare Bewegungen auf. Die strukturellen Besonderheiten, die in der Nähe der gelösten Teilchen existieren, und die Natur der molekularen Bewegungen von Lösungsmittelmolekülen, die mit den gelösten Teilchen im Zusammenhang stehen, bilden den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes.

[\*] Prof. Dr. H. G. Hertz  
Institut für Physikalische Chemie  
und Elektrochemie der Universität (TH)  
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

[1] J. D. Bernal in J. J. Hughe: *Liquids, Structure, Properties, Solid Interactions*. New York 1965, S. 25.

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

Die Problematik sei an einigen Modellbeispielen verdeutlicht. Die Abbildungen 2, 3 und 4 zeigen mögliche Effekte der gelösten Teilchen auf die Lösungsmittelstruktur. Die klassische, positive Solvation oder

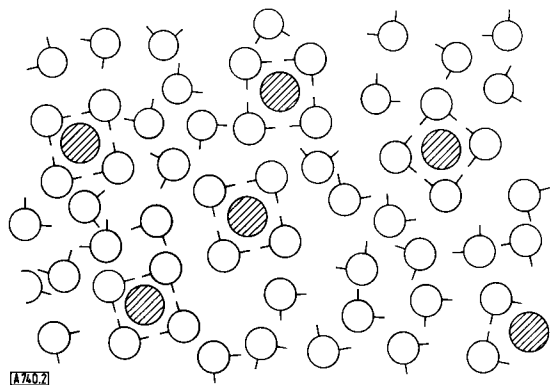


Abb. 2. Zweidimensionales molekulares Modell für starke Solvation gelöster Teilchen in einer Flüssigkeit. — In wäßriger Lösung bedeuten die Striche an den Kreisen bei gelösten Anionen OH-Bindungen, bei gelösten Kationen einsame Elektronenpaare.

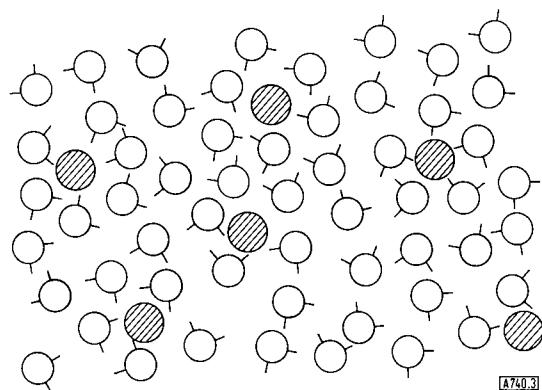


Abb. 3. Zweidimensionales molekulares Modell für schwache Solvation gelöster Teilchen in einer Flüssigkeit.

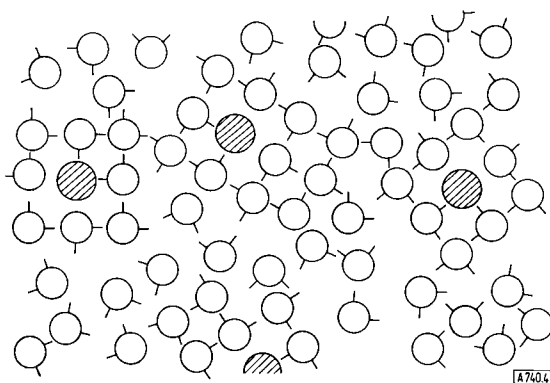


Abb. 4. Zweidimensionales molekulares Modell für Solvation „inert“ gelöster Teilchen ohne feste Orientierung zwischen Flüssigkeitsmolekülen und gelösten Teilchen.

Hydratation von Ionen in Abbildung 2 bedarf keiner weiteren Erläuterung. In Abbildung 3 ist eine geringfügige Veränderung des Lösungsmittels über die reine Teilchenzersetzung hinaus dargestellt. Die genaue Analyse der Verteilung der Teilchen wie auch ihrer Orientierung relativ zu den Ionen und relativ zu sich selbst — d.h. das Studium der molekularen Verteilungsfunktionen<sup>[2]</sup> — würde offenbaren, daß die Ionen als Ausrichtungszentren wirken, daß also in der

Tat eine Solvation der Ionen vorhanden ist. In Abbildung 4 wird keine Ausrichtung einer festen Molekülachse auf das Zentrum der gelösten Teilchen hin beobachtet, sondern nur eine Ausrichtung der Lösungsmittelmoleküle untereinander.

Es steht zu erwarten, daß die Verknüpfung zweier individueller Wassermoleküle in der Solvathülle eines Ions gemäß Abbildung 2 viel länger andauert als im reinen Wasser. Auch die Umorientierungszeit eines Moleküls in der Hydrathülle wird viel länger sein als im reinen Wasser.

Die Abbildungen 2, 3 und 4 geben einen Eindruck davon, was eine vollständige Kenntnis der strukturellen Besonderheiten der Solvation verlangen würde. Zur exakten analytischen Beschreibung wäre ein Satz mehrdimensionaler molekularer Verteilungsfunktionen erforderlich<sup>[2]</sup> — ein Ziel, von dem die Forschung bislang noch weit entfernt ist. Die bestehenden Lücken werden in der folgenden Besprechung aufgezeigt werden. Es wird sich dabei herausstellen, daß neben den eigentlichen Strukturfragen molekulare Bewegungen eine Rolle spielen. Dementsprechend wird der Begriff Solvationsstruktur dahin erweitert, daß er molekulare Bewegungen umschließt.

Einschränkend werden aber nur solche Solvationsphänomene betrachtet, die sich auf Strukturänderungen des Lösungsmittels in der Umgebung des *ganzen Teilchens* beziehen. Damit wird das weite Gebiet der spezifischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen (oder Molekülionen) in organischen Flüssigkeiten von der Betrachtung ausgeschlossen. Die folgenden Seiten werden also einfachen Ionen in wäßrigen und nicht-wäßrigen Lösungsmitteln und neutralen Teilchen in wäßriger Lösung gewidmet sein.

## 2. Solvation von Ionen

### 2.1. Echte Solvationsstruktur

#### 2.1.1. Wäßrige Lösungen

Zunächst sei das alte Problem der Hydratationszahlen behandelt. Was sind Hydratationszahlen? Unter dem Aspekt der Struktur müßte die Frage durch Betrachtung der Abbildungen 2 oder 3 zu beantworten sein. Es zeigt sich aber, daß die Angabe einer Hydratationszahl mit zunehmendem Übergang der Situation gemäß Abbildung 2 zu derjenigen der Abbildung 3 schwieriger wird. Im allgemeinen muß willkürlich festgesetzt werden, welche und wie viele Wassermoleküle zur Hydratationssphäre gezählt werden sollen. Vernünftige Festsetzungen bestehen darin, die Fläche unter dem ersten Maximum oder unter den beiden ersten Maxima der radialen Wahrscheinlichkeits-Verteilungsfunktion für das Paar Ion-Wassermolekül als Maße der Hydratationszahl zu nehmen. So definierte Hydratationszahlen werden aus mehreren Gründen von der Konzentration abhängen. Andererseits kann man eine Definition der Hydratationszahlen vom

Standpunkt der molekularen Bewegungen aus zu gewinnen versuchen. Hierzu verfolgte man zweckmäßig das Abklingen der räumlichen Korrelation zwischen dem fraglichen Ion und den Wassermolekülen in seiner Umgebung. Wird beispielsweise gefunden, daß für  $n_h^\pm$  Moleküle eine derartige Korrelation noch existiert, nicht aber für alle anderen Moleküle der Umgebung, so kann man  $n_h^\pm$  die Hydratationszahl des Systems nennen. Das Ergebnis dieser Festsetzung wird natürlich davon abhängen, welche Zeitgrenze gewählt und welcher Grad für den Zerfall von Korrelationen zugelassen wird. Die Messung der Hydratationszahlen gestaltet sich nun häufig wie folgt: Man mißt irgend eine physikalische Größe  $X$ , die in der Form

$$X = X_0(1-x^+-x^-) + x^+X^+(n_h^+) + x^-X^-(n_h^-) \quad (1)$$

dargestellt wird. Hier sind  $x^+$  und  $x^-$  die Molenbrüche, die angeben, wie viele Teilchen sich für die jeweilige Messung in der als Hydratationskomplex von Kation bzw. Anion zu bezeichnenden Umgebung befinden.  $X^+(n_h^+)$ ,  $X^-(n_h^-)$  und  $X_0$  bedeuten die betrachtete physikalische Eigenschaft, die den Hydratationskomplexen von Kation und Anion bzw. dem ungebundenen Zustand zukommt. Sowohl  $x^\pm$  als auch  $X^\pm$  können Informationen über die Hydratationszahlen  $n_h^\pm$  enthalten. Zwei Punkte also zeichnen dieses Verfahren aus: Das komplizierte molekulare System der Lösung wird in diskontinuierliche mikroskopische Bereiche aufgeteilt, und diesen Bereichen werden physikalische Eigenschaften zugeordnet, die oft nur makroskopisch streng definiert sind.

Insbesondere der Vergleich mit Abbildung 3 zeigt, wie grob dieses Verfahren sein kann. Die resultierende Hydratationszahl bringt keine Feinheiten der Solvatstruktur (1. oder 2. Koordinationssphäre, Verweilzeit der Wassermoleküle in der Hydratationssphäre usw.) zum Ausdruck, sondern sie hängt davon ab, welche numerischen Werte der betreffenden physikalischen Eigenschaft man den Hydratationskomplexen zuordnet. So ergeben verschiedene Ermittlungsmethoden für die Hydratationszahlen qualitativ oft das gleiche Gesamtverhalten, aber quantitativ werden deutliche Abweichungen sichtbar (siehe z. B. [3]). Hydratationszahlen  $< 4$  bei kugelförmigen Ionen machen dem Verständnis erhebliche Schwierigkeiten. Natürlich könnte man die Zahl der Bereiche (1. Hydrathülle, 2. Hydrathülle) in Gl. (1) vermehren, dann wächst aber auch die Zahl der Unbekannten.

Die Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion für Ion/Wasser-Systeme durch die Flächenausmessung der Röntgenbeugungsaufnahmen von Elektrolytlösungen ist im Prinzip eine einwandfreie Möglichkeit zur Ermittlung der Hydratationszahlen (siehe z. B. [4]). So wurde von Brady [5] die Hydratationszahl des  $\text{Er}^{3+}$  in erster Sphäre (1. Koordinationszahl) auf dieser Basis zu 6.3–6.5 gefunden. Man wird diesen Wert im Sinne

einer Sechsfachkoordination auslegen dürfen. Auch über die zweite Koordinationssphäre des  $\text{Er}^{3+}$  konnten Aussagen gemacht werden [5]; bei den Erbiumhalogeniden enthält diese allerdings noch zwei Halogenid-Ionen.  $\text{Er}^{3+}$  ist ein relativ kleines Ion mit hoher Ladung, die Situation entspricht hier also der der Abbildung 2.

Bei Ionen mit größerem Radius oder auch geringerer Ladung treten jedoch Schwierigkeiten auf. Zum einen haben Ionen mit niedriger Ordnungszahl ein kleines Streuvermögen für Röntgenstrahlen, sie tragen somit zum gesamten Beugungsbild nur geringfügig bei. Zum anderen sind im primären Meßergebnis sämtliche Paarverteilungsfunktionen in der Lösung überlagert, so daß man es nicht nur mit den Verteilungen Kation – Wasser und Anion – Wasser, sondern auch mit denjenigen für Wasser – Wasser in der Hydrathülle und Wasser – Wasser im freien Wasser zu tun hat. Die auftretenden Beugungsabstände sind oft ähnlich. Zum Herauspräparieren der gewünschten Hydratationszahlen (1. Koordinationszahl) sind mehrere Verfahren beschrieben worden [6–8] (s. Tabelle 1). Die Röntgenbeugungsexperimente wurden bei mäßigen Konzentrationen

Tabelle 1. Hydratationszahlen  $n_h^\pm$  (Koordinationszahlen in 1. Sphäre) für einige Ionen in Wasser; Konzentrationsbereich: 2–5 mol/kg.

Ion	Salz	$n_h^\pm$	Meth.	Lit.
$\text{K}^+$	KOH	4 (bis 5?)	Rö. [a]	[6]
$\text{Er}^{3+}$	$\text{ErCl}_3$ , $\text{ErF}_3$	6	Rö.	[5]
$\text{Cl}^-$	$\text{LiCl}$	6.2–7.3	Rö.	[8]
$\text{Br}^-$	$\text{LiBr}$	7.2–8.9	Rö.	[8]
$\text{J}^-$	$\text{LiJ}$	8–9	Rö.	[8]
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlCl}_3$ , $\text{AlBr}_3$ , $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	6	NMR	[11, 12, 19, 22]
$\text{Be}^{2+}$	$\text{BeCl}_2$ , $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2$	4	NMR	[12, 19, 22]
$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	6	NMR	[12, 20, 21]
$\text{In}^{3+}$	$\text{InCl}_3$	4.7 [b]	NMR	[12]
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	6	NMR	[12, 15–17]
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	7 (6?) [c]	NMR	[22]
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	4 oder 6	NMR	[25]
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$	6	NMR	[26]

[a] Röntgenbeugung. [b] In Wasser/Aceton (1 : 3 v/v) : 6.

[c] Die Differenz gegenüber dem erwarteten Wert 6 läßt sich aus dem Relaxationsmechanismus in der zweiten Koordinationssphäre des (paramagnetischen)  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions begründen.

durchgeführt (2–5 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ), so daß die Werte für  $\text{K}^+$  wahrscheinlich nicht für unendliche Verdünnung gelten. Beim  $\text{Cs}^+$ -Ion wurden bei mäßigen Konzentrationen Störungen der intakten Hydrathülle durch Halogenid-Ionen festgestellt [8].

Röntgenbeugungsexperimente liefern Informationen über Hydratationszahlen im Sinne der eigentlichen Strukturdefinition. Es sollen nun Untersuchungen besprochen werden, die wesentlich mit der Verweilzeit der Wassermoleküle in der Hydrathülle im Zusammenhang stehen. Es handelt sich dabei um magnetische Kernresonanz-Messungen. Bekanntlich ist die Bedingung für das Auftreten getrennter Kernresonanzlinien

[6] G. W. Brady u. J. T. Krause, J. chem. Physics 27, 304 (1957).

[7] G. W. Brady, J. chem. Physics 28, 464 (1958).

[8] R. M. Lawrence u. R. F. Kruh, J. chem. Physics 47, 4758 (1967).

[3] B. E. Conway u. J. O'M. Bockris, Mod. Asp. Electrochem. 1, 47 (1954).

[4] R. F. Kruh, Chem. Reviews 62, 319 (1960).

[5] G. W. Brady, J. chem. Physics 33, 1079 (1960).

in verschiedenen chemischen, d.h. verschiedenen elektronischen Umgebungen (siehe z. B. [9, 10])

$$\tau \gg (\Delta\omega)^{-1} \quad (2)$$

Hier ist  $\tau$  die mittlere Verweilzeit des betreffenden Kerns in der jeweiligen elektronischen Umgebung und  $\Delta\omega$  der Absolutwert der Differenz der chemischen Verschiebungen (gemessen in Hz) zwischen den verschiedenen Umgebungen, die vom Kern beim Austauschprozeß durchlaufen werden.

Ein typischer Anwendungsfall der Ungleichung (2) ist der Austausch des Protons oder Wassermoleküls zwischen den Hydrathüllen und dem freien Wasser in Elektrolytlösungen. In diamagnetischen Elektrolytlösungen bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen ist der Teilchenaustausch zwischen den verschiedenen Bereichen der Lösung stets so schnell, daß die Ungleichung (2) nicht erfüllt ist. Im Gegenteil ist stets

$$\tau \ll (\Delta\omega)^{-1}$$

was zur Folge hat, daß man nur eine Kernresonanzlinie des Lösungswassers erhält. Deren Lage entspricht dann dem Mittelwert der Verschiebungen über alle vom Proton oder  $^{17}\text{O}$ -Kern durchwanderten Umgebungen. Durch Temperaturniedrigung kann man jedoch in geeigneten Fällen die Verweilzeit  $\tau$  soweit vergrößern, daß die Ungleichung (2) erfüllt wird. So konnten Fratiello et al. in wäßrigen Lösungen von Al-, Ga-, Be- und In-Salzen bei ca.  $-50^\circ\text{C}$  ein getrenn-

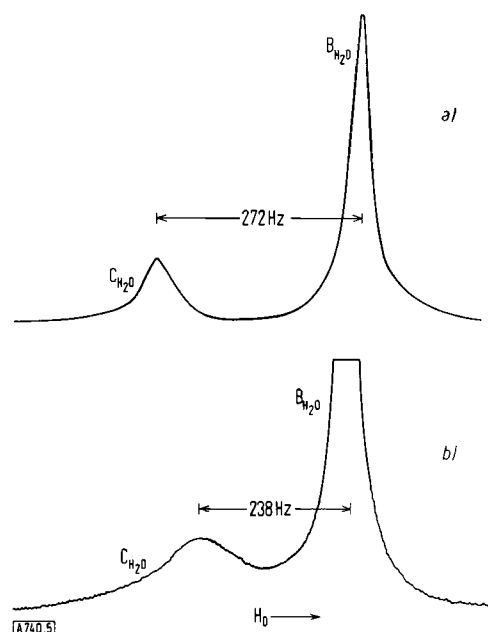


Abb. 5. Protonenresonanzspektren von wäßrigen Al- und Ga-Salzlösungen.  $\text{CH}_2\text{O}$  gehört dem Wasser in der Hydrathülle und  $\text{BH}_2\text{O}$  dem im ungebundenen Zustand an. a) 1.59 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$ ; b) 2.42 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{GaCl}_3$  bei  $-58^\circ\text{C}$ . Wir danken Dr. A. Fratiello für diese Abbildungen.

[9] H. Strehlow: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. 2. Aufl., Steinkopf, Darmstadt 1968.

[10] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959.

tes Kernresonanzsignal für das Hydratwasser neben dem Signal für das freie Wasser beobachten [11, 12].

Abbildung 5 zeigt zwei Beispiele. Die Ausmessung der Flächen unter den beiden Absorptionslinien ergibt, daß sich je gelöstem  $\text{Al}^{3+}$ -Ion sechs Wassermoleküle – oder genauer deren Protonen – in einer Umgebung befinden, in der die chemische Verschiebung relativ zum Restwasser  $-272$  Hz beträgt und in der die Verweilzeit sehr viel länger ist als  $(272 \cdot 2\pi)^{-1} \text{ s} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ . Eine negative chemische Verschiebung von dieser Größenordnung erwartet man gemäß der Theorie der chemischen Verschiebung [13, 14] für die Wasserprotonen, die sich im elektrostatischen Feld des Kations befinden. Da ein starkes elektrisches Feld nur in nächster Umgebung des Ions existieren kann und da es äußerst unwahrscheinlich ist, daß die gleiche Verschiebung von verschiedenen Feldstärken erzeugt wird, schließt man, daß die sechs durch lange Austauschzeit und starke Wechselwirkung ausgezeichneten Wassermoleküle diejenigen der ersten Koordinationssphäre einer Ionensorte sind. Das Verfahren liefert dann direkt die Hydratationszahlen in erster Sphäre. Die bisher erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 gesammelt.

In Abbildung 5b erkennt man, daß das Signal für das Hydratwasser in  $\text{GaCl}_3$ -Lösung breiter ist als in  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung. Die Koordinationszahl für  $\text{GaCl}_3$  wird von Fratiello et al. nur zu 5.7 angegeben; hier findet bereits ein verhältnismäßig rascher Austausch der Wasserprotonen und eventuell auch ein solcher von  $\text{Cl}^-$ -Ionen statt. Wieder betreffen die Zahlen, die Tabelle 1 für die NMR-Ergebnisse angegeben sind, Lösungen von mittlerer bis hoher (1.5–4.0 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ) Konzentration. Im Falle des  $\text{In}^{3+}$  wird deutlich, daß die Anionen ( $\text{Cl}^-$ ) bereits einige Plätze in der Hydrathülle besetzt haben. Der eingeklammerte Wert für  $\text{In}^{3+}$  bezieht sich auf ein Wasser-Aceton-Gemisch als Lösungsmittel. In derartigen Systemen ist die Auflösung der Linien oft viel besser [12]. Für  $\text{Mg}^{2+}$  wurden getrennte Signale für die Solvathülle ursprünglich überhaupt nur erhalten, wenn man zur wäßrigen Lösung eine organische Komponente (Methanol [15, 16], Aceton [12, 17]) gab. In der Folge wurden dann aber auch für konzentrierte Lösungen von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c = 3\text{--}4$  mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ) in Wasser ohne organischen Zusatz bei  $-70$  bis  $-80^\circ\text{C}$  getrennte – wenngleich breite – Linien für die beiden Aufenthaltsbereiche des Wassers erhalten [17].

Durch Anwendung eines Kunstgriffs wurden auch bei Raumtemperatur getrennte Kernresonanzsignale für

[11] R. Schuster u. A. Fratiello, J. chem. Physics 47, 1554 (1967).

[12] A. Fratiello, R. E. Lee, V. M. Nishida u. R. E. Schuster, J. chem. Physics 48, 3705 (1968).

[13] T. W. Marshall u. J. A. Pople, Molecular Physics 1, 199 (1958).

[14] Siehe z. B. H. G. Hertz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 311 (1963).

[15] J. H. Swinehart u. H. Taube, J. chem. Physics 37, 1579 (1962).

[16] S. Nakamura u. S. Meiboom, J. Amer. chem. Soc. 89, 1765 (1967).

[17] N. A. Matwiyoff u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 90, 2796 (1968).

das Hydratwasser der Kationen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Be}^{3+}$  in reinem Wasser als Lösungsmittel beobachtet. Der Kunstgriff besteht darin, daß man der Lösung außer dem zu untersuchenden Ion ein Ion wie  $\text{Co}^{2+}$  oder  $\text{Dy}^{3+}$  zufügt, das paramagnetisch ist und in dessen Hydrathülle ein sehr rascher Wasseraustausch stattfindet. Dies bewirkt eine starke chemische Verschiebung desjenigen Wassers, das nicht in der  $\text{Al}^{3+}$ -Hydrathülle enthalten ist, und damit läßt sich die Bedingung der Ungleichung (2) erfüllen. Untersuchungen dieser Art wurden mit der  $^{17}\text{O}$ -Resonanz durchgeführt [18–21].

Ähnliche Experimente – gleichfalls unter Zusatz von paramagnetischen Ionen – die aber keine getrennten Linien erscheinen lassen, führen auch zu Aussagen über die Hydratationszahlen in erster Sphäre [18–22]. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Hingegen liefern die von *Swift* und *Sayre* [23] angegebenen Messungen keine haltbaren Aussagen über Hydratationszahlen (siehe auch [24]). In zwei Fällen ist auch bei paramagnetischen Ionen ein getrenntes Kernresonanzsignal für die Hydrathülle gefunden worden ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $^{17}\text{O}$ -Resonanz, Raumtemperatur [25];  $\text{Co}^{2+}$ , Protonenresonanz, ca.  $-60^\circ\text{C}$  [26]). Die Hydratationszahl für  $\text{Ni}^{2+}$  kann sowohl 4 als auch 6 sein; die Flächenausmessung ist sehr unsicher, *Connick* und *Fiat* [25] geben der Zahl 4 aus Gründen der Konsistenz mit anderen Kernresonanzdaten den Vorzug. Bei  $\text{Co}^{2+}$  ergibt sich die Koordinationszahl in erster Sphäre zu 6 [26].

Wie bereits bemerkt, liefern die Hydratationszahlen eine Aussage über die Fläche unter dem ersten Maximum der (radialen) Paar-Verteilungsfunktion für das Teilchenpaar Ion-Wasser. Die nächste Frage lautet nun: Welche Form hat diese Verteilungsfunktion im Bereich des ersten Maximums? Ein sehr scharfes und steiles Maximum würde einer Hydrathülle entsprechen, die wie ein starres Molekül Teilchenabstände in einem ganz engen Bereich besitzt. Ein flaches und breites Maximum würde dagegen eine relativ große Variationsbreite des Abstandes zwischen Ion und Wassermolekülen bedeuten und etwa der Verteilung der intermolekularen Abstände von Teilchenpaaren in reinen Flüssigkeiten entsprechen. Hier müßten wieder Beugungsmessungen mit Röntgenstrahlen weiter führen. Unseres Wissens ist aber dieses Problem in der Literatur noch nicht formuliert worden, entsprechende Untersuchungen an Elektrolytlösungen scheinen daher zu fehlen. Wegen der Überlagerung von Verteilungen und aus anderen Gründen dürfte eine schlüssige Klä-

rung dieses Strukturproblems nur in wenigen günstigen Fällen möglich sein. Immerhin ist den bisher vorliegenden Röntgenbeugungsuntersuchungen zu entnehmen, daß im Falle des stark hydratisierten  $\text{Er}^{3+}$  [5] die Maxima in den Verteilungsfunktionen – erwartungsgemäß – sehr viel schärfer sind als bei Lösungen von  $\text{KOH}$  [6],  $\text{KCl}$  [6],  $\text{LiCl}$  [7],  $\text{NaCl}$  [8] und  $\text{CsCl}$  [8]. Bei den letztgenannten Lösungen sind die Maxima etwa so scharf wie im reinen Wasser. Wegen des geringen Streuvermögens von  $\text{Li}^+$  wird man allerdings für dieses Ion keinen Beitrag erwarten können.

Wir wenden uns jetzt der Frage nach der Orientierung der Wassermoleküle in der Hydrathülle zu. Die Hydratationsenergie der Ionen beruht sicher überwiegend auf Ion-Dipol-Wechselwirkung. Dabei ist es immer als selbstverständlich angesehen worden, daß von den Protonen des Wassermoleküls mindestens eines auf das Anion hinweist, während die Wasserprotonen bei den Kationen vom Ion weggerichtet sind. Experimentelle Beweise wurden, weil für unnötig erachtet, in den seltensten Fällen erbracht. Bei starker Hydratation (vgl. Abb. 2) dürfte in der Tat kein Zweifel an einer solchen Anordnung der Wassermoleküle bestehen. Die kernmagnetische Relaxationsgeschwindigkeit, die angibt, wie schnell die (makroskopische) Kernmagnetisierung ihren Gleichgewichtswert erreicht, hängt in Elektrolytlösungen einerseits davon ab, wie rasch sich der Hydratkomplex im Zuge der thermischen Bewegung umorientiert und ist andererseits durch die Wechselwirkung der Wasserprotonen mit ihrer Umgebung bestimmt [9, 10, 27–29].

Bei einigen paramagnetischen Ionen lassen sich diese beiden Einflüsse experimentell getrennt erfassen; in den Wechselwirkungsanteil geht hierbei der Abstand der Protonen in der ersten Hydrathülle vom Ionenmittelpunkt ein. Die Auswertung der Messungen liefert dann für die Ionen  $\text{Mn}^{2+}$  [28, 30, 31],  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  [31] etwa den Abstand, den man für das vom Ion weggerichtete Proton erwartet. Bei den diamagnetischen Ionen  $\text{F}^-$  [32, 33] und  $\text{Li}^+$  [34, 35] läßt sich experimentell aus der Relaxationsgeschwindigkeit des Ionenkerns nur das Produkt aus der Umorientierungszeit des Hydratkomplexes und dem Wechselwirkungsanteil bestimmen. Da aber die Umorientierungszeit ungefähr bekannt ist (siehe unten), kann man wiederum zeigen, daß der Wechselwirkungsterm im großen und ganzen die erwartete Anordnung der Wasserprotonen relativ zum betrachteten Ion ergibt.

[18] J. A. Jackson, J. F. Lemons u. H. Taube, J. chem. Physics 32, 553 (1960).

[19] R. E. Connick u. D. N. Fiat, J. chem. Physics 39, 1349 (1963).

[20] D. N. Fiat u. R. E. Connick, J. Amer. chem. Soc. 88, 4754 (1966).

[21] T. J. Swift, O. G. Fritz Jr. u. F. A. Stephenson, J. chem. Physics 46, 406 (1967).

[22] M. Alei Jr. u. J. A. Jackson, J. chem. Physics 41, 3402 (1964).

[23] T. J. Swift u. W. G. Sayre, J. chem. Physics 44, 3567 (1966).

[24] S. Meiboom, J. chem. Physics 46, 410 (1967).

[25] R. E. Connick u. D. N. Fiat, J. chem. Physics 44, 4103 (1966).

[26] N. A. Matwiyoff u. P. E. Darley, J. physic. Chem. 72, 2659 (1968).

[27] R. E. Bernheim, T. H. Brown, H. S. Gutowsky u. D. E. Woessner, J. chem. Physics 30, 950 (1959).

[28] N. Bloembergen u. L. O. Morgan, J. chem. Physics 34, 842 (1962).

[29] S. auch H. G. Hertz, Progr. nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 3, 159 (1967).

[30] H. Pfeifer, Z. Naturforsch. 17a, 279 (1962).

[31] R. Hausser u. F. Noack, Z. Physik 182, 93 (1964).

[32] L. Endom, H. G. Hertz, B. Thül u. M. D. Zeidler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 1008 (1967).

[33] H. G. Hertz, G. Keller u. H. Versmold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 549 (1969).

[34] D. E. Woessner, R. S. Snowden u. A. G. Ostroff, J. chem. Physics 49, 371 (1968).

[35] H. G. Hertz u. H. Versmold, noch unveröffentlicht.

In der Literatur ist häufig die Frage diskutiert worden, ob das Wassermolekül in der Hydrathülle des Anions symmetrisch (Zentrum des Ions auf der Dipolachse, d.h. der Winkelhalbierenden des HOH-Winkels) oder unsymmetrisch (Ionenzentrum auf der Verlängerung einer der beiden O–H-Richtungen) angeordnet ist<sup>[33,36–40]</sup>. Wir können heute noch keine gesicherte Antwort auf diese Frage geben<sup>[\*1]</sup>.

Wenn auch bei den stark hydratisierten Ionen kein Zweifel an der grundsätzlichen Natur der Wasserorientierung bestehen sollte, so wird die Situation für die schwach hydratisierten Ionen, deren Verhalten etwa durch Abbildung 3 schematisch wiedergegeben wird, doch weniger eindeutig. Bei großen anorganischen Ionen tritt nämlich in wäßriger Lösung ein besonderer Effekt auf, der als Strukturbrech-Effekt<sup>[42]</sup> oder negative Hydratation<sup>[43]</sup> bezeichnet worden ist (s. auch Abschnitt 2.2.3). Das Wasser in diesen Lösungen verhält sich spektroskopisch und in seiner Beweglichkeit wie Wasser von höherer als der tatsächlichen Temperatur. So sind z.B. die Fluidität und der Selbstdiffusionskoeffizient wie auch die Umorientierungsgeschwindigkeit des Wassermoleküls in einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumjodid höher als beim reinen Wasser gleicher Temperatur. Gerade aufgrund dieser und anderer Eigenschaften hat man die ziemlich ausgedehnte Klasse von Salzen, die ein solches Verhalten zeigt, als *Strukturbrecher* bezeichnet<sup>[44]</sup>, obwohl nichts über die echte Strukturveränderung in der Lösung bekannt ist. Um ekeehrt nennt man Salze mit stark hydratisierten Ionen Strukturbildner. Es ist natürlich eine Frage, ob so komplizierte Dinge wie Veränderungen der Lösungsstruktur adäquat mit derartigen einfachen Begriffen beschrieben werden können<sup>[2]</sup>. Dennoch hat sich dieser Sprachgebrauch als nützlich eingebürgert.

Auch bei den strukturbrechenden Ionen ist die Hydratationsenergie negativ und durch die Ion-Dipol-Wechselwirkung bedingt.

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

[37] D. D. Eley u. M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 34, 1093 (1938).

[38] E. J. W. Verwey, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 61, 127 (1942).

[39] A. D. Buckingham, *Discuss. Faraday Soc.* 24, 151 (1957).

[40] J. S. Muirhead-Gold u. K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.* 63, 944 (1967).

[\*] Neuerdings ist der Versuch unternommen worden, die Orientierung der Wassermoleküle im System  $F^-(H_2O)_4$  durch eine quantenmechanische ab-initio-Rechnung direkt zu bestimmen<sup>[41]</sup>. Nach dieser Rechnung ist die unsymmetrische Wasseranordnung die energieärmere. Das Verhalten bei großer Entfernung Ion-Wassermolekül stimmt aber nicht mit dem aufgrund der Ion-Dipol-Wechselwirkung zu fordernden überein. Ferner kommt der Betrag der  $H_2O-H_2O$ -Wechselwirkung zwischen zwei isolierten Wassermolekülen mit dem gleichen Funktionsansatz viel zu hoch heraus. Dieser Tatbestand vermindert die Aussagekraft derartiger Rechnungen ganz erheblich.

[41] H. Versmold, R. Janoschek, W. Kraemer, G. Diercksen u. H. Preuß, *Arbeitsber. Gruppe Quantenchemie, Max-Planck-Institut Physik und Astrophysik*, Nr. 9, 76 (1968).

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

[43] O. Y. Samoilov, *Discuss. Faraday Soc.* 24, 141 (1957); Die Struktur von wäßrigen Elektrolytlösungen, Teubner, Leipzig 1961.

[44] G. Engel u. H. G. Hertz, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 72, 808 (1968), und dort zit. Lit.

Die Hydratationsenergie ist überwiegend durch die Differenz der Aufladungsarbeiten des Ions im Wasser und im Vakuum gegeben. Sie ist eine Folge der Tatsache, daß die Wasserdipole in der Umgebung eines gelösten Teilchens bei dessen Aufladung eine günstigere Orientierung einnehmen (Ion-Dipol-Wechselwirkung; zur Orientierung der Wassermoleküle um ein neutrales Teilchen s. Abschnitt 3). Schon hier sei gesagt, daß man heute eine für das Wasser ganz spezifische Hydratation neutraler unpolarer Teilchen annimmt. Frank und Evans<sup>[42]</sup> haben diesen Effekt „Eisbergbildung“ genannt; wir wollen hier den etwas neutraleren Ausdruck „Hydratation 2. Art“ benutzen. Im Sinne der Hydratation 2. Art besteht eine gewisse Molekülorientierung relativ zu neutralen Teilchen, etwa einem Xe-Atom. Diese Orientierung wird mit großer Wahrscheinlichkeit ungünstig, wenn an die Stelle des Xe-Atoms ein  $J^-$ -Ion tritt. Das von der Ladung ausgehende elektrische Feld verlangt eine günstigere Orientierung der Wasserdipole. Aber das durch die Größe des Teilchens und den Betrag der Ladung gegebene Feld reicht nicht hin, um die Dipole voll in die ideale Orientierung etwa gemäß Abbildung 2 zu bringen. Viele der Dipole bleiben also „auf halbem Wege“ liegen; es entsteht eine verhältnismäßig isotrope Orientierung der Wassermoleküle um ein strukturbrechendes Ion. Aus thermodynamischen Daten läßt sich zeigen, daß die Entropie<sup>[42]</sup> und die Energie<sup>[44]</sup> bei der Aufladung strukturbrechender Teilchen (Ionen von Edelgasstruktur) zunehmen; die Unordnung in der Lösung – und zwar bis in die erste Koordinationssphäre des Ions hinein<sup>[45]</sup> (siehe weiter unten) – steigt also.

Es gibt demnach physikalische Argumente, die eine verhältnismäßig isotrope Orientierungsverteilung der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre strukturbrechender Ionen immerhin möglich erscheinen lassen. Definitive Kenntnisse fehlen heute noch. Allerdings gibt es einen Ansatzpunkt, durch den man hoffen kann, hier weiterzukommen. Die chemischen Verschiebungen der Ionenkerne  $^7Li$ ,  $^{23}Na$  und  $^{27}Al$  (Strukturbildner) in Lösungen von  $D_2O$  relativ zu den gleichen Lösungen in  $H_2O$  sind außerordentlich klein<sup>[46,47]</sup>. Dagegen erzeugt die Substitution  $D_2O$  gegen  $H_2O$  bei den Anionenkernen  $^{19}F$ ,  $^{35}Cl$ ,  $^{79,81}Br$ ,  $^{127}I$  erhebliche chemische Verschiebungen<sup>[46,48,49]</sup>, während wiederum der Ersatz  $H^{18}O$  gegen  $H^{16}O$  bei der  $^{19}F$ -Resonanz (Strukturbildner) praktisch keine Verschiebung bewirkt. Man sieht daraus qualitativ, daß offenbar die Wasserstoffkerne dem Anion näher sind als dem Kation. Leider fehlen bei den strukturbrechenden Anionen  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  Messungen in  $H^{18}O$ , aber die  $^{133}Cs$ -Resonanz (Strukturbrecher!) wird in

[45] R. W. Gurney: *Ionic Processes in Solution*. McGraw Hill, New York 1953.

[46] A. Loewenstein, M. Shporer, P. C. Lauterbur u. J. E. Ramirez, *Chem. Commun.* 1968, 214.

[47] B. W. Epperlein u. O. Lutz, *Z. Naturforsch.* 23a, 1413 (1968).

[48] C. Deverell u. K. Schaumburg, *Analytic. Chem.* 39, 1879 (1967).

[49] C. Deverell, K. Schaumburg u. H. J. Bernstein, *J. chem. Physics* 49, 1276 (1968).

D<sub>2</sub>O – wenn überhaupt – nur um wenig mehr verschoben als in H<sub>2</sub><sup>18</sup>O [46].

Auf unvollständige Orientierung in der Hydrathülle weist auch die folgende Abschätzung hin. Die mittlere Verweilzeit eines Wassermoleküls in der Hydrathülle des J<sup>-</sup>-Ions beträgt  $\approx 2 \cdot 10^{-12}$ – $4 \cdot 10^{-12}$  s (s. unten). Es sei vereinfachend angenommen, daß das Wassermolekül in kurzzeitig freiem „Fluge“ auf einen Platz in der Hydrathülle gelangt. Die mittlere „Flugeschwindigkeit“ kann nach der kinetischen Gastheorie mit  $\approx 6 \cdot 10^4$  cm/s angesetzt werden. Die „Flugstrecke“ auf den Platz hin und zurück ist von der Größenordnung des Durchmessers eines Wassermoleküls, also  $\approx 3 \cdot 10^{-8}$  cm, die „Flugdauer“ in der ersten Koordinationssphäre somit  $\approx 0.5 \cdot 10^{-12}$  s. Etwa 12–25 % seiner Aufenthaltszeit in der Hydrathülle fliegt das Wassermolekül frei und ist damit desorientiert. Die Orientierungsverteilung der Wassermoleküle hat also mindestens eine Unschärfe von dieser Größenordnung.

### 2.1.2. Nichtwäßrige Lösungen

Die Solvatstruktur einer wäßrigen Elektrolytlösung liegt nach dem besagten zwischen den beiden Grenzsituationen, die durch die Modellbilder Abbildung 2 und 3 angedeutet sind. Besonders bei wäßrigen Lösungen von strukturbrechenden Salzen besteht die Möglichkeit, daß die wirkliche Struktur recht nahe bei der durch Abbildung 3 dargestellten Situation einzuordnen ist. Elektrolytlösungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln stehen mit großer Wahrscheinlichkeit dem Strukturmodell Abbildung 2 nahe, besitzen also stärker strukturierte Solvathüllen, als wir es bei wäßrigen Lösungen erwarten. Dies ist aus thermodynamischen Daten abzulesen. Die thermodynamischen Überführungsgrößen sind die Änderungen der freien Solvatationsenthalpien ( $\Delta G_t^0$ ), der Solvatationsenthalpie ( $\Delta H_t^0$ ) und der Solvatationsentropie ( $\Delta S_t^0$ ) bei Überführung eines Salzes (oder Ions) von Wasser in das nichtwäßrige Lösungsmittel. Der Endzustand, auf den sich der  $\Delta$ -Operator bezieht, ist also die Lösung im nichtwäßrigen Lösungsmittel. Experimentell findet man für die Standard-Überführungsenthalpie  $\Delta H_t^0$  einiger einfacher Elektrolyte wie Alkalimetallhalogenide, -nitrate und -perchlorate in Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol, Formamid, *N*-Methylformamid, *N,N*-Dimethylformamid, Aceton, Dimethylsulfoxid überwiegend *negative* Werte [50–58]. Die Freien Über-

führungsenthalpien der genannten einfachen Salze sind durchweg positiv [59–63], wenn auch für gewisse Kationen nach Aufspaltung in Ionenanteile negative Werte angenommen werden [59,60]. In Lösungsmitteln wie Äthanol und Aceton, für die keine experimentellen  $\Delta G_t^0$ -Daten vorliegen, kann aus der gegenüber H<sub>2</sub>O verminderten Löslichkeit gleichfalls auf  $\Delta G_t^0 > 0$  geschlossen werden. Aus  $\Delta G_t^0 > 0$  und  $\Delta H_t^0 < 0$  ergibt sich mit

$$T\Delta S_t^0 = \Delta H_t^0 - \Delta G_t^0$$

$\Delta S_t^0 < 0$ . Dies ist ein besonders anschauliches Ergebnis: In nichtwäßrigen Lösungsmitteln ist die (Standard-)Solvatationsentropie negativer, der Ordnungsgrad der Solvatationsstruktur also höher als in Wasser.

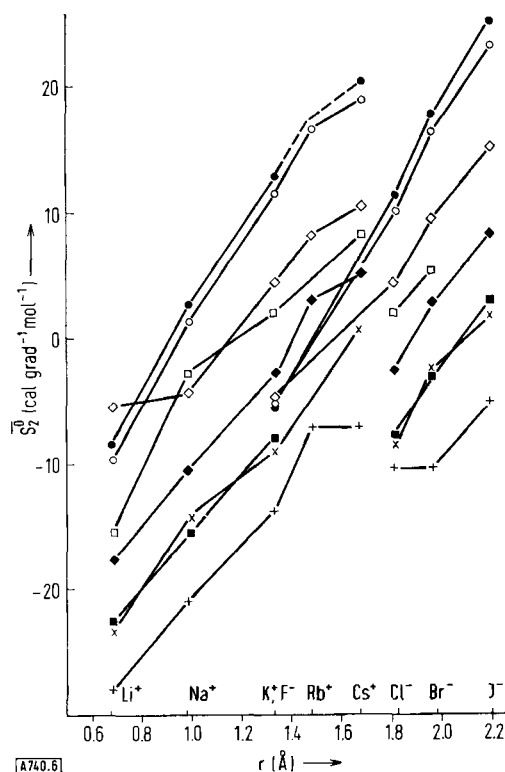


Abb. 6. Ionale partielle Entropien einiger Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln (◇ = Formamid, □ = *N*-Methylformamid, × = *N,N*-Dimethylformamid, ◆ = Methanol, ■ = Äthanol, ○ = H<sub>2</sub>O, ● = D<sub>2</sub>O, + = NH<sub>3</sub> nach C. M. Criss, R. P. Held u. E. Luksha [64]).

Abbildung 6 zeigt das Verhalten der ionalen Standardentropien für eine Anzahl von Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln (nach Criss, Held und Luksha [64], der Standardzustand ist Molenbruch  $x = 1$ ). Die Standard-Überführungsentropie für ein gegebenes Ion ist jeweils die Differenz zwischen einem der Zahlenwerte der Ab-

[50] C. M. Slansky, J. Amer. chem. Soc. 62, 2430 (1940).

[51] F. A. Askew, E. Bullock, H. T. Smith, R. K. Tinkler, O. Gatty u. J. H. Wolfenden, J. chem. Soc. (London) 1934, 1368.

[52] G. A. Krestov u. V. J. Klopov, Ž. strukturnoj Chim. 5, 829 (1964); engl. Übers.: J. struct. Chem. 5, 769 (1964).

[53] G. Somsen u. J. Coops, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 84, 985 (1965).

[54] R. P. Held u. C. M. Criss, J. physic. Chem. 69, 2611 (1965).

[55] K. P. Mishchenko u. V. V. Sokolov, Ž. strukturnoj Chim. 5, 819 (1964); engl. Übers.: J. struct. Chem. 5, 760 (1964).

[56] E. Arnett u. D. R. McKelvey, J. Amer. chem. Soc. 88, 2598 (1966).

[57] R. P. Held u. C. M. Criss, J. physic. Chem. 71, 2487 (1967).

[58] Y. C. Wu u. H. L. Friedman, J. physic. Chem. 70, 501, 2020 (1966); 71, 1723 (1967).

[59] H. Strehlow in J. J. Lagowski: The Chemistry of Non-Aqueous Solvents. Academic Press, New York 1967, Bd. 1, S. 129.

[60] D. Feakins in F. Franks: Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents. Heinemann Educational Books, London 1967.

[61] E. Luksha u. C. M. Criss, J. physic. Chem. 70, 1496 (1966).

[62] T. Pavlopoulos u. H. Strehlow, Z. physik. Chem. N.F. 2, 89 (1954).

[63] C. M. Criss u. E. Luksha, J. physic. Chem. 72, 2966 (1968).

[64] C. M. Criss, R. P. Held u. E. Luksha, J. physic. Chem. 72, 2970 (1968).

bildung 6 und dem für das Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Überföhrungsentropien für ein Lösungsmittel sind umso negativer, je geringer dessen Eigenstruktur im reinen Zustand ist [64].

Die stärkere Solvatation von Ionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln ist besonders einfach auch daraus zu erkennen, daß die ionalen elektrischen Leitfähigkeiten im Grenzwert unendlicher Verdünnung niedriger liegen als in Wasser, besonders wenn sie auf die jeweilige Viskosität des Lösungsmittels bezogen werden [65]. Die Bewegungsbehinderung der Ionen durch die anhaftenden Solvensmoleküle ist also im nichtwäßrigen Lösungsmittel größer.

Röntgenbeugungsexperimente, die die schärfere Solvatationsstruktur direkt erkennen lassen, liegen allerdings unseres Wissens bislang nicht vor. So weit schon Beugungsbilder derartiger Systeme aufgenommen wurden, erscheinen sie durch die größere Zahl von intramolekularen und intermolekularen Atomabständen unübersichtlicher als diejenigen wäßriger Elektrolytlösungen. Als Beispiel sei die Untersuchung [66] des Kaliumjodids in Formamid genannt, die die 1. Koordinationszahl des  $\text{K}^+$  zu 4.6 bei relativ kleiner Konzentration (0.714 mol/kg Lösungsmittel) ergab; bei höheren Konzentrationen nimmt die Koordinationszahl als Folge der verstärkten Ionenassoziation ab.

Wenn Ionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln im allgemeinen stärker solvatisiert sind als im Wasser, ist zu erwarten, daß die mittlere Verweilzeit eines Solvensmoleküls in der Solvathölle länger ist. Somit sollte es leichter gelingen, getrennte NMR-Signale für die Moleküle in der Solvathölle zu beobachten. Die Erfahrung zeigt aber, daß auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln die Solvatkomplexe nur in Ausnahmefällen hinreichend langlebig sind. Begreiflicherweise stellen diese Ausnahmefälle wieder die kleinen hochgeladenen Ionen dar. So konnte bei Raumtemperatur für  $\text{Al}^{3+}$  Dimethylsulfoxid [67], *N,N*-Dimethylformamid [68–71] und in Acetonitril [72] sowie für  $\text{Ga}^{3+}$  in *N,N*-Dimethylformamid [69] die Koordinationszahl 6 festgestellt werden. Die chemische Verschiebung zwischen den Protonen in Molekülen der Solvathölle und den freien Lösungsmittelmolekülen liegt je nach Art des Systems um 20–50 Hz. Eine gewisse Komplikation ist dadurch gegeben, daß unübersichtliche Komplexgleichgewichte mit den Anionen auftreten können [6, 69, 72]. Bei tieferen Temperaturen ( $< 0^\circ\text{C}$ )

zeigen auch  $\text{Be}^{2+}$  in Dimethylformamid [73],  $n_h^+ = 6$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  in Methanol [16],  $n_h^+ = 6$ , und Ammoniak [74],  $n_h^+ = 5$  (?), sowie die paramagnetischen Ionen  $\text{Co}^{2+}$ ,  $n_h^+ = 6$ , und  $\text{Ni}^{2+}$  ( $n_h^+$  nicht bestimmbar) in Methanol [75] und Dimethylformamid [76] getrennte Linien für gebundenes und freies Lösungsmittel. Bei paramagnetischen Ionen ist die chemische Verschiebung auf den Plätzen in der Solvathölle um rund zwei Größenordnungen größer als bei diamagnetischen Ionen. Für  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  wurde selbst bei  $-110^\circ\text{C}$  in methanolischer Lösung kein getrenntes Signal für die Solvatationshölle gefunden, hier ist also der Austausch mit dem freien Lösungsmittel immer noch zu schnell [15, 16].

Wenn die Moleküle eines organischen Lösungsmittels Protonen in nichtäquivalenten Positionen enthalten, so werden deren Signale durch das Ion im allgemeinen unterschiedlich stark relativ zu den Signalen des freien Lösungsmittels verschoben [17, 68, 76]. Hieraus lassen sich dann Schlüsse über die Molekülanordnung in der Solvathölle ziehen. So konnte gezeigt werden, daß mit großer Wahrscheinlichkeit das Dimethylformamid über O und nicht über N an das Kation koordiniert

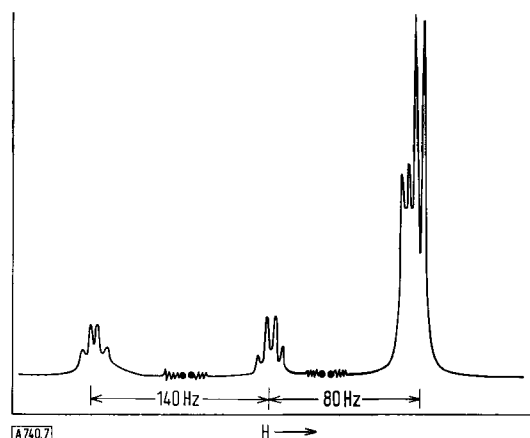


Abb. 7. Protonenresonanzspektrum des Methanols in einer Lösung von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  in Methanol und Aceton bei  $-60^\circ\text{C}$ . Die angewendete magnetische Feldstärke wächst von links nach rechts. Das OH- bzw. Methyl-Signal bei kleineren Feldstärken entspricht jeweils dem Methanol-Molekül in der Solvathölle. Die Zusammensetzung der Lösung (in mol) ist:  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , 0.55;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 6.72;  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 11.65; nach N. A. Matwiyoff und H. Taube [17].

ist [71, 73]. Abbildung 7 zeigt am Beispiel des  $\text{Mg}^{2+}$  in Methanol [17] einen relativ großen Einfluß des Kations auf das OH-Proton, einen geringen auf die Methylprotonen [16] (bezüglich  $\text{Mn}^{2+}$  in Methanol und Ameisensäure siehe [77] bzw. [78]). Abbildung 7 betrifft ein ternäres Gemisch; hier ist der Lösung auch noch Aceton zugefügt. Die Erreichbarkeit tiefer Tempera-

[65] R. L. Kay u. D. F. Evans, J. physic. Chem. 70, 2325 (1966).

[66] R. J. DeSando u. G. H. Brown, J. physic. Chem. 72, 1088 (1968).

[67] S. Thomas u. W. L. Reynolds, J. chem. Physics 44, 3148 (1966).

[68] A. Fratiello, R. Schuster u. D. P. Miller, Molecular Physics 11, 597 (1966).

[69] A. Fratiello, D. P. Miller u. R. Schuster, Molecular Physics 12, 111 (1967).

[70] A. Fratiello u. R. Schuster, J. physic. Chem. 71, 1948 (1967).

[71] W. G. Movius u. N. A. Matwiyoff, J. physic. Chem. 72, 3063 (1968).

[72] J. F. Hon, Molecular Physics 15, 57 (1968).

[73] N. A. Matwiyoff u. W. G. Movius, J. Amer. chem. Soc. 89, 6077 (1967).

[74] T. J. Swift u. H. H. Lo, J. Amer. chem. Soc. 89, 3988 (1967).

[75] Z. Luz u. S. Meiboom, J. chem. Physics 40, 1058, 1066 (1964).

[76] N. A. Matwiyoff, Inorg. Chem. 5, 788 (1966).

[77] R. Sperling u. H. Pfeifer, Z. Naturforsch. 19a, 1342 (1964).

[78] D. Geschke u. H. Pfeifer, Ž. strukturnoj Chim. 5, 201 (1964); engl. Übers.: J. struct. Chem. 5, 184 (1964).



turen, die Größe der chemischen Verschiebung und die Löslichkeit werden durch Mischlösungsmittel oft erheblich beeinflusst [17, 78–81].

## 2.2. Molekulare Bewegungsvorgänge

### 2.2.1. Wäßrige Lösungen, Allgemeines

Wir fragen jetzt, welche Schlüsse sich aus den molekularen Bewegungen bezüglich der Struktur der Hydrathülle ziehen lassen. Die Abbildungen 1–4 stellen ja „Momentaufnahmen“ dar, und alle angegebenen Punktlagen werden sich im Laufe der Zeit verändern. Aus Gründen, die sogleich ersichtlich werden, liegt der interessierende Zeitbereich zwischen  $10^{-14}$  und  $10^{-10}$  s, erstreckt sich also über vier Zehnerpotenzen. Die schnellen Bewegungen sind intramolekulare und intermolekulare periodische Bewegungen. Aber die Periodizität dieser Bewegungen ist nicht mehr streng, denn nach ca. 10–1000 Perioden haben sich die Potentiale, die die intra- und intermolekularen Schwingungen bestimmen, relativ zu einem festen Ortskoordinatensystem verändert. Diese Tatsache ist eine Folge der – im Gegensatz zu den periodischen Bewegungen – ungeordneten thermischen Bewegung der Moleküle und Ionen, der Brownschen Molekülbewegung. Diese „ungeordnete“ Bewegung betrifft sowohl die translatorische Bewegung der Teilchen, die zur gewöhnlichen Diffusion Anlaß gibt, als auch die rotatorische Diffusionsbewegung, d.h. die Umorientierung der (nichtkugelsymmetrischen) Teilchen. In dem von uns gewählten Zeitbereich sind diese ungeordneten thermischen Bewegungen langsam. Noch langsamere Bewegungsvorgänge ( $t > 10^{-10}$  s bei gewissen Austauschprozessen) brauchen hier nicht mehr betrachtet zu werden.

### 2.2.2. „Schnelle“ Bewegungen in wäßriger Lösung

Zunächst seien die schnellen periodischen Bewegungen, die intramolekularen Schwingungen des Wassermoleküls im Bereich der Schwingungsperioden von  $1 \cdot 10^{-14}$ – $2 \cdot 10^{-14}$  s (Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  zwischen 3500 und 1500  $\text{cm}^{-1}$ ), näher betrachtet (Abb. 8). Man könnte sich vorstellen, daß diese Schwingungen in der Hydrathülle der Ionen andere Frequenzen besitzen als im ungebundenen Wasser und daß man daher in Elektrolytlösungen getrennte intramolekulare IR- oder Raman-Linien für die entsprechenden Bereiche beobachtet. Bemerkenswerterweise sind derartige Linienaufspaltungen selbst bei stark hydratisierten Ionen wie  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  bisher noch nicht gefunden worden [82] (s. Abb. 8b). Auch bei anderen Ionen erhält man im allgemeinen keine Aufspaltung, nur eine Ausnahme scheint bisher bekannt zu sein: die (symm.)

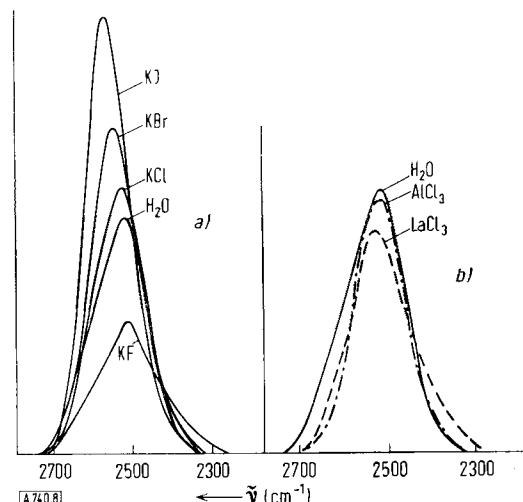


Abb. 8. Die O–D-Valenzschwingung von HOD im Raman-Spektrum einiger Elektrolytlösungen in Wasser von 5 Mol-% D-Gehalt bei 27 °C, nach T. T. Wall und D. F. Hornig [82]

OH-Valenzschwingung im IR-Spektrum der Lösung von  $\text{NaClO}_4$  in (HOD-haltigem) schwerem Wasser zeigt eine Aufspaltung [83, 83a]; eine detaillierte Interpretation dieses Sachverhalts steht noch aus. Im allgemeinen ist also die Frequenzverschiebung der intramolekularen Schwingungen im Hydratwasser und im ungebundenen Wasser klein gegenüber der Bandenbreite dieser Schwingungen. Lediglich eine geringfügige Frequenzverschiebung der symmetrischen Valenzschwingung und der Knickschwingung des Gesamtwassers wird beobachtet [82–91]. Bei Alkalimetallhalogeniden wirkt sich die Hydratation wie eine Temperaturerhöhung aus (s. Abb. 8a), d.h. die Valenzschwingung bewegt sich in Richtung höherer Frequenzen, die Knickschwingung in Richtung tieferer Frequenzen. KF verhält sich allerdings entgegengesetzt [82, 83, 88]. Anionen üben einen stärkeren Einfluß aus als Kationen, so daß selbst die höher geladenen stark hydratisierten Kationen nur eine ganz schwache Gesamtverschiebung der Banden – der Richtung nach einer Temperaturerniedrigung entsprechend – zu erzeugen vermögen [82] (Abb. 8b). Oft sind die Effekte gerade am Rande der zu erzielenden Meßgenauigkeit, und die Zahl der untersuchten Systeme ist auch noch verhältnismäßig klein. Die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanz des Lösungswassers zeigen ein ähnliches Verhalten, wenn auch hier die Tendenz zu negativen Verschiebungen bei stark hydratisierten

[79] A. Fratiello u. D. P. Miller, *Molecular Physics* 11, 37 (1966).

[80] R. G. Wawro u. T. J. Swift, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2792 (1968).

[81] A. Fratiello, R. E. Lee, V. M. Nishida u. E. Schuster, *J. chem. Physics* 47, 4951 (1967).

[82] T. T. Wall u. D. F. Hornig, *J. chem. Physics* 47, 784 (1967).

[83] K. A. Hartmann jr., *J. physic. Chem.* 70, 270 (1966).

[83a] Z. Kecki, P. Dryjański u. E. Kozłowska, *Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum)* 42, 1749 (1968).

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

[85] W. R. Busing u. D. F. Hornig, *J. physic. Chem.* 65, 284 (1961).

[86] J. W. Schultz u. D. F. Hornig, *J. physic. Chem.* 65, 2131 (1961).

[87] G. E. Walrafen, *J. chem. Physics* 36, 1035 (1962).

[88] R. E. Weston jr., *Spectrochim. Acta* 18, 1257 (1962).

[89] W. Luck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69, 69 (1965); *Fortschr. chem. Forsch.* 4, 653 (1964).

[90] H. Yamatera, B. Fitzpatrick u. G. Gordon, *J. molecular Spectroscopy* 14, 268 (1964).

[91] J. D. Worley u. I. M. Klotz, *J. chem. Physics* 45, 2868 (1966).

Ionen – ebenfalls einer Temperatursenkung entsprechend – größer ist<sup>[14]</sup>. Offensichtlich ist die Frequenzverschiebung der intramolekularen Schwingungen mit dem Abbau der Wasserstruktur einerseits und der Hydratation der Ionen andererseits in Verbindung zu bringen.

Die Raman-Intensitäten der Valenz- und Knick-schwingungen zeigen nicht das Verhalten, welches aus der Parallelität zur Temperaturerhöhung zu erwarten ist. Bei den Halogenid-Ionen tritt eine erhebliche Intensitätsvermehrung in der Reihenfolge  $F^- < Cl^- < Br^- < J^-$  auf<sup>[86–88]</sup>, die auf eine Abnahme der O–H-Bindungspolarität<sup>[80]</sup> sowie auf eine spezifische Wechselwirkung mit diesen Ionen aufgrund ihrer niedrig liegenden elektronischen Anregungszustände zurückgeführt wird<sup>[82,92]</sup>.

*Intermolekulare* Schwingungen des reinen Wassers sind die Torsions- oder Librationsschwingungen, die der gehemmten Rotation des Wassermoleküls relativ zu seinen Nachbarn zuzuordnen sind. Die Periodendauern liegen bei  $4.3 \cdot 10^{-14}$  und  $7.4 \cdot 10^{-14}$  s ( $\tilde{\nu} = 780$  und  $450\text{ cm}^{-1}$ ). Bei noch tieferen Frequenzen finden sich translatorische Schwingungen des Wassermoleküls im Potential der nächsten Nachbarn ( $\tilde{\nu} = 175$  und  $60\text{ cm}^{-1}$ , alle Banden sind sehr breit), die Periodendauern sind  $1.9 \cdot 10^{-13}$  und  $5.6 \cdot 10^{-13}$  s. Bei einem starren Hydratkomplex gemäß Abbildung 2, der ja ein echtes „neues Molekül“ ist, sollten natürlich neue Schwingungen auftreten. Im Grenzfall schwacher Hydratation gemäß Abbildung 3 wird man auch eine Veränderung der intermolekularen Wasserschwingungen erwarten, und zwar in dem Sinne, daß diese wegen der größeren Unordnung schwächer ausgebildet sind als im reinen Wasser und daß sich die zugehörigen Absorptionsbanden verbreitern und nach niedrigeren Frequenzen verlagern. Das vorliegende experimentelle Material ist nicht sehr umfangreich. Raman-spektroskopisch sind neue Absorptionen, die dem Fall der Abbildung 2 für stark hydratisierte Kationen entsprechen, gelegentlich als breite, schwache Banden beobachtet worden, so für  $Zn^{2+}$ <sup>[93–95]</sup> und  $In^{3+}$ <sup>[96]</sup>. Die Frequenzen stimmen etwa mit denen der entsprechenden festen Kristallhydrate überein<sup>[93–95]</sup>.

Die Spektren von Alkalimetallhalogeniden in wäßriger Lösung im fernen IR<sup>[97]</sup> zeigen im großen und ganzen das erwartete Verhalten bezüglich der Effekte des Strukturbildens oder -brechens (s. Abb. 9).

Von den in Abb. 9 aufgeführten Salzen enthalten KF und LiCl strukturbildende Ionen. In ihrer Anwesenheit ändern sich die Frequenzen der Torsions- und Translationsbanden des als Lösungsmittel dienenden  $D_2O$  nur wenig; bei KF beobachtet man eine Verbreiterung, bei LiCl dagegen eine Verschärfung der Banden. Die übrigen Salze sind – bis auf NaCl – typi-

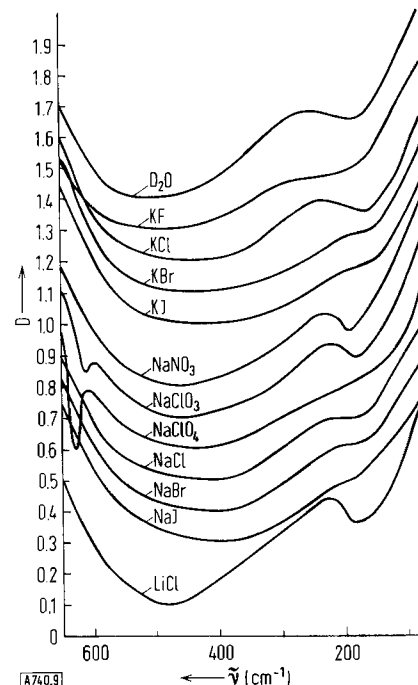


Abb. 9. Normierte IR-Durchlässigkeit  $D$  von  $D_2O$ -Lösungen einiger Elektrolyte im Bereich niedriger Wellenzahlen. Die Konzentration ist in allen Fällen 4 mol/l. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Der Strichabstand auf der Ordinate bleibt stets 0.1; nach D. A. Draegert u. D. Williams [97].

sche Strukturbrecher. Hier werden die Torsionsbanden unter gleichzeitiger Verbreiterung stets nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Translationsbande wird nur geringfügig in beiden möglichen Richtungen verschoben und ist im Falle der Jodide fast völlig verschwunden. Auf Einzelheiten kann nicht näher eingegangen werden.

Die Raman-Spektren lassen einen besonders starken Einfluß der Anionen, insbesondere der Halogenid-Ionen, erkennen<sup>[98,99]</sup>. In Anwesenheit von  $Cl^-$  und dem Strukturbrecher  $Br^-$  wird die Torsionsbande bei  $780\text{ cm}^{-1}$  stärker, diejenige bei  $450\text{ cm}^{-1}$  weniger stark in Richtung niedriger Frequenzen verschoben, wiederum in Übereinstimmung mit unserer obigen Voraussetzung. Die Veränderung des rein dynamischen Schwingungsbildes ist aber überdeckt durch die starke Zunahme der Raman-Streuintensität, die wieder ihre Ursache in einer Verminderung der Bindungspolarität oder in spezifischen Wechselwirkungen mit  $Cl^-$  und  $Br^-$  (und auch  $J^-$ ) hat. Im einzelnen wird dieser Effekt, der eine bemerkenswert geringe Temperaturabhängigkeit zeigt<sup>[98,99]</sup>, noch nicht verstanden. Walrafen glaubt, auf eine starke Hydratation dieser Anionen schließen zu dürfen, besonders deswegen, weil die verschobenen Frequenzen mit solchen in Kristallhydraten von Chloriden und Bromiden übereinstimmen<sup>[98–100]</sup>. Das stünde im Gegensatz zu unserer Vorstellung, daß z.B.  $Br^-$  ein ausgesprochener Strukturbrecher ist.

Die translatorischen intermolekularen Banden verschwinden im Raman-Spektrum bei den bisher untersuchten Elektrolytlösungen. Schließlich seien noch translatorische intermolekulare Banden im Raman-Spektrum von Acetat und Formiat-

[92] T. T. Wall u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 45, 3424 (1966).

[93] D. E. Irish, B. McCarroll u. T. F. Young, J. chem. Physics 39 3436 (1963).

[94] J. P. Mathieu, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 231 896 (1950).

[95] R. Lafont, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 244, 1481 (1957).

[96] R. E. Hester, R. A. Plane u. G. E. Walrafen, J. chem. Physics 38, 249 (1963).

[97] D. A. Draegert u. D. Williams, J. chem. Physics 48, 401 (1968).

[98] G. Walrafen, J. chem. Physics 40, 3249 (1964).

[99] G. Walrafen, J. chem. Physics 44, 1546 (1966).

[100] J. v. d. Elsken u. D. W. Robinson, Spectrochim. Acta 17, 1249 (1961).

Lösungen erwähnt, die der Hydrathülle dieser Ionen zugeordnet werden müssen<sup>[101]</sup>.

Eindeutigere Informationen über das intermolekulare Schwingungsspektrum erhält man im Prinzip aus Neutronenstreuungs-Messungen, die darauf beruhen, daß die unelastisch gestreuten Neutronen Quanten der Gitterschwingungen als kinetische Energie übernehmen. Da irgendein schwer übersehbarer Einfluß der elektronischen Struktur der Moleküle hierbei nicht existiert, sind die Beiträge von Kationen und Anionen völlig gleichwertig. Im allgemeinen findet man<sup>[102]</sup> neben den Schwingungen des reinen Wassers bei den stark hydratisierten Kationen neue Schwingungen, die dem Hydratkomplex zuzuordnen sind. Der Vergleich mit den Schwingungsspektren der entsprechenden Kristallhydrate zeigt für gewisse Schwingungen Gleichheit mit den Frequenzen der Lösung, andere Details können sich aber im festen Zustand und in der Lösung unterscheiden. Im Gegensatz hierzu erzeugen große, einfach geladene Ionen nur geringe Abweichungen von den Schwingungen des reinen Wassers, sie scheinen im wesentlichen eine Verbreiterung und Schwächung der Wasserbanden zu bewirken<sup>[102]</sup>. Zusammenfassend sei festgestellt, daß Untersuchungen des Schwingungsbildes von Elektrolytlösungen zwar gewisse Aussagen zum Strukturproblem geliefert haben, daß aber die sich ergebenden Informationen oft sehr beschränkt sind.

### 2.2.3. „Langsame“ Bewegungen in wäßriger Lösung

Nach den „schnellen“ müssen nun die „langsamen“ Bewegungen betrachtet werden. Es sei von der rotatorischen Diffusionsbewegung eines starren kationischen Hydratkomplexes mit der Hydratationszahl  $n_h^+ = 6$  und oktaedrischer Anordnung der sechs Wassermoleküle um das Zentralion ausgegangen. Die Umorientierungszeit dieses Hydratkomplexes in Wasser beträgt bei 25 °C  $\approx 10^{-10}$  s. Man kennt diese Zeit aus Protonenrelaxations-Messungen an wäßrigen Lösungen von zweifach und dreifach geladenen paramagnetischen Ionen (z. B.  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$  [27–29, 103]).

Der Begriff der Umorientierungszeit läßt sich anschaulich erfassen, doch sei er hier präzisiert. Die Umorientierungszeit, für die sich die eben genannte Größenordnung ergibt, ist die Zeit, nach der die Korrelation der Richtung des Vektors  $R$  in Abbildung 10 relativ zu einer gegebenen Anfangsrichtung verloren gegangen ist. Bei der isotropen rotatorischen Bewegung eines starren Hydratkomplexes ist dies auch die Umorientierungszeit, die sich für irgend einen beliebigen Vektor innerhalb des Komplexes ergibt, beispielsweise für den Vektor  $r$ , der die beiden Protonen eines der Wassermoleküle verbindet (Abb. 10). Findet man

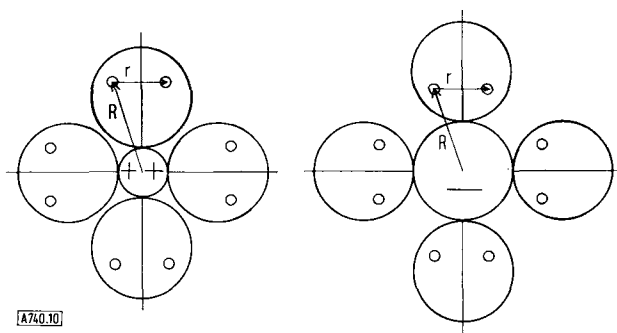


Abb. 10. Schematischer Schnitt durch den Hydratationskomplex eines Kations und Anions zur Veranschaulichung der Vektoren  $R$  und  $r$  im Komplex.

also experimentell durch Messung der Protonenrelaxationsgeschwindigkeit für diesen Vektor die gleiche Umorientierungszeit wie oben, so ist der Hydratkomplex ein starres System; ergeben sich aber deutlich kleinere Werte, so darf man schließen, daß der Hydratkomplex nicht starr ist. Denn im letzteren Falle findet z. B. eine Rotation der Wassermoleküle um die jeweilige eingezeichnete Achse statt, was zur Folge hat, daß die Richtungskorrelation für den Vektor  $r$  schneller zerfällt.

Die Kenntnis der Umorientierungszeit des Vektors  $r$  entscheidet also darüber, ob der Hydratkomplex starr ist oder nicht. Es wird jetzt deutlich, weshalb anfangs die obere Grenze des zu betrachtenden Zeitbereiches bei  $10^{-10}$  s gewählt wurde. Qualitativ kann man weiter schließen: Je kürzer die Umorientierungszeit des intramolekularen Vektors  $r$  und damit des Wasserstoffmoleküls in der Hydrathülle ist, umso mehr wird das Strukturbild der Hydratation dem der Abbildung 3 ähneln. Nochmals muß allerdings gesagt werden, daß ein exakter Beweis für diesen Schluß noch aussteht. In Tabelle 2 sind einige Umorientierungszeiten von Wassermolekülen (Vektor  $r$ ) in der Hydrathülle,  $\tau_r^\pm$ , die aus Protonenrelaxationszeiten in diamagnetischen Elektrolytlösungen erhalten wurden, zusammengestellt<sup>[32]</sup>. Die Hydratationszahlen sind, soweit nicht aus Tabelle 1 bekannt, geschätzt. Die Umorientierungszeit des  $H_2O$ -Moleküls im reinen Wasser bei 25 °C beträgt  $\tau_r^0 = 0.4 \cdot 10^{-11} - 0.8 \cdot 10^{-11}$  s<sup>[29]</sup>, was als Vergleichswert dienen mag.

Zunächst seien in Tabelle 2 die Ionen betrachtet, für die  $\tau_r^\pm > \tau_r^0$  ist, also die strukturbildenden Ionen.

Tabelle 2. Umorientierungszeiten  $\tau_r^\pm$  von Wassermolekülen in der Hydrathülle einiger Ionen (25 °C) [a, b] [32, 44].

Ion	Hydratationszahl $n_h^+$	$\tau_r^+$ ( $10^{-11}$ s)	Ion	Hydratationszahl $n_h^-$	$\tau_r^-$ ( $10^{-11}$ s)
$Li^+$	4	2.3	$F^-$	6	1.8
$Na^+$	4	1.4	$Cl^-$	8	0.7
$K^+$	5	0.7	$Br^-$	8	0.6
$Rb^+$	6	0.5	$I^-$	9	0.4
$Cs^+$	6	0.4	$NO_3^-$	10	0.6
$Mg^{2+}$	6	4.2	$ClO_4^-$	10	0.4
$Ca^{2+}$	6	2.8	$CO_3^{2-}$	10	1.9
$Sr^{2+}$	6	2.5	$SO_4^{2-}$	10	1.4
$Ba^{2+}$	6	2.2	$HgJ_4^{2-}$	14	0.6

[a] Bei diesen Zahlenwerten ist für das reine Wasser  $\tau_r^0 = 0.8 \cdot 10^{-11}$  s zugrundegelegt.

[b] Als eine Konsequenz der Kernresonanzmethode, mit der diese Daten erhalten wurden, können alle Zeiten bis zu einem Faktor  $1/3$  kleiner sein. Sind die für die Umorientierungsbewegung anzusetzenden Hydratationszahlen größer als hier angegeben, so nähern sich die Zahlenwerte mehr der Umorientierungszeit des reinen Wassers.

[101] L. A. Blatz u. P. Waldstein, J. phys. Chem. 72, 2614 (1968).

[102] G. J. Safford, P. S. Leung, A. W. Naumann u. P. C. Schaffer, J. chem. Physics 50, 4444 (1969).

[103] E. Wicke, Angew. Chem. 78, 1 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 106 (1966).

Hier sind die eingetragenen Zahlenwerte Maximalwerte (sie können um einen Faktor  $1/3$  kleiner sein [32]). Ist die Zahl der Wassermoleküle je Ion, die langsamere Bewegungen als die Moleküle des reinen Wassers ausführen, größer als die in Tabelle 2 angegebene Zahl  $n_h^\pm$ , so sinken die Zeiten  $\tau_r^\pm$  noch weiter und nähern sich  $\tau_r^0$ . Man kann nun der Tabelle 2 die wichtige Feststellung entnehmen: Keine der Umorientierungszeiten erreicht den Wert  $\tau_r^\pm \approx 10^{-10}$  s, der oben für den starren Komplex angesetzt wurde. Sogar beim  $Mg^{2+}$  ist  $\tau_r^\pm$  noch um den Faktor  $1/2$  kleiner als dieser Grenzwert. Wahrscheinlich ist also selbst die Hydrathülle des  $Mg^{2+}$  nicht starr, und die Wassermoleküle rotieren um die Achsen in Abbildung 10.

Kernmagnetische Relaxationsmessungen am  $F^-$ -Ion machen es gleichfalls sehr wahrscheinlich, daß das Fluorid-Ion von keiner starren langlebigen Hydrathülle umgeben ist. Langlebig soll heißen, daß die Verweilzeit eines Wassermoleküls in der Hydrathülle länger als  $10^{-10}$  s ist. Aus der kernmagnetischen Relaxationszeit von  $^{19}F$  in wäßriger KF-Lösung findet man unter Berücksichtigung der möglichen Konfigurationen der Hydrathülle eine Umorientierungszeit des Vektors  $R$  von höchstens  $\approx 5 \cdot 10^{-11}$  s [33], also weniger als für den starren Komplex zu erwarten ist. Falls trotz dieser Abweichung die Hydrathülle starr und langlebig sein sollte, so müßte man die Umorientierungszeit des Komplexes (Vektor  $R$ ) und deren Konzentrationsabhängigkeit in die Umorientierungszeit der Hydratwassermoleküle (Vektor  $r$ ) und deren Konzentrationsabhängigkeit wiederfinden, was aber nicht der Fall ist. Die Umorientierungszeit der Wassermoleküle erweist sich stets als kürzer [33].

Der Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers in ca. 9 mol/kg  $H_2O$  KF-Lösung ist um ca. 30 % größer als derjenige des  $F^-$ -Ions [33]. Die Bewegung der Wassermoleküle kann hier also nicht mehr stark mit der der  $F^-$ -Ionen korreliert sein. Aber bei kleinen Konzentrationen  $c_{F^-} \rightarrow 0$  ist eine gemeinsame translatorische Diffusion von Ion und umhüllendem Wasser denkbar. Der Schluß liegt nahe, daß die Verweilzeit der Wassermoleküle in der Hydrathülle des  $F^-$  auch bei kleinen Konzentrationen nicht sehr viel größer als die mittlere Sprungzeit eines Wassermoleküls in der Lösung ( $\approx 10^{-11}$  s) ist [33]. Beim  $Li^+$ - und  $Ca^{2+}$ -Ion liegen die Verhältnisse ähnlich [104, 105]. Wie für  $F^-$  konnte auch für  $Li^+$  gezeigt werden, daß in der Hydrathülle innere Rotationsbewegungen stattfinden [35, 106, 107].

Zusammenfassend stellen wir fest, daß sich aus dem Studium der langsamen Bewegungen in Elektrolytlösungen bei strukturbildenden Ionen ein Strukturmodell abzeichnen scheint, das mehr in die Richtung schwacher und räumlich weit ausgedehnter – „flüssiger“ – Strukturierungen als in die Richtung starrer kompakter Hydratkomplexe tendiert.

Man sieht weiter aus Tabelle 2, daß für manche Ionen die Umorientierungszeiten des  $H_2O$ -Moleküls in der Hydrathülle kleiner sind als im reinen Wasser. Es handelt sich hierbei um die strukturbrechenden Ionen

Die Bezeichnung strukturbrechend verdankt z.T. dieser Erhöhung der Wasserbeweglichkeit, die auch die translatorische Diffusionsbewegung umfaßt [32, 104, 105, 108–110], ihren Ursprung. Eine vergleichsweise rasche isotrope Umorientierung des  $H_2O$ -Moleküls in der Hydrathülle sollte zur Folge haben, daß die mittlere Verweilzeit des Moleküls in der Hydrathülle auch kleiner ist als die Verweilzeit in einer „Gleichgewichtslage“ des reinen Wassers [111]. Interessanterweise finden sich selbst einige zweifach geladene Ionen wie  $HgJ_4^{2-}$ ,  $Hg(CN)_4^{2-}$ ,  $CdJ_4^{2-}$  in der Klasse der Strukturbrecher [44]. Auch für die Aktivierungsenergien der Wasserumorientierung in der Nähe strukturbrechender Ionen findet man kleinere Werte als beim reinen Wasser [32].

Frank und Wen [112] schlugen folgendes Modell für die Hydratation eines strukturbrechenden Ions vor: Primär ist jedes Ion immer von einer starren Hydrathülle umgeben (Zone A), weiter außen schließt sich ein Bereich (B) an, in dem eine höhere Beweglichkeit als in Wasser herrscht. Der Bereich B schließlich ist von ungestörtem Wasser umgeben. Bei strukturbrechenden Ionen überwiegt der Einfluß der Zone B auf die beobachtete mittlere Beweglichkeit denjenigen der Zone A. Diesem Bild steht das Modell gegenüber, wonach der Bereich erhöhter Fluidität bis an die Oberfläche des strukturbrechenden Ions reicht [43, 45]. Es gibt keinen direkten experimentellen Beweis für die Richtigkeit des Mehrzonenmodells. Die Umorientierungszeit der Wassermoleküle in der Umgebung beispielsweise des  $J^-$ -Ions bei  $c = 6$  mol/kg  $H_2O$  ist kürzer als im reinen Wasser. Es ist aber nicht beobachtet worden, daß diese Umorientierungszeit, wie vom Mehrzonenmodell zu fordern [111], für  $c \rightarrow 0$  länger wird – sie wird allenfalls kürzer.

Allerdings ist nicht mit aller Strenge auszuschließen, daß die nach dem Mehrzonenmodell zu erwartende Verlängerung der Umorientierungszeit mit fallender Konzentration nicht durch das Verschwinden von Folgeerscheinungen der Ion-Ion-Wechselwirkung überdeckt wird [113–117]. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist unseres Erachtens außerordentlich klein; wir geben daher der Vorstellung den Vorzug, daß die Zone erhöhter Fluidität bis an die Oberfläche des strukturbrechenden Ions reicht.

[108] H. Wang, J. phys. Chem. 58, 686 (1954).

[109] K. A. Waliew u. M. I. Emel'yanow, Ž. strukturnoj Chim. 5, 670 (1964); engl. Übers.: J. struct. Chem. 5, 625 (1964).

[110] M. I. Emel'yanow, Ž. strukturnoj Chim. 6, 295 (1965); engl. Übers.: J. struct. Chem. 6, 270 (1965).

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

[112] H. S. Frank u. W. Y. Wen, Discuss. Faraday Soc. 29, 133 (1957).

[113] H. G. Hertz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 20 (1961).

[114] R. E. Richards u. B. A. Yorke, Molecular Physics 6, 289 (1963).

[115] H. G. Hertz, Molecular Physics 7, 499 (1964).

[116] C. Deverell, D. J. Frost u. R. E. Richards, Molecular Physics 9, 565 (1965).

[117] H. G. Hertz, G. Stalidis u. H. Versmold, J. Chim. physique Physico-Chim. biol., Numéro spécial, Octobre 1969, S. 177.

[104] B. Brun, Thèse, Univ., Montpellier 1967.

[105] D. W. McCall u. D. C. Douglas, J. phys. Chem. 69, 200 (1965).

[106] B. P. Fabricand u. S. S. Goldberg, Molecular Physics 13, 323 (1967).

[107] H. G. Hertz, Molecular Physics 14, 291 (1968).

Die Hydratationsenergie, die auch bei strukturbrechenden Ionen erhebliche Werte annimmt, beruht vornehmlich auf Ion-Dipol-Wechselwirkung. Wie kann es nun angesichts der Dipolausrichtung im Feld des Ions zu einer höheren Beweglichkeit des Wassers kommen? Gerade diese Frage nötigte *Frank* und *Wen* [112], ihr Modell zu postulieren. Die Hydratationsenergie ist durch den für die völlige Entfernung oder völlige Desorientierung des Wassermoleküls vom Ion nötigen Energieaufwand bestimmt. Wenn die Hydrathülle nun aber immer einige desorientierte Wassermoleküle enthält, kann die Umorientierung irgendeines Hydrat-Wassermoleküls nur verhältnismäßig wenig Energie kosten, da gleichzeitig eins der desorientierten Moleküle in die energetisch günstige Orientierung übergehen kann [44]. Daß desorientierte Moleküle vorhanden sind, geht ja sehr deutlich aus der im Abschnitt 2.1.1 erwähnten Entropie- und Energiezunahme bei Bildung der Solvathülle eines geladenen Teilchens aus der eines ungeladenen Teilchens hervor. Man kann zeigen, daß die Fluidität, die bei sehr schwacher elektrischer Feldstärke geringer als die des reinen Wassers ist, mit steigender elektrischer Feldstärke des Ions, d.h. mit abnehmendem Radius bei gegebener Ladung, zunächst (bis auf Ausnahmen) zunimmt, durch ein Maximum geht, abnimmt und schließlich wieder geringer als die des Wassers wird [44]. *Samoilov* [43] hat ebenfalls eine Erklärung für die negative Hydratation gegeben (s. dazu aber [44]).

#### 2.2.4. Nichtwäßrige Lösungen

Über die „schnellen“ Bewegungen in nichtwäßrigen Elektrolytlösungen scheint es keine spektroskopischen Untersuchungen zu geben, die Beiträge zur Struktur der Solvathüllen liefern könnten. Die langsamen Bewegungen der Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle wurden für mehrere Elektrolyte in Methanol, Äthanol, Aceton, Dimethylsulfoxid, Formamid, *N*-Methylformamid, Äthylenglykol und Glycerin untersucht [44]. Bei den ersten sechs Lösungsmitteln trat kein Strukturbrechereffekt, also keine erhöhte Fluidität auf. Die Molekülorientierung in der Solvathülle braucht demnach meist längere Zeit als im reinen Lösungsmittel, was mit der Vorstellung übereinstimmt, daß hier die Solvation strukturell stärker ausgebildet ist als im Wasser. In Äthylenglykol und Glycerin erhöhen große Ionen wie  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{J}^-$  und  $\text{Br}^-$  bemerkenswerterweise die Fluidität, wenn auch schwächer als in Wasser [44].

### 3. Hydratation von neutralen Teilchen und von Ionen mit inerten Gruppen

#### 3.1. Allgemeines

Die Betrachtung sei zunächst auf unpolare, möglichst inerte Teilchen wie Edelgase, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, usw.) und inerte anorganische Verbindungen ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ) be-

schränkt. Diese Stoffe zeigen in wäßriger Lösung eine auffallende Anomalie: Die (Standard-) Entropiedifferenz

$$\Delta S^0 = S_2^0 - S_{2g}^0$$

bei der Überführung eines mols des inerten Gases vom gasförmigen Zustand ( $S_{2g}^0$ ) in die wäßrige Lösung ( $S_2^0$ ) bei Zimmertemperatur ist um  $\approx 10 \text{ cal grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  negativer als nach Erfahrungen an nichtwäßrigen Lösungsmitteln (Barclay-Butler-Regel) zu erwarten ist [42]. Die Überführungsentropie  $\Delta S_i^0$  von Wasser in ein organisches Lösungsmittel ist damit positiv; sie hat also bemerkenswerterweise das entgegengesetzte Vorzeichen wie bei Ionen. Eine Solvation des Gesamtteilchens liegt also gemäß unserer Definition bei nichtwäßrigen Lösungsmitteln nicht vor.

Der Lösungsprozeß bei hinreichend tiefer Temperatur ist stets exotherm [42, 118]. Die geringe Löslichkeit dieser Substanzen in Wasser, d.h. die starke Zunahme der (Standard-) Freien Enthalpie beim Lösungsprozeß,  $\Delta G^0$ , ist daher gemäß

$$0 < \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ein Entropieeffekt. Wie bereits kurz angedeutet, verschwindet der anomale negative Entropieeffekt bei Annäherung an die Siedetemperatur des Wassers. Daher nimmt  $\Delta S^0$  bei oder unterhalb Raumtemperatur mit wachsender Temperatur stark zu, d.h.  $dS_2^0/dT$  hat große positive Werte. Damit trifft das gleiche auch für die partielle Molwärme  $\bar{C}_{p2}^0 = T(dS_2^0/dT)$  zu [119].

*Frank* und *Evans* [42] haben diesen charakteristischen Entropieeffekt so gedeutet, daß die gelösten inerten Teilchen im Wasser eine „Strukturvermehrung“ erzeugen: Infolge des Bindungsdefizits in der Umgebung des gelösten Teilchens verstärken sich die Bindungen der Wassermoleküle untereinander. Das würde eine besondere Ausrichtung der Wassermoleküle bedeuten, die nicht von einer starken Wechselwirkung mit dem gelösten Teilchen ausgeht und deren Ursache offenbar in der Eigenart der Wassermoleküle begründet ist („Eisbergbildung“ [42] oder „Hydratation zweiter Art“ [2]).

Strukturvermehrung kann gemäß *Frank* und *Evans* nur bedeuten, daß die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen in diesen Lösungen größer als in reinem Wasser ist. Hierin liegt im Sinne dieser Vorstellung auch die Ursache der negativen  $\Delta H^0$ -Werte. Da nur von der Waalssche Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen und den Wassermolekülen besteht, könnte man sich die Struktur schematisch etwa nach Abbildung 4 vorstellen. *Frank* et al. haben sich nicht auf eine spezielle geometrische Form der Hydrationsstruktur festgelegt.

Die von *Frank* und *Evans* formulierte Hypothese der Hydratation inerten Teilchen ist heute zu einem festen Bestandteil der Vorstellungen über wäßrige Lösungssysteme geworden. Aber über die wirkliche gegenseitige Anordnung der Wassermoleküle in näherer

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

[119] Siehe z.B. D. M. Himmelblau, J. physic. Chem. 63, 1803 (1962).

oder fernerer Umgebung der gelösten Teilchen ist nichts bekannt. Die Strukturvermehrung durch unpolare gelöste Teilchen oder Gruppen – häufig als Faktum angesehen – kann heute noch nicht mit Sicherheit als erwiesen gelten. Wie schon erwähnt, ist das Begriffspaar Strukturzunahme und -abnahme von vornherein zu einfach gebildet. Was es sicher gibt, sind Strukturveränderungen<sup>[2]</sup>.

Der Energie- und Entropieeffekt bei der Auflösung unpolarer Teilchen in Wasser ist, wenn auch wohl nicht voll befriedigend, auch auf andere Weise – ohne Zuhilfenahme der anschaulichen Begriffe Hydratation und Strukturzunahme – gedeutet worden. Da Wasser eine sehr weiträumige Struktur hat, bedarf es nach *Eley*<sup>[120]</sup> nur eines vergleichsweise niedrigen Energie- und Entropieaufwandes, um die gelösten Teilchen in die nur wenig aufgeweiteten Hohlräume einzubauen. Nach *Powell* und *Latimer*<sup>[121]</sup> sind die anomalen Lösungsentropien durch eine Verminderung des freien Volumens in der Lösung und damit verbundener Behinderung oder Versteifung der intermolekularen Schwingungen zu deuten. In eine ähnliche Richtung geht auch die Modellvorstellung von *Everett*<sup>[122]</sup>: Wenn man in das Netzwerk der über H-Brücken gebundenen Wassermoleküle ein Loch zur Aufnahme eines zu lösenden Moleküls schneidet, so kontrahiert sich das Netzwerk in der Umgebung des Loches aufgrund des entstehenden Ungleichgewichtes, was zu dichter Packung und Entropieverringerung führt. Quantitative Behandlungen dieser Vorstellungen stehen noch aus.

### 3.2. Weitere experimentelle Befunde

Im folgenden wird die Diskussion auf das Lösungsverhalten von Molekülen ausgedehnt, die neben den inerten Alkylgruppen polare Gruppen oder eine elektrische Ladung (Alkohole, Ketone, Tetraalkylammonium-Salze usw.) tragen. Gerade diese Systeme wurden häufig untersucht, da die Löslichkeit größer ist. Sicher bleiben viele der typischen Erscheinungen der Hydratation zweiter Art bei diesen gelösten Teilchen erhalten, aber grundsätzlich ist mit einer Überlagerung der Beiträge der polaren und der unpolaren Gruppen zu rechnen<sup>[123]</sup>.

Wohl die eindrucksvollste Stütze für die Hypothese der Bildung definierter Strukturen ist die Existenz fester Gashydrate<sup>[124,125]</sup> sowie Clathrate<sup>[126]</sup>. Es ist

[120] *D. D. Eley*, *Trans. Faraday Soc.* 35, 1281, 1421 (1939); 40, 184 (1944).

[121] *R. E. Powell* u. *W. M. Latimer*, *J. chem. Physics* 19, 1139 (1951).

[122] *D. H. Everett*, *Discuss. Faraday Soc.* 24, 216 (1957); *D. H. Everett* in *A. K. Covington* u. *P. Jones*: *Hydrogen-Bonded Solvent Systems*. Taylor and Francis, London 1968, S. 221.

[123] Siehe z. B. *C. V. Krishnan* u. *H. L. Friedman*, *J. phys. Chem.* 73, 1572, 3934 (1969).

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

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

[126] *G. A. Jeffrey* u. *R. K. McMullan*, *Progr. Inorganic Chemistry* 8, 43 (1967).

naheliegender, eine etwaige Strukturvermehrung in der wäßrigen Lösung als Vorformung der festen Hydratstruktur aufzufassen<sup>[127–131]</sup>.

Wieweit Strukturen, die im festen Zustand stabil sind, im flüssigen Zustand erhalten bleiben, ist aber nicht bekannt. Zur Vorsicht mahnt die Tatsache, daß die diskutierten Lösungseffekte bei sehr vielen Substanzen auftreten, während man nur wenige Beispiele für Hydratbildung im festen Zustand kennt (s. auch<sup>[12]</sup>).

Das Verschwinden des negativen Entropieeffektes mit zunehmender Temperatur verlangt, wie schon erwähnt, einen großen positiven Wert der partiellen Molwärme für das Gelöste. Tatsächlich wurden positive (partielle) Molwärmen bei mehreren organischen Molekülen und Ionen, die neben Alkylgruppen auch polare Gruppen oder eine elektrische Ladung tragen, experimentell gefunden<sup>[112,132–138]</sup>. Meistens ist  $C_{p2}^0$  umso größer, je größer die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ist. Das partielle Molvolumen der gelösten Substanzen mit Alkylgruppen ist bei niedriger Konzentration in wäßriger Lösung kleiner als das entsprechende Molvolumen in der reinen Flüssigkeit oder in unpolaren Lösungsmitteln<sup>[118,138,139–142]</sup>. Man darf daraus wohl schließen, daß nicht für jedes Loch, das in der Wasserstruktur durch ein gelöstes Teilchen ausgefüllt wird, eine äquivalente Menge neuer Löcher durch zusätzliche Eisbergstrukturen gebildet wird. Vielleicht sind die Wassermoleküle in der Lösung dichter gepackt als im reinen Wasser. Die Kompressibilitäten wasserreicher Lösungen von Alkoholen, Aceton und einigen anderen organischen Flüssigkeiten sind kleiner als die des Wassers<sup>[143–145]</sup>.

Für wäßrige Lösungen, die Alkohole, niedrige Fettsäuren, fettsaure Salze, Ketone, Nitrile und Tetra-

[127] *W. F. Claussen* u. *M. F. Polglase*, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 4817 (1952).

[128] *D. N. Glew* u. *E. A. Moelwyn-Hughes*, *Discuss. Faraday Soc.* 15, 150 (1953).

[129] *D. N. Glew*, *J. phys. Chem.* 66, 605 (1962).

[130] *D. N. Glew*, *H. D. Mak* u. *N. S. Rath* in *A. K. Covington* u. *P. Jones*: *Hydrogen-Bonded Solvent Systems*. Taylor and Francis, London 1968, S. 195.

[131] *A. Y. Namiot*, *Ž. strukturoj Chim.* 8, 408 (1967); engl. Übers.: *J. struct. Chem.* 8, 363 (1967).

[132] *E. D. Goddard*, *C. A. J. Hoeve* u. *G. C. Benson*, *J. phys. Chem.* 61, 593 (1957).

[133] *Th. Ackermann* u. *F. Schreiner*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 62, 1143 (1958).

[134] *P. White* u. *G. C. Benson*, *J. phys. Chem.* 64, 599 (1960).

[135] *J. T. Edsall*, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 1506 (1935).

[136] *F. Schreiner*, Dissertation, Universität Hamburg 1959.

[137] *Th. Ackermann* u. *H. Rüterjans*, *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.*, im Druck.

[138] *F. Franks* in *A. K. Covington* u. *P. Jones*: *Hydrogen-Bonded Solvent Systems*. Taylor and Francis, London 1968, S. 31, dort weitere Lit.

[139] *W. Kauzmann*, *Advances Protein Chem.* 14, 1 (1959).

[140] *W. L. Masterton*, *J. chem. Physics* 22, 1830 (1954).

[141] *A. G. Mitchel* u. *W. F. K. Wynne-Jones*, *Discuss. Faraday Soc.* 15, 161 (1953).

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

[143] *D. Sette* in: *Handbuch der Physik*. Springer, Heidelberg 1961, Bd. XI 1, S. 275.

[144] *L. Bergmann*: *Der Ultraschall*. Hirzel, Stuttgart 1954.

[145] *W. Schaafs*: *Molekularakustik*. Springer, Heidelberg 1963.

alkylammonium-Salze in geringer Konzentration enthalten, sind Viskosität<sup>[124, 146–148]</sup>, reziproker Selbstdiffusionskoeffizient des Wassermoleküls<sup>[149–152]</sup>, die dielektrische Relaxationszeit<sup>[153, 154]</sup> und die aus kernmagnetischen Relaxationszeiten gewonnene Umorientierungszeit des Wassermoleküls<sup>[142, 155, 156]</sup> größer als bei reinem Wasser. Besonders aus dem Verhalten der letzten drei Größen ist der Schluß zu ziehen, daß in den Lösungen ein mehr dem Festkörper ähnlicher Zustand vorliegt als in reinem Wasser. Offensichtlich wirken der Bewegung hier größere, an bestimmte Solvatstrukturen gebundene Kräfte und Drehmomente entgegen.

Die vermutete Verlangsamung der Molekülorientierung scheint aber nur verhältnismäßig gering zu sein; bestenfalls ist die Umorientierungszeit in der Hydrathülle 1.5- bis 2-mal so groß wie im reinen Wasser<sup>[142]</sup>. Auch konnte experimentell gezeigt werden, daß bei der translatorischen Diffusionsbewegung die Hydrathülle etwa der Tetraalkylammonium-Ionen nicht fest mit dem Ion verknüpft ist<sup>[152]</sup>. Auch für die Äquivalentleitfähigkeiten würde man viel kleinere Werte erwarten als beobachtet, wenn die genannten Ionen und deren Hydrathülle tatsächlich einen starren Komplex bildeten<sup>[157]</sup>. Von einem anderen Standpunkt aus deutet *Kay* allerdings seine Leitfähigkeitsmessungen an Tetraalkylammonium-Ionen mit längeren Alkylketten im Sinne eines „Strukturformungseffektes“<sup>[158, 159]</sup>. Gelegentlich sind Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten an wäßrigen Alkohollösungen als Beleg für die echte Strukturvermehrung in diesen Systemen herangezogen worden<sup>[43, 138]</sup>. Unseres Erachtens genügen diese Ergebnisse aber nicht zur Klärung der hier behandelten Frage.

Die chemische Verschiebung der Protonenresonanz des Wassers in Lösungen einiger organischer Substanzen mit unpolaren (Alkyl-)Gruppen ist im allgemeinen

bei Zimmertemperatur um so positiver, je größer die Zahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen am gelösten Teilchen ist<sup>[160–162]</sup>. Unter Berücksichtigung der sonstigen Erfahrungen mit H-Brücken<sup>[9, 10, 160]</sup> bedeutet dies wohl, daß die unpolaren Gruppen die Zahl der Wasserstoffbrücken im Wasser vermindern und nicht vermehren wie es *Frank* und *Evans* forderten. Zum mindesten muß sich in solchen Lösungen ein anderer Typ von H-Brücken als im freien Wasser bilden (s. auch<sup>[103]</sup>). Neuerdings beobachten *Glew* et al. bei 0 °C für tert.-Butanol, Tetrahydrofuran und Aceton (in abnehmender Reihenfolge) eine negative chemische Verschiebung der Protonen des Lösungswassers relativ zum reinen Wasser bei geringer Konzentration der genannten Moleküle<sup>[130]</sup>. Diese Autoren glauben, die von *Frank* und *Evans* vorhergesagte Verstärkung der H-Brückenbildung zwischen den Wassermolekülen gefunden zu haben. Bei Propylenoxid und Dioxan erscheint bei gleicher Temperatur keine negative Verschiebung. Nur eine sorgfältige Prüfung, welcher Teil des Gesamteffekts der polaren Gruppe und welcher dem inerten Molekülrest zukommt, kann diesen offensichtlichen Widerspruch aufklären. Hierzu sind weitere Messungen an homologen Reihen bei 0 °C nötig.

Zur Frage des Einflusses von Alkylgruppen auf die intramolekularen Wasserschwingungen enthält die Literatur widersprechende Ergebnisse. Im IR-Spektrum ist eine Frequenzzunahme der OH-Valenzschwingung mit zunehmender Alkylkettenlänge bei Tetraalkylammonium-Ionen in D<sub>2</sub>O beobachtet worden<sup>[83]</sup>. Im Raman-Spektrum soll die Frequenz derselben Schwingung bei Alkylsulfaten in H<sub>2</sub>O mit zunehmender Anzahl von C-Atomen abnehmen<sup>[163]</sup>. Der erste Befund würde Aufbrechen von H-Bindungen, der zweite Knüpfen neuer H-Bindungen bedeuten (vgl. auch<sup>[90]</sup>). Die Interpretation der Raman-Messungen an Lösungen von Alkylsulfaten<sup>[163]</sup> ist mit der allgemeinen Unsicherheit behaftet, die sich heute noch dem Verständnis von Raman-Streuintensitäten entgegenstellt. (Weitere Lösungseigenschaften s. <sup>[21]</sup>.)

Man hat sich auch bemüht, die Strukturvermehrung in wäßriger Lösung unpolarer Teilchen auf streng theoretischer Basis zu erklären<sup>[118, 164, 165]</sup>. In einer dieser Arbeiten wurde ein eindimensionales Modell zugrunde gelegt, das sich exakt durchrechnen läßt. Demnach sollen sich tatsächlich – in Übereinstimmung mit der Hypothese von *Frank* und *Evans* – zusätzliche Strukturaggregate („Cluster“) zwischen den Wassermolekülen bilden können. Das Problem ist nur, wie weit die angenommenen Modelle wirklich den realen Systemen entsprechen.

[146] *J. Timmermanns*: The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions. Interscience, New York 1959/60, Bd. 1, 2, 4.

[147] *E. Hückel* u. *H. Schaaf*, Z. physik. Chem. N.F. 21, 326 (1959).

[148] *R. L. Kay*, *T. Vituccio*, *C. Zawoyski* u. *D. F. Evans*, J. physik. Chem. 70, 2336 (1966).

[149] *K. A. Waliew* u. *M. I. Emel'yanow*, Ž. strukturnoj Chim. 5, 7 (1964); engl. Übers.: J. struct. Chem. 5, 5 (1964).

[150] *D. W. McCall* u. *D. C. Douglas*, J. physik. Chem. 71, 987 (1967).

[151] *E. v. Goldammer* u. *M. D. Zeidler*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 4 (1969).

[152] *H. G. Hertz*, *B. Lindman* u. *V. Siepe*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 542 (1969).

[153] *G. H. Haggis*, *J. B. Hasted* u. *T. J. Buchanan*, J. chem. Physics 20, 1452 (1952).

[154] *R. Pottel* u. *O. Lossen*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 135 (1967).

[155] *J. Clifford* u. *B. A. Pethica*, Trans. Faraday Soc. 61, 182 (1965).

[156] *F. Fister* u. *H. G. Hertz*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 1032 (1967).

[157] *R. A. Robinson* u. *R. H. Stokes*: Elektrolyte Solutions. Butterworths, London 1965.

[158] *R. L. Kay* u. *D. F. Evans*, J. physik. Chem. 69, 4216 (1965); 70, 366 (1966).

[159] *D. F. Evans*, *G. P. Cunningham* u. *R. L. Kay*, J. physik. Chem. 70, 2974 (1966).

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

[161] *J. Clifford* u. *B. A. Pethica*, Trans. Faraday Soc. 60, 1483 (1964).

[162] *H. H. Rüterjans* u. *H. A. Scheraga*, J. chem. Physics 45, 3296 (1966).

[163] *J. Clifford*, *B. A. Pethica* u. *W. A. Senior*, Ann. New York Acad. Sci. 125, 458 (1965).

[164] *A. Ben-Naim*, J. physik. Chem. 69, 1922 (1965).

[165] *R. A. Lovett* u. *A. Ben-Naim*, J. chem. Physics 51, 3108 (1969).

#### 4. Schlußfolgerungen

Entscheidend für das Verständnis der Solvationsstruktur gelöster Teilchen ist die Interpretation der anomalen Entropie- und Energieeffekte. Wie schwierig dieses Problem ist, zeigt die Druckabhängigkeit der Entropie des reinen Wassers im Bereich von 20 °C. Bei Druckerhöhung nimmt die Entropie (anfangs auch die Viskosität) ab, obwohl nach allgemeiner Ansicht H-Brücken aufgebrochen werden!

Die mit der Bewegung der Wassermoleküle zusammenhängenden Beobachtungen sowie die Existenz fester

Hydrate scheinen die Hypothese der Strukturvermehrung zum Teil zu stützen, aber die Eigenschaften, die unmittelbar auf die elektronische Struktur des Wassermoleküls zurückgehen, fügen sich dieser Hypothese nicht zwanglos ein. Wenn in der Tat mit dem Lösungsvorgang eine Strukturvermehrung des Wassers verbunden ist, so ist sie jedenfalls anderer Art als die Strukturvermehrung, die beim Abkühlen des reinen Wassers eintritt. Offenbar sind die Wassermoleküle in der Lösung anders gepackt als in reinem Wasser.

Eingegangen am 7. Januar 1969 [A 740]

## Verzerrungen des $\pi$ -Elektronensystems in substituierten Benzolen

Von A. R. Katritzky und R. D. Topsom<sup>1\*</sup>

*In diesem Aufsatz wird diskutiert, wie die Substituenten aromatischer Moleküle die Elektronenverteilung – speziell das  $\pi$ -Elektronensystem des substituierten Moleküls – beeinflussen. Als besonders wertvoll erwiesen sich hierfür IR-spektroskopische Untersuchungen. Der Einfluß von d-Orbitalen der Substituenten und die Bedeutung der  $\pi$ -induktiven Effekte werden ebenfalls diskutiert.*

### 1. Einleitung

Schon lange wird versucht, die elektronischen Wechselwirkungen in aromatischen Molekülen aufzuklären. Die genaue Kenntnis des Mechanismus und des Ausmaßes dieser Wechselwirkungen würde es gestatten, zahlreiche physikalische Eigenschaften, Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten vorherzusagen und würde helfen, das vorliegende große Zahlenmaterial zu ordnen. Dieser Aufsatz behandelt hauptsächlich die Wirkungen von Substituenten auf das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem und geht nur am Rande auf induktive Feldeffekte und induktive Effekte der  $\sigma$ -Bindungen ein. Es wird nicht versucht, die gesamte Literatur zu erfassen, dagegen werden unsere neuen IR-spektroskopischen Methoden besonders herausgestellt [1–3].

Wir diskutieren zunächst den Effekt eines Substituenten auf den Benzolring. (Im allgemeinen sehen wir einen Substituenten als Einheit an, doch sollte man be-

achten, daß bei mehratomigen Substituenten der Haupteinfluß auf das Elektronensystem von Bindungen ausgehen kann, die nicht direkt zum Ring führen.)

### 2. Substituenteneffekte am Benzolring

In der physikalischen organischen Chemie wurden vor allem aromatische und besonders benzolische Verbindungen herangezogen, um den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität zu untersuchen. Der Benzolkern enthält  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen, die normalerweise voneinander unterschieden werden: Das Elektronensystem der  $\sigma$ -Bindungen hat zylindrische Symmetrie in Bindungsrichtung, während das der  $\pi$ -Bindungen in der Bindungsachse einen Knoten besitzt.

Die  $\pi$ -Elektronen des Benzols können auch als delokalisiert angesehen werden, so daß Benzol ein verhältnismäßig einfaches, symmetrisches System mit festgelegter Symmetrie ist, das eine Prüfung der Bindungstheorien gestattet. (Außerdem haben Benzol-Derivate den Vorteil, daß sehr viele Serien von ihnen leicht synthetisiert werden können und daß mehrere Positionen zur Verfügung stehen, an denen Änderungen des Elektronensystems untersucht werden können.) Viele Physiko-Organiker und Theoretiker haben in letzter Zeit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen als getrennte Systeme behandelt; die Übereinstimmung der Voraussagen mit den experimentellen Ergebnissen deutet darauf hin, daß diese Methode brauchbar und – wenigstens bis

[\*] Prof. Dr. A. R. Katritzky  
School of Chemical Sciences University of East Anglia  
Norwich, Norfolk (England)

Prof. Dr. R. D. Topsom  
School of Physical Sciences La Trobe University  
Bundoora, Victoria (Australien)

[1] R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 87, 3260 (1965); 88, 1413 (1966).

[2] R. T. C. Brownlee, R. E. J. Hutchinson, A. R. Katritzky, T. T. Tidwell u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 89, 1757 (1968).

[3] P. J. Q. English, A. R. Katritzky, T. T. Tidwell u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 89, 1767 (1968).