

Anwendung der Festkörper wieder. Als Beispiele dienten Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere mit unterschiedlicher Porosität und unterschiedlichen mittleren Porendurchmessern. Es wird vorgeschlagen, wie in der Katalyse üblich, das Porenvolumen und die Oberfläche auf das Volumen des gequollenen Materials anstatt auf die Masseneinheit zu beziehen.

Wenn geeignete Kombinationen von Probesubstanzen und Eluens gefunden werden, sollte es möglich sein, auch Festkörper zu untersuchen, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln gequollen sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser besonderer Dank gilt Dr. P. M. Lange und Dr. A. Meyer, Farbenfor-

schung Lewatit, Bayer AG, Leverkusen, für einige Copolymere sowie die Meßdaten dieser Verbindungen.

Eingegangen am 14. November 1979 [A 302]

- [1] J. C. Moore, J. Polym. Sci. A 2, 835 (1961).
- [2] W. Heitz, Angew. Makromol. Chem. 10, 115 (1970).
- [3] W. Heitz, Angew. Chem. 82, 675 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 689 (1970).
- [4] S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York 1967.
- [5] F. Martinola: Der Einsatz von Kationenaustauschern in der heterogenen Katalyse. Informationsschrift der Bayer AG, Leverkusen 1975.
- [6] I. Halász, K. Martin, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 731 (1975).
- [7] I. Halász, K. Martin, Angew. Chem. 90, 954 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 901 (1978).
- [8] I. Halász, P. Vogel, R. Groh, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 112, 235 (1978).
- [9] H. Engelhardt: Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, 2. Aufl. Springer, Berlin 1977.

Modellbetrachtung von Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrücken

Von Werner A. P. Luck^[*]

Professor Gustav Kortüm zum 75. Geburtstag gewidmet

Das anschauliche Orientierungsfehlstellenmodell kann für quantitative Abschätzungen und zum Verständnis der Eigenschaften H-brückenhaltiger Flüssigkeiten wie Wasser und Alkohole benutzt werden. Die Fehlstellenanteile lassen sich schwingungsspektroskopisch bestimmen, und die Anwendbarkeit des Näherungsverfahrens beruht auf der Behandlung der H-Brücken als chemisches Gleichgewicht. Erweiterungsmöglichkeiten des einfachen Modells werden kritisch diskutiert.

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Für unpolare Flüssigkeiten mit kugelsymmetrischen van-der-Waals-Kräften wurde kürzlich ein leistungsfähiges Modell beschrieben^[1]. Für sie bestimmt der zwischenmolekulare Abstand, ob Anziehung oder Abstoßung überwiegen. Dieses Modell^[1] bliebe unvollständig, gelänge es nicht, Erweiterungen für Dipolkräfte anzugeben, bei denen je nach Orientierung der Moleküle zusätzlich anziehende oder abstoßende Effekte wirksam werden.

Besonders ausgeprägt sind derartige orientierungsabhängige Wechselwirkungen zwischen Protonen acider Gruppen (z.B. OH, NH) und einsamen Elektronenpaaren in H-Brücken. Eigenschaften H-brückenhaltiger Flüssigkeiten hängen von zwei Verteilungsfunktionen der Abstände und der Winkel

ab. Ihre exakte Beschreibung ist gegenwärtig noch nicht möglich. Wegen der Bedeutung gerade solcher Flüssigkeiten für die Biochemie, die Kolloidchemie sowie weite Bereiche der technischen Chemie erscheint aber ein Warten auf die exakte Lösung dieses Problems wenig befriedigend. Dem Chemiker ist meistens „der Spatz in der Hand“ lieber als „die Taube auf dem Dach“. Für eine vereinfachende Näherung sollte Wasser mit seinem hohen Gehalt an starken H-Brücken besonders geeignet sein. Auf der Modell-Basis für Wasser einerseits und für unpolare Flüssigkeiten^[1] andererseits erscheint eine breite Flüssigkeitsskala unter Beachtung des relativen Anteils von H-Brücken („hydrophilic-hydrophobic balance“ = HHB) dem Verständnis zugänglich. Für Metall- und Ionen-Schmelzen wären noch weitere Parameter zu beachten.

1.2. Die Wasserstoffbrücken

Das zwischenmolekulare Paarpotential unpolarer Moleküle kann näherungsweise durch die kritische Temperatur T_c

[*] Prof. Dr. W. A. P. Luck
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

charakterisiert werden^[1]. Für unpolare Stoffe steigt T_c etwa proportional mit der Quadratwurzel des Molekulargewichtes oder der Summe der Elektronenzahlen Z_e an (Abb. 1). H-Brücken erhöhen T_c . Dagegen gilt z. B. $T_c(C_nH_{2n+1}OH) \approx T_c(C_{n+4}H_{2(n+5)})$ für $n \geq 2$. Der Effekt einer alkoholischen OH-Gruppe entspricht also ungefähr der Dispersionswechselwirkung von $-(CH_2)_3CH_3$ bei den n -Paraffinen.

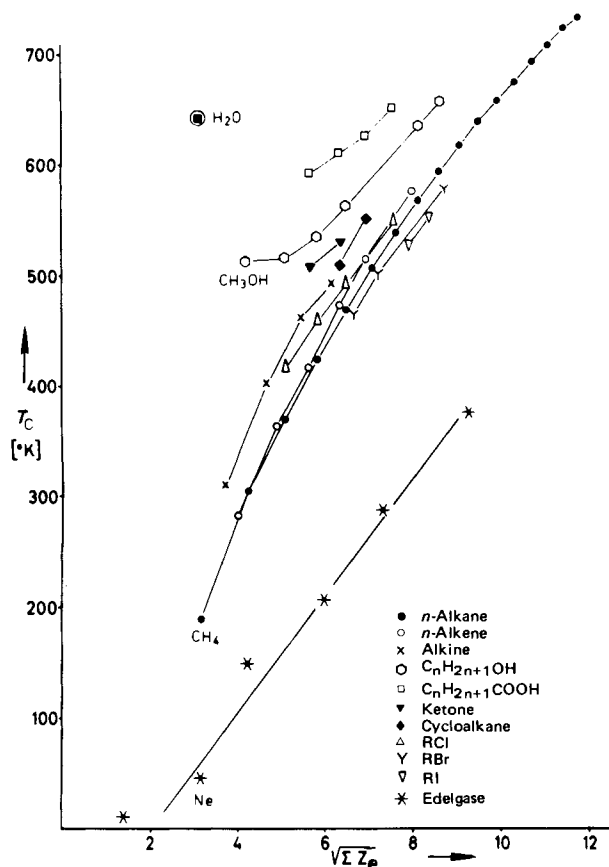


Abb. 1. Kritische Temperatur in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Summe der Elektronenzahlen Z_e aller Atome eines Moleküls. Bei Carbonsäuren, Alkoholen und H_2O wird T_c durch H-Brücken erhöht.

Tabelle 1 informiert über den Anteil von H-Brücken- und Dispersions-Wechselwirkung bei H_2O ; zum Vergleich sind auch Daten von CH_4 angegeben.

Tabelle 1. Zwischenmolekulare Wechselwirkung für H_2O (Werte in kcal/mol).

		H_2O	CH_4
(a) Sublimationsenergie	ΔU_s	11.6	2.2
(b) Differenz innerer Energien	$U(\text{flüssig}, T_c) - U(\text{Eis}, T_m)$	10.2	2
(c) Dimer-Dispersionsenergie (berechnet nach [2])	$W((H_2O)_2)$	1.8	
(d) Eis-Brückenenergie (aus (a) und (c))	$2\Delta H_H \approx \Delta U_s - 2W((H_2O)_2)$	8	
(e) Brückenenergie pro Brücke	ΔH_H	4	

Die aus der berechneten Dispersionsenergie $2W$ abgeschätzte Energie von 4 kcal/mol für eine lineare H-Brücke im Eis [Tabelle 1, (e)] entspricht den an flüssigem H_2O oder CH_3OH spektroskopisch bestimmten Brückenenergien von 3.7 bzw. 4 kcal/mol^[3,4].

H-Brückenbindungen unterscheiden sich von der normalen unpolaren van-der-Waals-Wechselwirkung durch ein tieferes Potentialminimum und durch ihre Winkelabhängig-

keit. Die Potential-Abstandsabhängigkeit ist im Falle des optimalen H-Brückenbindungswinkels $\beta = 0$ (vgl. Konstellation in Abb. 2a) ähnlich der Morse-Kurve für kovalente Bindung^[5-8], im Falle der reinen Abstoßung (Orientierungen in Abb. 2e und 2f) entspricht sie der Situation bei der Begegnung zweier H-Atome mit gleichem Spin^[9,10].

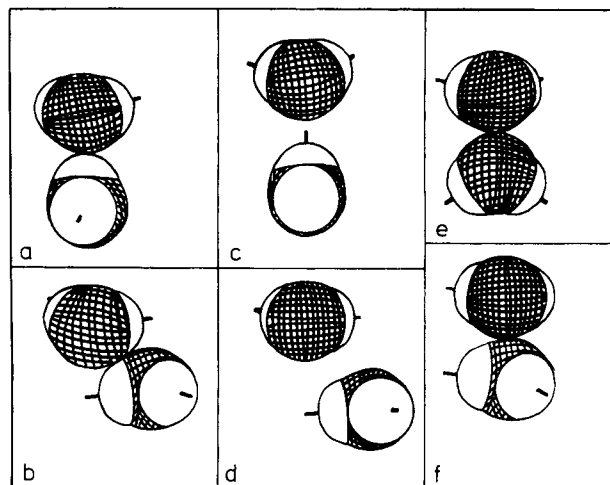


Abb. 2. Orientierungen von H_2O -Dimeren: a) Maximale H-Brückenwechselwirkung mit Winkel $\beta = 0$; b) cyclisches Dimer, zwei H-Brücken mit ungünstigen Winkeln β ; c) Position a mit größerem Abstand der Moleküle, deshalb sehr geringe H-Brückenwechselwirkung; d) Position b mit größerem Abstand und sehr geringer H-Brückenwechselwirkung; e) Abstoßungsorientierung der einsamen Elektronenpaare; f) Abstoßungsorientierung der einsamen Elektronenpaare.

Bei $\beta = 0$ (Abb. 2a) zeigt sich auch ein Absättigungsphänomen. H-Brücken können also als Nebenvaleenzeffekte aufgefaßt werden, deren Wirkung von der molaren Konzentration an OH-Gruppen und an einsamen Elektronenpaaren abhängt.

Tabelle 2. Konzentration [mol/l] an OH-Gruppen und einsamen Elektronenpaaren (θ) in Wasser und Alkoholen bei 20 °C.

	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$n-C_3H_7OH$	$n-C_4H_9OH$
$c(OH)$	111	24.7	17.1	13.4	10.9
$c(\theta)$	111	49.4	34.2	26.8	21.8

Die $c(OH)$ -Werte der Tabelle 2 machen die anomale Lage von $T_c(CH_3OH) = 512.5$ K und $T_c(H_2O) = 674.35$ K in Abbildung 1 verständlich. Extrapoliert man Siede- oder Schmelztemperaturen der Hydride vom Typ XH_2 auf die Elektronenzahl oder das Molekulargewicht von H_2O , so sollte Wasser bei -90 °C schmelzen und bei etwa -80 °C siedend^[11]. Die H-Brücken verursachen eine drastische Erhöhung beider Umwandlungstemperaturen und ermöglichen somit das Leben auf unserem Planeten.

Der nebenvalenzartige Charakter der H-Brücken mit einem Energieminimum für bevorzugte Orientierungen führt beim Wasser – wie Kortüm^[12,13] als einer der ersten hervorhob – zu einer „lockeren tetraedrischen Struktur der Koordinationszahl 4 aufgrund der Ladungsverteilung“, einer völlig anderen Struktur als die der unpolaren Flüssigkeiten mit einer annähernd dichtesten Packung und Koordinationszahlen erstnächster Nachbarn nicht sehr verschieden von $Z = 12$.

Die Bevorzugung gewisser Raumrichtungen durch H-Brücken^[14,15] ist grundlegend für die Spezifität biochemischer Überstrukturen^[16].

1.3. Bestimmung von H-Brücken

Neben kalorimetrisch nachweisbaren höheren zwischenmolekularen Energien bewirken H-Brücken anomal starke Änderungen der Frequenzen von OH- oder NH-Valenzschwingungen und ihren IR-Extinktionskoeffizienten. Dies gilt besonders für die Oberschwingungen^[17-19]. H-Brückenbildner wie CH₃OH zeigen in verdünnten Lösungen inerten Lösungsmittel wie CCl₄ scharfe Banden (vgl. Abb. 3, Bande bei 7122 cm⁻¹), die eindeutig den sogenannten freien, d. h. nicht an H-Brücken beteiligten OH-Gruppen zugeordnet werden können^[17]. In konzentrierten Lösungen tritt statt einer solchen Bande ein breites Bandensystem auf (vgl. Abb. 3, im Bereich 7100 bis 5600 cm⁻¹, neben einigen CH-Banden um 5900 cm⁻¹). Diese breite, durch an H-Brücken beteiligte OH-Gruppen induzierte Oberschwingungsbande unterscheidet sich in der Fläche $\int \epsilon d\nu$ nur wenig von der scharfen Oberschwingungsbande für die „freien“ OH-Gruppen^[20], wohl aber in der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ und daher^[21,22] auch in der Höhe ϵ_{\max} des Bandenmaximums.

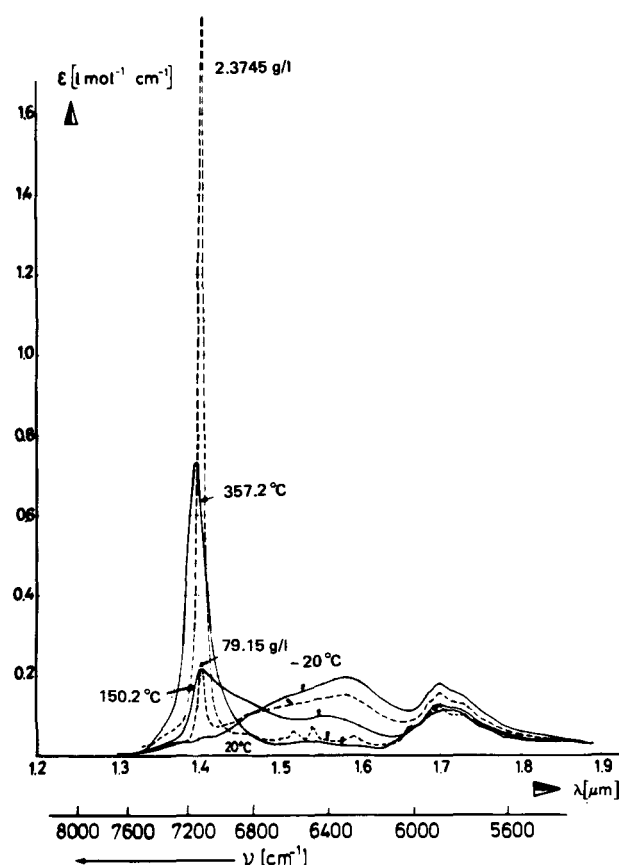


Abb. 3. IR-Obertonspektren von Methanol. Gestrichelt: Lösungen in CCl₄ bei 20 °C; ausgezogen: reine Flüssigkeit bei Sättigungsbedingungen.

Der Gehalt O_F an H-Brückenfehlstellen kann aus der relativen Höhe ϵ_{\max} der Obertonbande für die „freien“ OH-Gruppen quantitativ bestimmt werden^[*]:

$$c_F/c = \epsilon_c/\epsilon_0 = O_F; \quad c_B/c = (1 - O_F)$$

ϵ_c : Extinktionskoeffizient am Bandenmaximum bei der Konzentration c ; ϵ_0 : Extinktionskoeffizient am Bandenmaximum bei unendlicher Verdünnung

[*] Direkte quantitative Bestimmung von c_B aus der H-Brückenbande ist wegen Überlagerung mit anderen Banden (OH-, CH- oder Kombinationen [4] davon) fehlerhafter.

Auf c_F und c_B ließ sich in vielen Untersuchungen erfolgreich das Kalkül chemischer Gleichgewichte anwenden. Auf diese Weise bestimmte Gleichgewichtskonstanten der Assoziationsgleichgewichte gehören zu den genauesten, die die Physikalische Chemie kennt. So konnten z. B. H-Brücken der Lactame mit *cis*-Amidgruppen im ganzen Löslichkeitsbereich von $3 \cdot 10^{-3}$ bis 5 mol/l mit gleichen und damit echten Dimerisierungsgleichgewichtskonstanten ohne Aktivitätskoeffizienten quantitativ gedeutet werden^[14].

Die sehr unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit von O_F bei verschiedenen Stoffen ist anhand der Winkelabhängigkeit der H-Brücken deutbar^[14,15]. In Lösungen sind Brückenwinkel und Abstände weitgehend im Potentialminimum eingestellt, so daß die Betrachtung als chemisches Gleichgewicht zwischen geöffneten und geschlossenen H-Brücken erlaubt ist und Zwischenzustände vernachlässigt werden können. – Besonders stabil sind cyclische Aggregate. Für sie gilt die Merkregel, daß in sechsgliedrigen Aggregaten (Protonen nicht mitgezählt) der Brückenwinkel $\beta=0$ ist (cyclische Dimere der Lactame und der Carbonsäuren, cyclische Trimere der Oxime sowie H₂O-Sechsringe im Eis)^[14,15]. Werden für Aggregate mit $\beta=0$ mehr als zwei Moleküle benötigt, so treten gekoppelte Gleichgewichte verschiedener Aggregationsstufen auf^[14,15].

Durch H-Brücken ändern sich die Intensitäten der IR-Grundschiwingungen^[3] im Gegensatz zu denen der Oberschwingungen^[23-27] sehr stark. Insbesondere bei Flüssigkeiten mit Bandenverbreiterungen läßt sich daher O_F an Grundschiwingungen wesentlich schlechter, in einigen Fällen nur mit großer Erfahrung bestimmen. Dies ist bei der Beurteilung der IR-Oberton-Methode leider nicht immer genügend beachtet worden.

Fazit: Die Anteile an H-Brücken und an ihren Fehlstellen O_F können in Lösungen durch IR-Obertonspektroskopie quantitativ bestimmt und als chemisches Gleichgewicht behandelt werden. Die so erhaltenen Gleichgewichtskonstanten gehören zu den genauesten, die man bisher kennt.

2. Das Modell und seine Prüfung

2.1. Einfaches H-Brückenfehlstellenmodell für Flüssigkeiten

IR-Obertonspektren reiner Flüssigkeiten sind denen der Lösungen weitgehend ähnlich (vgl. Abb. 3). Insbesondere zeigen auch sie bei höheren Temperaturen die für „freie“ OH-Gruppen charakteristische Bande^[23-26]. Infolge geänderter Umgebungseinflüsse (Störungen zweiter Näherung) hat diese Bande eine etwas größere Halbwertsbreite als bei Lösungen. Nach den Regeln der Spektroskopie^[21,22] gilt jedoch in vielen Fällen noch^[20]: $\epsilon_{\max} \cdot \Delta\nu_{1/2} = \text{const.}$ Auch ist $\int \epsilon d\nu$ der Oberschwingungen relativ unabhängig von der Umgebung^[20]. Aus $\int \epsilon d\nu$ oder bei Kenntnis von $\epsilon_{\max,0}$ auch aus ϵ_{\max} kann der Anteil an „freien“ OH- oder NH-Gruppen für reine Flüssigkeiten wie für Lösungen bestimmt werden^[3,23-26]. ($\epsilon_{\max,0}$: Extinktionskoeffizient der Bande für die „freien“ XH-Gruppen; er ist bei hohen Temperaturen bestimmbar^[25].)

Die Obertonspektren des Wassers ähneln vollkommen denen der Alkohole. Bei hohen Temperaturen erscheint eine gleiche, den „freien“ OH-Gruppen zuzuordnende, relativ

scharfe Bande. Für H_2O und D_2O ist zusätzlich infolge OH- bzw. OD-Kopplung die Aufspaltung der Valenzschwingungsbande in ν_1 und ν_3 zu berücksichtigen^[91, 92]. Diese Aufgabe wird dadurch erleichtert, daß nur ν_1 Raman-aktiv ist und die IR-Intensität von ν_1 sehr viel geringer als die von ν_3 ist, besonders im Obertongebiet. Die Schwierigkeit zweier eng benachbarter Valenzschwingungen ν_1 und ν_3 entfällt für das monodeuterierte HOD (Abb. 4). Messungen bis 400 °C ergaben $\nu_{\text{max},0}$ der „freien“ OH-Gruppe in HOD bei 7168 cm^{-1} ^[19, 25]. Die Temperaturabhängigkeit von O_F stimmt für vier verschiedene Banden von H_2O , zwei Banden von D_2O und die erste Obertonbande von HOD überein^[3, 23–25]. Störungen durch Bandenüberlagerung werden bei unserer Methode, O_F im Frequenzbereich der schmalen Bande „freier“ OH-Gruppen zu bestimmen, weitgehend vermieden. Schiöberg konnte durch bisher unveröffentlichte Messungen zeigen, daß sogar für ΔH_H sowohl bei konzentrierten Alkohol-Lösungen als auch bei den reinen Alkoholen Werte von -4.1 ± 0.1 kcal/mol resultieren, was die Anwendbarkeit der bei Lösungen so erfolgreichen Methode auf reine Flüssigkeiten bestätigt. Am Beispiel von HOD ließ sich weiterhin zeigen, daß für ΔH_H anhand der Bande der „freien“ OH-Gruppen und anhand der Bande einer in einem Einquantenprozeß angeregten Schwingung $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{OD})$ in zwei über H-Brücken verbundenen Molekülen übereinstimmende Werte von -3.7 ± 0.2 kcal/mol erhalten werden^[3, 4].

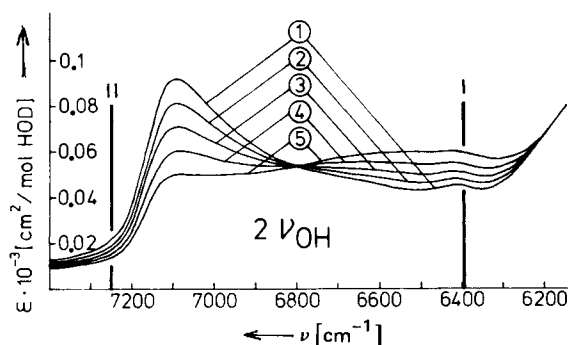


Abb. 4. Erste IR-Obertonbande von HOD flüssig bei verschiedenen Temperaturen (HOD in D_2O , D_2O kompensiert): ① 90 °C, ② 70 °C, ③ 50 °C, ④ 30 °C, ⑤ 10 °C; I: Eis, II: Dampf. Hinweis auf die Möglichkeit einer Zweizustandsnäherung mit freien oder schwach gebundenen OH-Gruppen (7300–6800 cm^{-1}) und H-Brücken (6800–6200 cm^{-1}).

Abbildung 5 gibt die O_F -Werte, also den Bruchteil der geöffneten H-Brücken oder der sogenannten Orientierungsfehlstellen, für H_2O , CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wieder^[23–25]. Zu den Daten der Alkohole gelangt man auch durch Extrapolation der Lösungsspektren^[20]. Die Analogie mit den Alkoholspektren stützt auch die Wasserwerte. In der Nähe von T_c erweitern starke Dichtegradienten^[23, 24] die Fehlergrenze. Die in Abbildung 5 angegebenen Werte für Wasser wurden daher durch eine Computeranalyse der Spektren kontrolliert^[25]. Um dieser Analyse ihre prinzipielle Vieldeutigkeit^[27] zu nehmen, wurden Eisspektren und Spektren bei überkritischen Temperaturen als Basis gewählt. Auf diese Weise findet man bei T_c noch Reste von H-Brücken.

Nach Abbildung 5 ist der Anteil offener H-Brücken beim Schmelzpunkt T_m relativ klein, jedenfalls sehr viel kleiner als ältere Flüssigkeitstheorien annahmen. Unterschiede zwischen H_2O und den Alkoholen haben folgende Ursachen: 1. Bei Alkoholen ist die Konzentration an einsamen Elektronenpaaren θ gleich der doppelten OH-Konzentration, selbst bei $c(\text{OH}_{\text{frei}}) = 0$ ist $c(\theta_{\text{frei}}) = c$ [c : Alkoholkonzentration],

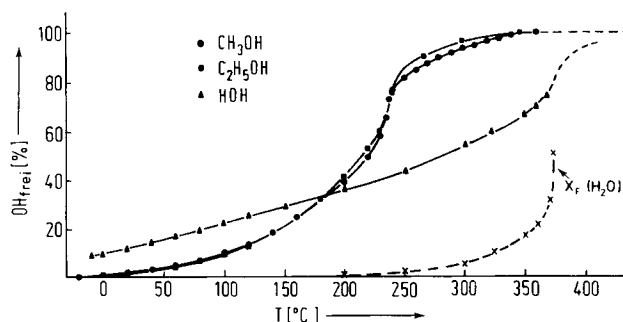


Abb. 5. Spektroskopisch bestimmte Anteile der OH-Gruppen ohne H-Brücken in der gesättigten flüssigen Phase von Wasser, Methanol und Ethanol. Lochstellenanteil x_F für H_2O .

während für H_2O immer $c(\text{OH}_{\text{frei}}) = c(\theta_{\text{frei}})$ gilt; 2. die OH-Konzentration ist verschieden; 3. Alkohole bilden verzweigte Kettenassoziate, H_2O hingegen ein H-Brückennetzwerk mit erhöhter Kooperation (vgl. Abschnitt 10.1 in ^[1]).

Aufgrund der an Obertonbanden IR-spektroskopisch quantitativ mit hoher Genauigkeit nachweisbaren Existenz von „freien“ OH-Gruppen haben wir anhand der O_F -Werte (Abb. 5) versuchsweise ein „Orientierungsfehlstellenmodell“ für H-brückenhaltige Flüssigkeiten entworfen. Die Beschreibung der Flüssigkeiten mit diesem einfachen Modell basiert auf der erfolgreichen Beschreibung der H-Brücken in Lösungen als chemisches Gleichgewicht. In unserem Modell gibt es zwei Arten von OH-Gruppen: die an H-Brücken beteiligten und die als Fehlstellen aufgefaßten „freien“ OH-Gruppen. Die folgenden Argumente mögen die Ausgangssituation skizzieren:

1. H-Brücken mit $\Delta H_H > RT$ als chemisches Gleichgewicht zwischen geöffneten und geschlossenen Brückenbindungen zu beschreiben, hat sich in vielen Untersuchungen bewährt.

2. Der in allen Obertonspektren von Wasser auftretende isosbestische Punkt (bei 6800 cm^{-1} , vgl. Abb. 4) ist ein empfindliches Kriterium dafür, daß die H_2O -Assoziation als einfaches Gleichgewicht zwischen zwei OH-Gruppen A und B mit verschiedenen Valenzschwingungen zu behandeln ist. Die Frequenzbereiche und der Vergleich mit Spektren der Alkohole und ihrer Lösungen stützen die Formulierung dieses Gleichgewicht als



Erst oberhalb 150 °C wird der isosbestische Punkt unscharf^[19, 20, 23–25] – ein Hinweis darauf, daß bei hohen Temperaturen kleine Assoziate auftreten und eventuell induktive Effekte (Kooperation der H-Brücken) geringer werden.

3. Die Ergebnisse unserer Oberton-Analysen im Bereich von -70 bis 420 °C wurden im Bereich von 0 bis 90 °C mit der empfindlichen Technik der Differenzspektren von Worley und Klotz^[93] sowie neuerdings von Paquette und Jolicœur^[94] bestätigt. Auch die etwas schwierigere Analyse der Grundschwingungen (IR- und Raman-Spektren) führte zur Übereinstimmung^[95, 96] mit unseren Oberton-Befunden.

4. Aufgrund des Dichteverlaufs bis 200 °C und von Röntgenstreuversuchen^[28] ist anzunehmen, daß die Orientierungsverteilung bis 200 °C eine wichtigere Rolle spielt als die Abstandsverteilung. Die Winkelverteilung hat für $\beta = 0$ ein relativ scharfes Minimum^[14, 15]. Neuere Computer-Simulationen haben gezeigt (vgl. Abschnitt 3.2), daß bei tieferen

Temperaturen im flüssigen Wasser die meisten Moleküle um $\beta=0$ oszillieren. Ein Ersatz der Winkelverteilungsfunktion durch die Näherung einer Zweistufenfunktion erscheint daher zulässig; vor allem mit der Annahme, daß der mit der breiten H-Brückenbande beobachtete H-Brückenzustand durch den Mittelwert $\beta=0$ beschrieben wird.

5. Matrix-Spektren von H_2O und von Alkoholen in festem Ar oder N_2 weisen nur sehr wenige diskrete H-Brückenbanden auf und kein „Kontinuum“; dies beweist, daß bestimmte H-Brückenstrukturen stark bevorzugt sind^[29–32].

6. Dielektrische Relaxationszeitmessungen zeigen das Überwiegen eines einzigen Relaxationsmechanismus im flüssigen Wasser (und Andeutungen eines zweiten schwächer ausgeprägten)^[33], was für die dominierende Rolle zweier OH-Zustände spricht.

Zwischenzuständen zwischen den Extremen geschlossener und geöffneter H-Brücken kommt aufgrund der größeren Bandenhalbwertsbreiten bei reinen Flüssigkeiten zwar mehr Gewicht zu als bei Lösungen, sie können aber wegen $\Delta H_{\text{H}} > RT$ in erster, offenbar guter Näherung vernachlässigt werden. Die praktische Bedeutung der in diesem Fortschrittsbericht diskutierten Flüssigkeiten für die Chemie drängt darauf, nicht auf die genaue Kenntnis der Verteilungsfunktionen zu warten.

Für Wasser, Methanol und Ethanol (Abb. 5) sind bei $T < 0.9 T_c$ die nach $x_F = \rho_D / (\rho_F + \rho_D)$ ^[1] formal aus Dichten^[34,35] berechneten Lochfehlstellenanteile x_F klein gegen die der H-Brückenfehlstellen O_F (vgl. die rechte untere Kurve in Abb. 5). Bezogen auf T/T_c ist die Lochfehlstellenkonzentration des Wassers nur wenig kleiner als die unpolarer Stoffe (vgl. hierzu Abb. 2 in ^[1]). $O_F \gg x_F$ verdeutlicht, wie stark die Eigenschaften H-brückenhaltiger Stoffe von Orientierungsfehlstellen abhängen sollten.

Die fiktive Entstehung von Lochfehlstellen im Wasser kann mit monomeren H_2O -Molekülen interpretiert werden, bei denen die statistische Häufung von Wärmeenergie zur Lösung aller H-Brückenbindungen geführt hat. Solche „Monomere“ müßten wegen ihrer relativ zu kT kleinen Dispersionsenergie einen hohen Dampfdruck haben und „verdampfen“. Spektroskopisch sollten Monomerenanteile von mehr als 1% durch eine ange deutete Rotationsstruktur der IR-Banden erkennbar sein. In Einklang mit der Abschätzung nach Abbildung 5 wurde dies an flüssigem Wasser im Gegensatz zum Dampf nicht beobachtet. Ältere Theorien^[36,37] postulieren für O_F bei 0 °C Werte von 65%^[36] und 47%^[37] (vgl. dazu ^[38]). Sowohl spektroskopisch als auch durch eine Vergleichsbetrachtung der Schmelzwärme ΔH_m ließen sich diese Voraussagen entkräften. Wassermodele mit merklichen Anteilen an Monomeren bei Raumtemperatur sind nicht aufrechtzuerhalten.

2.2. Modellbetrachtung der Eigenschaften H-brückenhaltiger Flüssigkeiten

Aus den Ergebnissen der IR-Obertonspektroskopie und sorgfältigen Studien der Grundschringungen kann ein vereinfachtes Modell (Abb. 6; gilt bis etwa 180 °C) für Wasser abgeleitet werden^[38–41]: H-Brücken erzeugen eine Struktur „verflüssigten Eises“ mit Koordinationszahlen um 4 (vgl. die mittlere Koordinationszahl von 4.4 aus Röntgendaten^[42]). Brückenfehlstellen O_F sind aufgrund kooperativer Mechanismen nicht ganz statistisch verteilt (Abb. 6, Bildmitte) und

streben nach einer dichtesten Packung ähnlich der unpolarer Flüssigkeiten^[1].

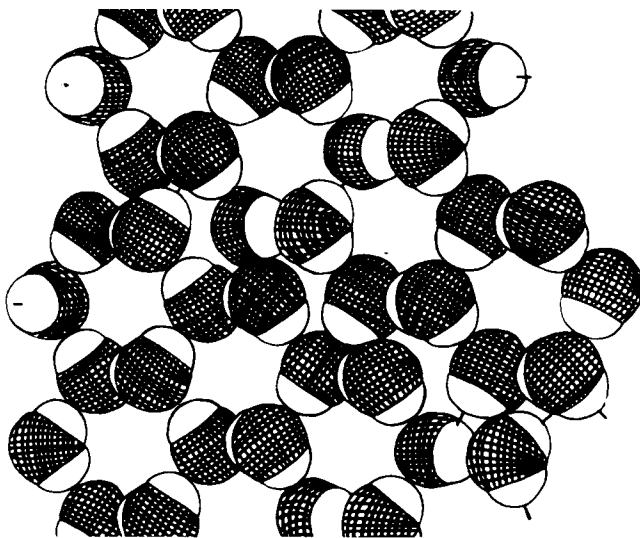


Abb. 6. Idealisiertes zweidimensionales Modell für Wasser. Neben H-Brücken wie im Eis werden „H-Brückenfehlstellen“ mit dichter Packung angenommen.

Aufgabe von Modellen ist – bei nach dem Stand des Wissens nicht völlig geklärtem Sachverhalt – die Beschreibung bekannter und die Voraussage unbekannter Stoffeigenschaften. Wie das der „idealen Gasgleichung“ zugrundeliegende Modell, dessen Voraussetzungen ausdehnungsloser und kräftefreier Moleküle an sich unvernünftig sind, mannigfach zeigt, können Modelle auch für praktische Zwecke als vereinfachende Näherungen zur hinreichenden Beantwortung schwieriger Fragen benutzt werden.

Unser einfaches Flüssigkeitsmodell, das Verteilungsfunktionen der Winkel und Abstände vernachlässigt, weil beide bisher nicht separiert werden konnten, muß seine Leistungsfähigkeit durch die quantitative Beschreibung der Stoffeigenschaften beweisen. Nach den Erfolgen des Lochfehlstellenmodells für unpolare Flüssigkeiten^[1] prüfen wir nun für H-brückenhaltige Flüssigkeiten ein Orientierungsfehlstellenmodell, bei dem der Bruchteil O_F der H-Brücken aufgrund der statistischen Verteilung der Wärmeenergie geöffnet ist.

2.2.1. Schmelzwärme

Beim Schmelzen von Eis ändert sich O_F und nimmt um etwa 10% zu. Die hohe Schmelzwärme $\Delta H_m = 1.43$ kcal/mol ist im wesentlichen auf den relativ hohen Anteil aufzuwendender H-Brückenenergie: 0.1×7.4 kcal/mol = 0.74 kcal/mol zurückzuführen (7.4 kcal/mol: H-Brückenenergie pro Mol H_2O). Nehmen wir als Maß für den normalen Schmelzvorgang bei unpolaren Stoffen $\Delta H_m(\text{H}_2\text{S}) = 0.57$ kcal/mol und beachten, daß beim Öffnen von H-Brücken die Zahl zwischenmolekularer Freiheitsgrade zunimmt (vgl. hierzu ^[1]), so ist der Wert von $\Delta H_m(\text{H}_2\text{O})$ in Einklang mit der Aussage von Abbildung 5, aber in Widerspruch zu älteren Theorien^[36,37]. ΔH_m der Alkohole ist trotz höheren Molekulargewichtes – also größeren Dispersionskräften – kleiner als die Schmelzwärme von Eis und gegenüber homologen *n*-Alkanen nur wenig erhöht (Tabelle 3).

Übereinstimmend mit Abbildung 1 ist anzunehmen, daß die nicht durch H-Brücken bedingte Wechselwirkung einer OH-Gruppe größer ist als die einer CH_2 -Gruppe. Aus den

Tabelle 3. Schmelzwärmen von Alkoholen und Paraffinen.

	C ₂ H ₆	CH ₃ OH	C ₃ H ₈	C ₂ H ₅ OH	n-C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₇ OH
ΔH_m [kcal/ mol]	0.67	0.77	0.84	1.11	1.11	1.24

spektroskopischen Befunden (Abb. 5) geht also hervor, daß der Anteil der H-Brücken an ΔH_m der Alkohole gering ist.

2.2.2. Wärmeinhalt bei Sättigungsbedingungen

Ähnlich wie bei der Modellbetrachtung unpolarer oder nur schwach polarer Stoffe^[1] diskutieren wir auch hier zur Vereinfachung zunächst Sättigungszustände. Abbildung 7 zeigt die Enthalpie und innere Energie für Wasser als Flüssigkeit (H_F , U_F) und Dampf (H_D , U_D); Nullpunkt ist der Energieinhalt der Flüssigkeit bei der Schmelzpunkttemperatur T_m im Gleichgewicht mit Eis.

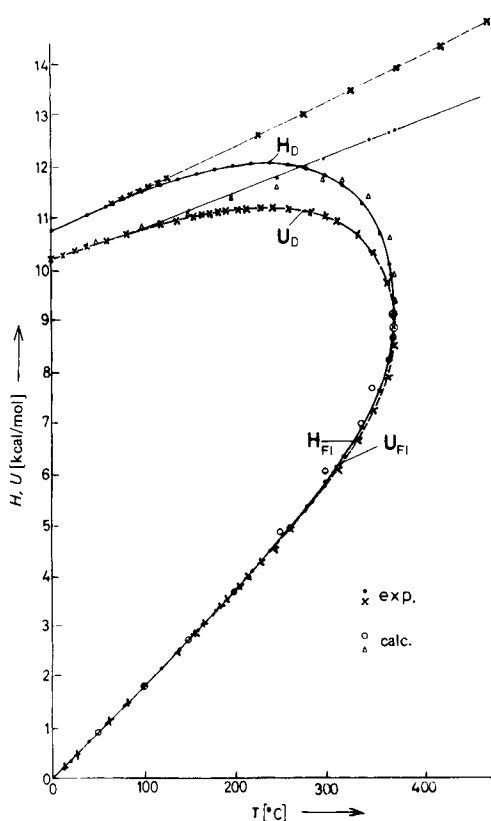


Abb. 7. Wärmeinhalt von Wasser im Gleichgewicht Flüssig/Dampf (H_F , U_F ; Flüssigkeit, H_D , U_D ; Dampf). Vergleich experimenteller und berechneter Werte [Gl. (2), (4) und (6)]; (Geraden: idealer Gaszustand).

a) Der flüssige Zustand

Der Energieinhalt des flüssigen Wassers setzt sich nach unserem einfachen Modell aus folgenden Teilen zusammen:

1. Wärmeinhalt der innermolekularen Freiheitsgrade, erhältlich aus der Molwärme (molaren Wärmekapazität) C_V^0 des idealen Gases;
2. Energieaufwand zum Öffnen von H-Brückenbindungen $[O_F(T) - O_F(T_m)] \cdot 2\Delta H_H$;
3. Wärmeinhalt der zwischenmolekularen Freiheitsgrade $(2 + O_F) \cdot R(T - T_m)$;
4. Korrektur von C_V^0 für Verlust an Translationsenergie in der flüssigen Phase: $-R(T - T_m) \cdot 3/2$. Zum Vergleich mit

Abbildung 7 sind alle vier Terme auf den dort gewählten Nullpunkt bei T_m korrigiert. Sie werden in Gl. (2) summiert:

$$U_F = \int_{T_m}^T C_V^0 dT + 2\Delta H_H \cdot [O_F(T) - O_F(T_m)] + (2 + O_F) \cdot R(T - T_m) - R(T - T_m) \cdot 3/2 \quad (2)$$

Der dritte Summand repräsentiert die Korrektur der zwischenmolekularen Freiheitsgrade. Ihr Molwärmeanteil wurde zu $C_W = ZR/2$ angenähert^[1,43] (jedem erstnächsten Nachbarn mit der Koordinationszahl Z wird ein Freiheitsgrad zugeordnet). Für unser Wassermode wählen wir

$$Z = (1 - O_F) \cdot 4/2 + O_F \cdot 6/2 = 2 + O_F \quad (3)$$

wobei $Z=4$ für die geordneten Bereiche gilt, für Stellen mit „freien“ OH-Gruppen $Z''=6$ (3 zu Nachbarn mit H-Brücken + 3 für die „freie“ OH-Gruppe). Für ΔH_H nehmen wir den spektroskopisch ermittelten Wert von -3.7 kcal/mol^[3,4,25].

Die einfach hergeleitete Gl. (2), die nur experimentell bestimmbare Größen wie O_F und ΔH_H und keine angepaßte Konstante enthält, stellt die experimentellen Daten unerwartet gut dar. Kleine Abweichungen bei höheren Temperaturen könnten auf die in Gl. (2) nicht berücksichtigten – bei Temperatursteigerung zusätzlich auftretenden – Lochfehlstellen zurückgeführt werden. Ein quantitativer Versuch hierzu erscheint wenig sinnvoll, da die Koordinationszahlen der Stellen mit „freien“ OH-Gruppen bei niedrigen T -Werten (Existenz größerer Aggregate mit terminalen OH-Gruppen) anders zu wählen wären als bei hohen T -Werten (kleinere Aggregate).

b) Der Dampfzustand

Ohne Realgaskorrektur wäre die Energie des Dampfes aus den innermolekularen Freiheitsgraden [erster Term in Gl. (4)] und der Verdampfungswärme bei T_m zusammengesetzt; der zweite Term kann aus Sublimationsenergie ΔU_s und Schmelzwärme ΔH_m berechnet werden:

$$U_D = \int_{T_m}^T C_V^0 dT + \Delta U_s - \Delta H_m \quad (4)$$

(vgl. die in Abb. 7 eingezeichnete Gerade, Tangente an die experimentelle Kurve bei T_m).

Eine Realgaskorrektur kann zunächst nach dem Schema der unpolaren Stoffe versucht werden: 1. Bei höheren Dampfdichten sind zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergien abziehen, die sich aus Paarpotential W und Koordinationszahl (nach dem Löchermodell^[1] $12 \cdot x_F$) abschätzen lassen^[1]. Für Wasser wäre

$$W \cdot 4/2 = \Delta U_s - 2\Delta H_H; \quad W = 2.1 \text{ kcal/mol} \quad (5)$$

2. Bei höheren Dampfdichten ist ein zwischenmolekularer Anteil an der Molwärme im Betrage $RT \cdot x_F \cdot 12/2$ zu addieren, davon ist aber bei Assoziatbildung ein Verlust an Translationsenergie von $RT \cdot x_F \cdot 3/2$ abziehen.

$$U_D = U_D - 6W \cdot x_F + \left(\frac{12-3}{2}\right) RT \cdot x_F \quad (6)$$

Formel (6) ergibt nach Abbildung 7 eine zu kleine Korrektur (vgl. Tabelle 4); dies deutet auf H-Brückenreste im Dampfzustand hin.

Tabelle 4. Differenz der nach Gl. (6) berechneten und der experimentell bestimmten U_D -Werte – Hinweis auf Reste an H-Brücken?

T [°C]	200	300	350	370
„ $\Delta H_{H,D}$ “ [kcal/mol]	0.23	0.7	1.0	1.1
Dampfdruck P_s [atm]	15.85	87.62	168.01	214.69

Eine quantitative spektroskopische Prüfung der Abschätzungen für H-Brücken im Dampf (Tabelle 4) steht bisher noch aus. Sie erscheint wegen aufkommender Rotationsstrukturen^[44] und des hohen Aufwandes^[22] sehr schwierig. Die Größenordnung von „ $\Delta H_{H,D}$ “ ist in Einklang mit Abbildung 5.

2.2.3. Verdampfungswärme

Die Differenz aus Gl. (2) und (6) entspricht der für Verdampfung in den idealen Gaszustand bei $V = \text{const.}$ erforderlichen Energie L_V . Die Endformel (7) besteht aus vier Termen:

- 1. Energie zum Öffnen der H-Brücken;
- 2. Energie zur Kompensation der Dispersionsenergie $2W$ der „freien“ OH-Gruppen O_F ;
- 3. Wärmehalt, der bei der Annullierung zwischenmolekularer Freiheitsgrade im idealen Gas frei wird;
- 4. Energie zur Neuanregung der Translation (Rotation bleibt in der Flüssigkeit als Libration, vgl. Spektroskopie der Librationsbanden^[30]).

$$L_V = \Delta U_s(1 - O_F) + 2W \cdot O_F - (2 + O_F)RT + RT(1 - x_F)3/2 \tag{7}$$

Nach Umformung mit $\Delta U_s = 2\Delta H_H + 2W$ (vgl. (5))

$$L_V = \Delta U_s - 2\Delta H_H \cdot O_F - (2 + O_F)RT + RT(1 - x_F)3/2 \tag{7a}$$

Gemessen und tabelliert wird anstelle von L_V (idealer Gaszustand) die Verdampfungsenthalpie L_V (realer Dampfzu-

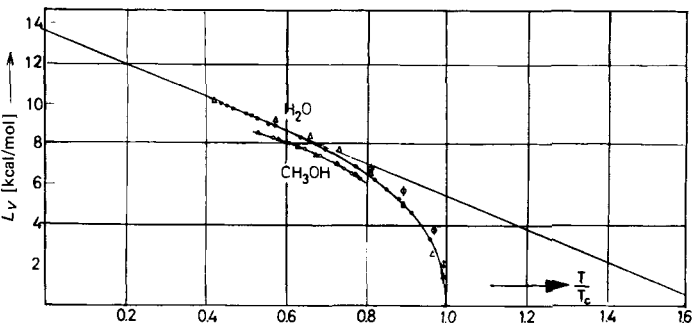


Abb. 8. Verdampfungswärme L_V von Wasser und Methanol unter Sättigungsbedingungen: ●, ○ experimentell; ▲, △ berechnet aus O_F und Gl. (6); ◊ berechnet mit dem Löchermodell und x_F .

kül^[1] für Wasser: $Z'f = L_V^0/RT3/4 = 14.1$, also einen ähnlichen Wert wie für unpolare Stoffe. Die Ursache sehen wir in der wohl zufällig ähnlichen Größe von: $\Delta U_s = 11.6$ kcal/mol; $W \cdot 12/2 = 12.6$ kcal/mol; $(RT_c \cdot 3/2)12/2 = 11.57$ kcal/mol. Im reduzierten T/T_c -Diagramm fallen daher die anomalen Eigenschaften des Wassers nicht so auf wie der stark erhöhte Wert von T_c .

Für Alkohole läßt sich L_V ebenso aus den spektroskopisch ermittelten O_F -Werten berechnen^[39] (vgl. Abb. 8). Leider fehlen hierfür experimentelle Daten für hohe Temperaturen.

2.2.4. Molwärme

Die Molwärme ist als differentielle Größe ein besonders empfindlicher Prüfstein für die Leistungsfähigkeit unseres Modells. C_σ an der Sättigungslinie Flüssigkeit/Dampf (Abb. 7) läßt sich mit dem einfachen Zweizustandsmodell ohne jegliche Modifizierung gut darstellen. Die H-Brücken induzieren sowohl hohe Werte der Verdampfungswärmen als auch der Molwärmen des Wassers und der Alkohole. Wegen des hohen relativen Anteils der H-Brücken an den Gesamtkräften wirkt sich das besonders stark auf die auf 1 Gramm bezogenen Werte aus (Tabelle 5).

Tabelle 5. Spezifische Wärmekapazität c_p und Verdampfungsenthalpie einiger Flüssigkeiten bei 20 °C.

	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-Pentan	CH ₃ COCH ₃	Benzol
c_p [cal/g]	0.999	0.57	0.56	0.542	0.51	0.416
ΔH_p [cal/g]	585	287	240	91.4	131	131
	CHCl ₃	CS ₂	CCl ₄	HCl	CHBr ₃	
c_p [cal/g]	0.22	0.237	0.202	0.190	0.128	
ΔH_p [cal/g]	63	89.14	53.8	—	38.28	

stand). Der Unterschied (W_{real}) geht aus Abschnitt 2.2.2 sowie einfacher aus der Differenz zwischen der Geraden nach Gl. (4) oder der Tangente in Abb. 7 und der Kurve mit experimentellen H_D -Werten in Abb. 7 hervor.

Wie Abbildung 8 zeigt, stimmen die berechneten Werte von $L_V = L_V - W_{\text{real}}$ gut mit den Daten aus Experimenten überein. Berechnet man L_V nach dem Modell unpolare Flüssigkeiten^[1] mit aus den Dichten berechneten Lochfehlstellen x_F (Abb. 5), so erhält man eine nur wenig schlechtere Übereinstimmung (Abb. 8) als bei Verwendung von Formel (7a). Auch der für $T/T_c = 0$ extrapolierte Wert von $L_V(0\text{ K}) = 13.7$ kcal/mol = L_V^0 ergibt nach bewährtem Kal-

Den Säugetieren als „mobilen Thermostaten“ kommt die hohe Wärmekapazität des Wassers und die hohe Verdampfungsenthalpie pro Masseneinheit zugute.

Die Molwärme C_σ des Wassers kann direkt durch Differentiation von Gl. (2) erhalten werden. Die vier Summanden repräsentieren dann:

- 1. Erhöhung des Wärmehalts der innermolekularen Freiheitsgrade;
- 2. Energieaufwand zum Öffnen von H-Brücken pro Grad;
- 3. Erhöhung des Wärmehalts der zwischenmolekularen Freiheitsgrade;
- 4. Auftauen der Translation an Störstellen.

Der vierte Term ist bei C_σ für hohe Temperaturen ab 200°C zu erweitern um Terme der Lochfehlstellen, die wir in Gl. (2) vernachlässigen konnten. Die Vernachlässigung hätte bei C_σ wegen des Differentialquotienten dx_F/dT , der den Energieaufwand zur Erzeugung von Lochfehlstellen pro Grad angibt, einen höheren Fehler in der Nähe von T_c zur Folge. Für C_σ gilt also die Formel:

$$C_\sigma = C_\sigma^0 + \frac{dO_F}{dT} [2\Delta H_H + RT] + (2 + O_F)R - \frac{3}{2}R(1 - x_F) + \frac{dx_F}{dT} \frac{3}{2}RT \quad (8)$$

Die Differentialquotienten dO_F/dT und dx_F/dT werden aus Abbildung 5 bestimmt. Wie Abbildung 9 zeigt, vermag Gl. (8) – wiederum ohne jede anzupassende Konstante – die experimentellen Werte überaus gut darzustellen. Der zweite Term für die H-Brücken in Gl. (8) liefert bei Raumtemperatur einen Beitrag von 50%, er erklärt die anomal hohe Molwärme des Wassers (vgl. Tabelle 5).

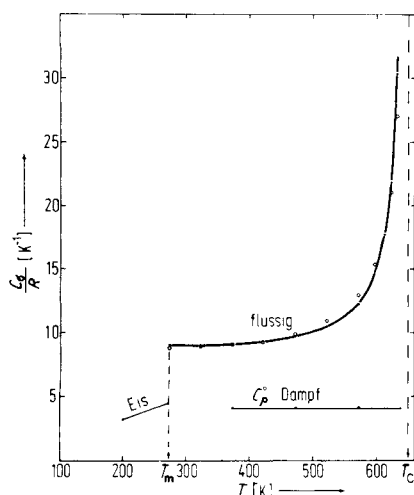
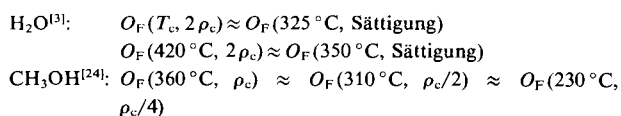


Abb. 9. Molare Wärmekapazität C_p des flüssigen Wassers längs der Sättigungslinie: ● experimentell; ○ berechnet nach Gl. (8).

Die experimentellen Molwärmen haben bei T_c und kritischem Druck ein steiles Maximum^[34,35], dessen Temperaturlage stark druckabhängig ist. Das Maximum entspricht dem Wendepunkt von O_F bei T_c in Abbildung 5. In halbquantitativen Versuchen konnten wir uns davon überzeugen, daß die Temperaturlage des O_F -Wendepunktes bei Druckänderungen sich wie die des Maximums der Molwärme verschiebt. Die starken Dichtegradienten^[24] in Nähe von T_c und eine oberhalb T_c einsetzende Korrosion der Saphirfenster der IR-Küvette erhöhen die Fehlergrenze solcher Versuche.

Die Verschiebung des Wendepunktes von O_F mit dem Druck – und damit auch des Maximums der Molwärme – wird durch die Konzentrationsänderung im H-Brückengleichgewicht verursacht. Druck- und damit verbundene Dichte- und Konzentrationserhöhungen verkleinern O_F bei $T = \text{const.}$ und vice versa. Spektroskopisch wurden z. B. folgende O_F -Werte bei Temperaturen T und Dichten ρ als ähnlich erkannt:



Dies ist ein Beispiel dafür, wie Eigenschaften außerhalb des Sättigungszustandes erfaßbar sind.

2.2.5. Dichte

Auch die anomal hohe Dichte des Wassers mit ihrem ungewöhnlichen Maximum bei 4°C ist mit unserem Modell einfach zu deuten. Beim Öffnen von H-Brücken bricht die lockere Struktur der Koordinationszahl 4 (vgl. Abb. 6) zusammen, was eine mit T steigende Dichtezunahme hervorruft. Ihr wirkt die normale Dichteabnahme bei Temperaturerhöhung infolge des größeren thermischen Schwingungsvolumens entgegen. Quantitativ läßt sich die Wasserdichte durch die Summe der Anteile der partiellen Molvolumina für die an H-Brücken beteiligten (V_b) und für die „freien“ OH-Gruppen (V_F) beschreiben^[39]:

$$1/\rho = V = (1 - O_F) V_b + O_F V_F \quad (9)$$

Für V_b und dessen T -Abhängigkeit können Werte verwendet werden, die etwas kleiner als die Eisdaten sind. V_F kann nicht spektroskopisch bestimmt werden, deshalb muß man seine Werte in Gl. (9) anpassen^[39]. Insofern ist die Dichte im Gegensatz zu den bisher erwähnten Eigenschaften kein empfindlicher Prüfstein für unser Modell. Wird V_F für zwei Temperaturen angepaßt, dann ermöglicht Gl. (9) aber eine quantitative Beschreibung von ρ bis $T = 330^\circ\text{C}$. Für höhere Temperaturen müßten zusätzlich Lochfehlstellen berücksichtigt werden.

2.2.6. Oberflächenspannung und Oberflächenenergie

a) Wasser

Auch die Oberflächenspannung σ sowie die Oberflächenenergie U_σ des Wassers und der Alkohole sind aus unserem einfachen Modell ableitbar. Zunächst ist anzumerken, daß die bei Raumtemperatur anscheinend sehr große Oberflächenspannung des Wassers von $\sigma = 72 \text{ erg/cm}^2$ (dyn/cm) weniger – wie oft angenommen – eine Folge besonders starker zwischenmolekularer Kräfte, sondern mehr eine „Folge“ der – in der Wissenschaft sonst unüblichen – auf 1 cm^2 bezogenen Einheit ist. Auch in diesem Fall muß für Strukturdis-

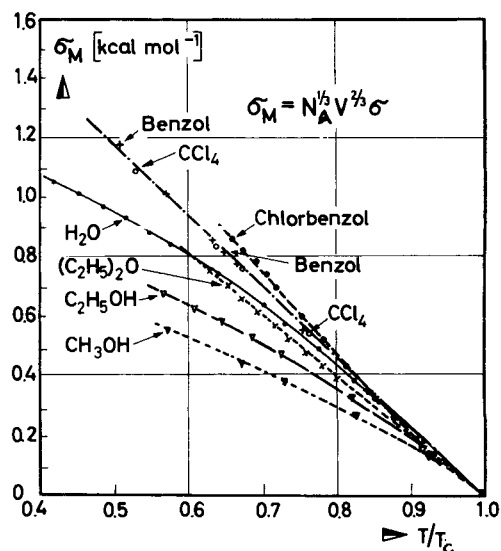


Abb. 10. Molare Oberflächenspannung: σ_M (Energie, die notwendig ist, um 1 mol Moleküle an die Oberfläche zu bringen).

kussionen auf molare Einheiten umgerechnet werden^[1,45-47]: $\sigma_M = N_A^{1/3} V^{2/3} \sigma$ (N_A : Avogadro-Konstante, V : Molvolumen). Die molare Oberflächenspannung σ_M des Wassers ist kaum größer als die der meisten anderen Flüssigkeiten (Abb. 10); der hohe σ -Wert hat seine Ursache in der großen Zahl von H_2O -Molekülen pro cm^2 . Der gegenüber σ_M der Alkohole noch geringfügig größere σ_M -Wert des Wassers bleibt ein echter Hinweis auf dessen starke Molekülwechselwirkung.

σ und σ_M sind als isotherm gemessene Arbeiten in die Oberflächenenthalpie H_σ mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung umzurechnen:

$$H_\sigma = \sigma_M - T \partial \sigma_M / \partial T \quad (10)$$

H_σ unterscheidet sich bei Flüssigkeiten nur wenig von der Oberflächenenergie U_σ . Im Gegensatz zu unpolaren Stoffen sind beide Größen bei H-Brückenbildnern temperaturabhängig (vgl. Abb. 11; U_σ berechnet aus σ -Werten von Ramsay und Shields^[48], für HF nach^[49] und für Alkohole bei $T/T_c < 0.65$ nach eigenen Messungen^[45]).

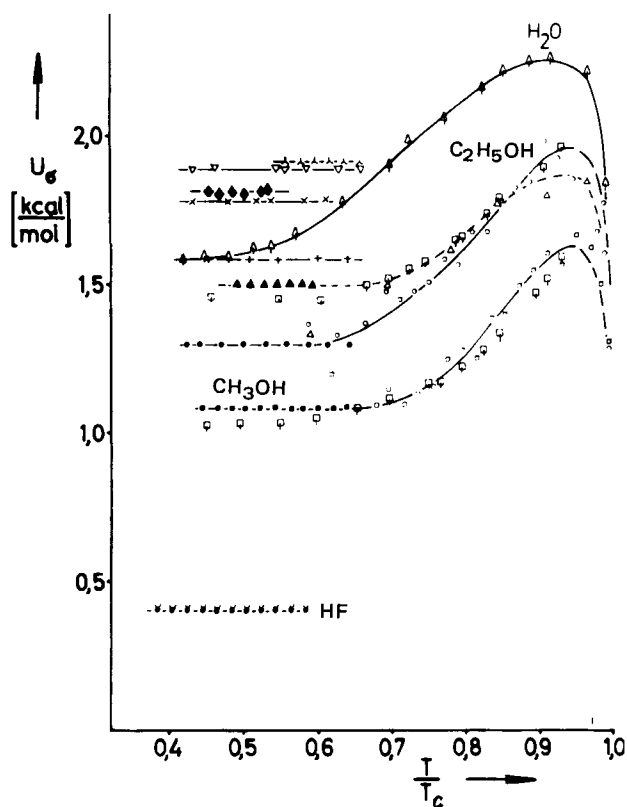


Abb. 11. Oberflächenenergie U_σ für H-Brückenbildner. Werte der Alkohole bei tiefen Temperaturen nach eigenen Messungen T -unabhängig wie für unpolare Stoffe. \square berechnet aus O_F und Gl. (11) und (14).

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges müßten bei einer Oberflächenvergrößerung des Wassers vorwiegend „freie“ OH-Gruppen an die Oberfläche gebracht werden. Beim Lösen von „1 mol Paarwechselwirkungen W “ entstehen „2 mol Oberfläche“, also gilt

$$U_\sigma = W \cdot Z/2 \cdot 1/2 = 2.1 \cdot 3/4 \text{ kcal/mol} = 1.57 \text{ kcal/mol} \quad (11)$$

(mit $W=2.1$ kcal/mol, vgl. Gl. (5), und der Koordinationszahl $Z=3$ zwischen Schichten „freier“ OH-Gruppen).

Der für tiefe Temperaturen experimentell bestimmte Wert von $U_\sigma(H_2O) = 1.58$ kcal/mol ist damit in Einklang. Der Anstieg von U_σ mit T kann mit der Erhöhung der Koordinationszahl „freier“ OH-Gruppen in kleineren Aggregaten gedeutet oder auch modellmäßig berechnet werden^[39]. Das Maximum für $U_\sigma = 2.22$ kcal/mol entspräche nach Gl. (11) einer Koordinationszahl $Z=4$ an der Oberfläche.

b) Alkohole

Die energetisch schwächste Stelle in Alkoholen sind die mit der Dispersionsenergie W_d verbundenen hydrophoben Teile. Im Modell kettenförmiger Assoziate (Abb. 12) ist die Koordinationszahl im Flüssigkeitsinneren 6 und an der Oberfläche 4, also wäre

$$\lim_{T \rightarrow 0} U_\sigma = W_d(6/2 - 4/2) = W_d \quad (12)$$

Wie für unpolare Stoffe sollte $\lim_{T \rightarrow 0} U_\sigma$ unabhängig von T sein. Da hierfür keine experimentellen Daten vorlagen, haben wir uns mit eigenen Messungen (Differenz-Kapillarmethode) von der Richtigkeit dieser Voraussage überzeugt^[15,45] (Abb. 11)^[*].

$\lim_{T \rightarrow 0} U_\sigma(CH_3OH) = 1.08$ kcal/mol $= W_d$ entspricht etwa dem aus dem Grenzwert für $T=0$ K der CH_4 -Verdampfungswärme berechneten Paarpotential $W_d = 1.03$ kcal/mol. Zerlegen wir die Sublimationsenergie ΔU_s der Alkohole in Brückenenergie ΔH_H und Dispersionsenergie W_d hydrophober Gruppen sowie W der OH-Gruppe: $\Delta U_s = \Delta H_H + W_d 6/2 + W$, so erhalten wir aus $\Delta U_s(CH_3OH) = 10.7$ kcal/mol mit $\Delta H_H = 4$ kcal/mol für $W(CH_3OH) = 3.6$ kcal/mol. Mit diesem Wert und $\Delta U_s(C_2H_5OH) = 12$ kcal/mol berechnet man $W_d(C_2H_5OH) = 1.47$ kcal/mol – ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenze mit $U_\sigma(C_2H_5OH) = 1.3$ kcal/mol für tiefe Temperaturen gut übereinstimmt^[**].

Für unpolare Stoffe gilt die Näherungsformel^[11] $U_\sigma = 2.85 \cdot RT_c 3/2$. Diese Formel bewährt sich auch für Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n \geq 2$, wenn man für T_c den Wert des n -Alkans mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen einsetzt^[45,48]. Das Maximum von U_σ bei höheren Temperaturen ergibt sich aus unserem Modell mit

$$U_\sigma = [(1 - O_F) \Delta H_H + W_d 6/2 + O_F W] - [(1 - O_{F0}) \Delta H_H + W_d 4/2 + O_{F0} W/3] \quad (13)$$

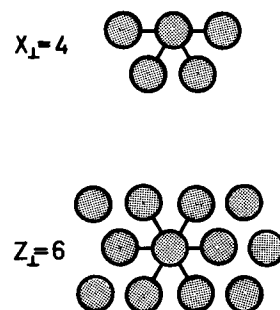


Abb. 12. Modellanordnung der Alkoholketten senkrecht zur OH...OH-Achse. $Z=6$ für Flüssigkeit, $Z=4$ an der Oberfläche.

[*] Unser Modell konnte hierbei seine Leistungsfähigkeit durch Voraussage von vorher unbekannten Eigenschaften demonstrieren.

[**] Das lockere Netzwerk der difunktionellen Wasser-H-Brücken ist hier nicht vorhanden und daher W der Alkohol-OH-Gruppen gegenüber dem Wert für HOH erhöht.

Der erste Term in eckigen Klammern wäre die Wechselwirkung im Flüssigkeitsinnern, der zweite die Wechselwirkung an der Oberfläche. Für die Oberfläche sind die Koordinationszahlen um den Faktor $2/3$ kleiner (vgl. Abb. 12). Wir setzen als Näherung den Anteil der Brückenfehlstellen O_{F0} an der Oberfläche gleich dem der „freien“ OH-Gruppen im Innern O_F und erhalten so aus Gl. (13)

$$U_{\sigma} = W_d + O_F W/3 \quad (14)$$

Gl. (14) vermag den experimentell beobachteten Temperaturverlauf von U_{σ} der Alkohole gut wiederzugeben (Abb. 11); sie geht für $T \rightarrow 0$ wegen $O_F \rightarrow 0$ auch in Gl. (12) über.

2.2.7. Dielektrizitätskonstante

Die anomal hohe Dielektrizitätskonstante (DK) des Wassers und ihr Absinken auf den Wert 7 bei T_c wurde von *Hasted et al.*^[33,50] bereits mit einem dem unseren sehr ähnlichen Zweizustandsmodell erklärt. Die hierbei aus der Verdampfungswärme abgeschätzten O_F -Werte stimmen mit den IR-spektroskopisch ermittelten – also experimentellen – Werten der Abbildung 5 bis $T = 250^\circ\text{C}$ recht gut überein; für höhere Temperaturen ergeben sich wegen der Annahme $O_F(T_c) = 1$, die auch wir in früheren Arbeiten übernommen hatten, geringe Abweichungen. Im Bereich $250^\circ\text{C} < T < T_c$ sind die berechneten DK-Werte etwas größer als die experimentellen Werte, sie könnten mit den experimentellen O_F -Werten (Abb. 5) verbessert werden. Drucksteigerungen über Sättigungsbedingungen erhöhen die DK-Werte^[51] entsprechend unserer spektroskopischen Beobachtung, daß dann O_F infolge Konzentrationserhöhung entsprechend dem Gleichgewicht der H-Brücken abnimmt^[3]. Auch die Dielektrizitätskonstante von Ethanol geht bei T_c auf den Wert 2.4 zurück^[52] und wäre nach Abbildung 5 mit einem ähnlichen Modell deutbar. Ähnlich kann die T -Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität^[53] oder der δ -Werte von NMR-Signalen^[54] mit den O_F -Werten der Abbildung 5 interpretiert werden^[41].

2.2.8. Viskosität, Gelbildung und Clustermodell

Sogar dynamische Größen wie Viskosität und Gelbildung lassen sich im Prinzip mit dem einfachen Modell verstehen. H-Brücken sind aufgrund ihrer Winkelabhängigkeit^[1] kooperativ. In der Nähe von Fehlstellen werden die Brückenwinkel sich von optimalen unterscheiden, der Energieaufwand zur Erzeugung weiterer Fehlstellen sollte also dort geringer sein als in geordneten Bereichen. Daher ist anzunehmen, daß die H-Brückenfehlstellen – insbesondere im Netzwerk des Wassers – wegen dieser Kooperativität (vgl. ^[1], dort Abschnitt 10.1) nicht statistisch verteilt sind, sondern zu einer Häufung neigen. Im stark idealisierten Grenzfall führt dies zum Clustermodell^[37], in dem geordnete Bereiche durch Zonen von H-Brückenfehlstellen getrennt werden. Anhand von Abbildung 5 und des idealisierten Zweizustandsmodells läßt sich dann die Anzahl N der durch H-Brücken verbundenen Moleküle – die Ausdehnung des Clusters – abschätzen^[3,15] (vgl. obere Kurve und linke Skala in Abb. 13).

[*] Daneben mag es eine Kooperativität infolge durch H-Brücken induzierter Ladungsverschiebungen geben. Diese sollte sich aber im flüssigen Wasser bis etwa 180°C kaum ändern.

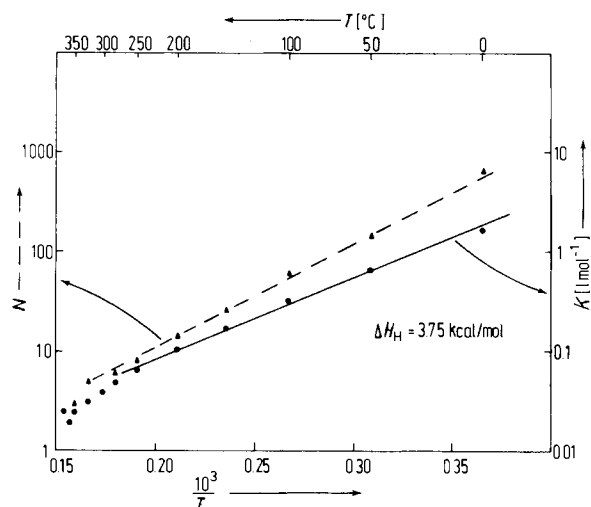


Abb. 13. Obere Kurve und linke Skala: Mittlere Zahl N der über H-Brücken im Wasser verbundenen H_2O -Moleküle (bei Sättigung, stark idealisiertes Modell). – Untere Kurve und rechte Skala: Gleichgewichtskonstante K der Wasserassoziation.

Stoffe, die mit Wasser nur geringe Wechselwirkung eingehen, werden sich bevorzugt in diesen Störzonen aus H-Brückenfehlstellen anreichern^[55,56]. Daraus ergibt sich eine Modellbetrachtung der Löslichkeiten^[55,56]. Die Löslichkeit kleiner, durch Wirkung von Dispersionskräften im Wasser gelöster Moleküle läßt sich anhand des Lochfehlstellenmodells^[1] nach der kritischen Temperatur ordnen^[97]. Die dielektrisch gemessene Relaxationszeit des Wassers von 10^{-11} s wird als Lebensdauer der H-Brücken aufgefaßt^[33]. Auf dieser Zeitskala werden die Störzonen verschwinden und sich neue bilden („flickering cluster“). Größere gelöste Moleküle sollten diesen Bewegungsmechanismus behindern. Die anomale Eigenschaft des Wassers, mit kleinen Zusätzen an Fremdstoffen (z. B. 1:1000) Gele zu bilden, wird so verständlich (vgl. auch das sogenannte Polywater, ein durch Verunreinigungen entstandenes Gel^[56]).

Die Aktivierungsenergie der Viskosität^[42,57] des Wassers von 4.8 kcal/mol oder der Selbstdiffusion^[57,58] von 4.6 kcal/mol entspräche etwa der Bindungsenergie einer H-Brücke, also der Brückenbindungsenergie der Wassermoleküle an den Störzonen. Viskositäts- und Diffusionsmechanismen sind so als vorwiegend an den gestörten Molekülen – den schwächsten Stellen der Struktur – ablaufend, vorstellbar.

2.2.9. Röntgenstreudaten

Bei Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten an Wasser sind im T -Bereich von 4 bis 200°C Reste von Ordnungsstrukturen mit Abmessungen von 9 bis 4 \AA zu erkennen (Tabelle 6)^[28,59].

Tabelle 6. Mittlere Ausdehnung r der Ordnungsbereiche um ein H_2O -Bezugsmolekül.

$T [^\circ\text{C}]$	4	25	75	200
$r [\text{\AA}]$ aus Streudaten	9	8	6.5	4
$r [\text{\AA}]$ aus O_F -Werten	10.5	9	6.5	4

Die aus Abstandsverteilungskurven der Streudaten berechneten Radien r von Bereichen mit einer gewissen Fernordnung sind in Einklang mit unseren Angaben über die Zahl N der durch H-Brücken verbundenen Moleküle (Abb.

13). Kortüm^[13] wies schon 1936 nach Röntgenlinienbreitenmessungen Scherrers^[60] auf Ordnungsbereiche im Wasser von 18 bis 20 Å – d. h. mit etwa 1000 Molekülen – hin. Aus Röntgenstreudaten der Alkohole schloß Prietzsch^[61] auf eine starke Assoziation zu „Ketten beträchtlicher Länge“; nach unserem IR-spektroskopischen Befund $O_F \approx 1\%$ sollten sich bei Raumtemperatur die $(\text{ROH})_n$ -Ketten aus etwa 100 Molekülen zusammensetzen.

2.2.10. Lösungen

Die IR-Obertonspektren bieten auch den Ansatz zu einer Systematik wäßriger Lösungen^[38,40,41] oder sogar komplizierterer wäßriger Systeme wie in biologischen Zellen^[8,62] oder in Membranen^[63]. Hier sei nur ein Beispiel angeführt: Die Obertonspektren des Wassers verändern sich bei Zugabe von Elektrolytlösungen in 1. Näherung wie bei einer Temperaturänderung^[8,38,40,64]. Die Salzreihe, geordnet nach der korrespondierenden „Strukturtemperatur“ T_{str} , die reines Wasser bei gleichem Störstellengehalt O_F hat, entspricht der Hofmeisterschen oder lyotropen Ionenreihe der Kolloidchemie, welche somit erstmals als Reihe der Änderung der Wasserstruktur identifiziert werden konnte^[38,64]. In dieser Reihe gibt es Salze, deren T_{str} größer ist als die Lösungstemperatur T_L – die sogenannten Strukturbrecher mit $O_F(\text{Lösung}, T_L) > O_F(\text{H}_2\text{O}, T_L)$ – und Salze, deren T_{str} kleiner ist als T_L – die sogenannten Struktur-„Maker“ mit $O_F(\text{Lösung}, T_L) < O_F(\text{H}_2\text{O}, T_L)$. Beide Gruppen lassen sich auch NMR-spektroskopisch (chemische Verschiebung, Relaxationszeit) charakterisieren^[65]. Die erste Gruppe kann „Einsalzeffekte“ für organische Partner bewirken, während die strukturverfestigenden Ionen wegen des verkleinerten O_F -Wertes „aussalzen“, was in der Färberei oder bei Waschmitteln technisch genutzt wird. Der verfestigende Einfluß von Salzen mit $T_{\text{str}} < T_L$ auf die Wasserstruktur war als Ausrichtung der Wasserdipole im Ionenfeld leicht verständlich^[66], hingegen fand sich für die Wirkung der großen Gruppe der Strukturbrecher keine einleuchtende Begründung.

Die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ der Wasserspektren kristalliner Hydrate ist für die meisten Anionen kleiner als die für Eis^[8,67–70]. Wendet man die sogenannte Badger-Bauer-Regel^[18], nach der $\Delta\nu$ ein Maß für die H-Brückenenergie ΔH_H ist, auch auf Ionen an, so stellt sich die Frage^[8,67], ob die Feldwirkung vieler Anionen auf OH-Gruppen kleiner ist als die der einsamen Elektronenpaare der OH-Gruppen selbst, die demnach nahe der Moleküloberfläche anzunehmen wären. Die Beschreibung der Elektrolytlösungen könnte unter diesem Aspekt modifiziert werden^[67]. Die begrenzte Löslichkeit der meisten Salze trotz hoher Hydratationsenergien ΔH_{hyd} wäre z. B. plausibel, wenn ΔH_{hyd} nur von einer größeren Zahl von H_2O -Molekülen aufgebracht wird^[67]. Ausnahmen wären neben hydrolytisch wirkenden Ionen die Ionen starker Säuren und Basen, deren Spektren $\Delta\nu$ -Werte größer als der von Eis aufweisen. Damit könnten deren größere Löslichkeiten sowie die außerordentliche Bedeutung des pH-Wertes für die Chemie mit unserer spektroskopischen Methode auf besonders starke Störungen der Wasserstruktur infolge stärkerer H-Brücken als im reinen Wasser zurückgeführt werden (Details zu Lösungen vgl. ^[8,38,40], siehe besonders ^[97,98]).

2.2.11. H-Brückenenergie

Entsprechend unserem Zweizustandsmodell, dessen Fähigkeit zur Erfassung vieler anomaler Flüssigkeitseigen-

schaften hier demonstriert wurde, können für nicht zu hohe Temperaturen H-Brücken in Flüssigkeiten als einfaches Gleichgewicht beschrieben werden^[31]:



Im Falle des Wassers gilt

$$[\theta_{\text{frei}}] = [\text{OH}_{\text{frei}}] = O_F \cdot c(\text{OH}) \quad (16)$$

$$K = \frac{[\text{OH}_{\text{gebunden}}]}{[\text{OH}_{\text{frei}}] \cdot [\theta_{\text{frei}}]} = \frac{(1 - O_F)}{O_F^2 \cdot c(\text{OH})} \quad (17)$$

Aus $\ln K = f(1/T)$ (vgl. untere Kurve und rechte Skala in Abb. 13) ergibt sich für die Brückenenergie: $\Delta H_H = -3.74 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$, in guter Übereinstimmung mit dem aus einer zwischenmolekularen $(\text{OH} + \text{OD})$ -Kombinationsschwingung von HOD ermittelten Wert^[4]. In der Literatur findet man gelegentlich kleinere Werte, bei deren Ermittlung unter Vernachlässigung der einsamen Elektronenpaare θ_{frei} irrtümlich $\text{OH}_{\text{frei}} \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{gebunden}}$ angenommen wurde^[1]. Gl. (15) und (17) gelten für $T < 250^\circ\text{C}$, eine Temperatur, bei der auch $\ln N = f(1/T)$ einen Knick aufweist (Abb. 13); für $T > 250^\circ\text{C}$ sind kleinere Aggregate nicht mehr zu vernachlässigen. Diese können natürlich nicht mehr mit Gl. (15) und (17) beschrieben werden.

Bei Alkoholen gelten anstelle von Gl. (16) und (17)

$$[\theta_{\text{frei}}] = [\text{OH}_{\text{frei}}] + c(\text{OH}) = (O_F + 1) c(\text{OH}) \quad (18)$$

$$K = \frac{(1 - O_F)}{(O_F^2 + O_F) \cdot c(\text{OH})} \quad (19)$$

Auch für Alkohole^[3] ist $\ln K$ bis etwa 200°C eine lineare Funktion von $1/T$. Die erfolgreiche Anwendung von Gl. (15) bis (19) bestätigt die Brauchbarkeit des zugrundeliegenden Modells.

Fazit: Die anomalen Eigenschaften des Wassers sowie der Alkohole und ihre Temperaturabhängigkeit lassen sich überraschend gut mit dem einfachen Zweizustandsmodell eines Gleichgewichtes zwischen geöffneten und geschlossenen H-Brücken deuten.

Anmerkung: Ein Modell bedeutet ein vereinfachtes System, das Eigenschaften beschreibt und voraussagen kann, obwohl es sich von der – oft gar nicht bekannten – Realität weit entfernen mag (vgl. das der „idealen Gasgleichung“ zugrundeliegende Modell). Im Löchermodell für Flüssigkeiten^[1] könnte z. B. ein Modelloch durchaus die Summe mehrerer realer Löcher, die jeweils kleiner sind als ein Molekül, bedeuten. Im Zweizustands-Wassermodell könnten beide Zustände aus schnellen Oszillationen um gewisse Orientierungswinkel β oder Molekülabstände r bestehen, deren Mittelwerte zum einen bei $\beta = 0$ und r_{min} liegen und zum anderen bei sehr großen Winkeln oder Abständen. Die IR-Obertonspektren zeigen, daß diese Mittelwerte (und damit auch die mittleren H-Brückenenergien und die Frequenzen der zugehörigen Bandenmaxima) sich mit der Temperatur nur wenig ändern. Geringe Zunahmen der Bandenhalbwerts-

[*] Auch für $\ln K = \ln([\text{OH}_{\text{gebunden}}]/[\text{OH}_{\text{frei}}]) = f(1/T)$ wird eine Gerade erhalten, weil die Logarithmen aller Konzentrationen allein eine lineare Funktion von $1/T$ sind. Ein Fehler im Gleichgewichtsansatz ist aus der $1/T$ -Linearität nicht erkennbar!

breiten mit steigender Temperatur weisen auf geringe Vergrößerungen der Oszillationsamplituden hin. Ein Vorteil der IR-Obertonmethode ist, daß die Bandenhalbwertsbreiten Informationen über die Verteilungsfunktionen dieser Oszillationen enthalten. Deren genaue Analyse ist erschwert durch die Existenz der beiden Parameter β und r . Sie setzt noch detaillierte Untersuchungen der im Prinzip bekannten Zusammenhänge^[15, 18] zwischen β , r und $\Delta\nu$ voraus.

3. Verbesserung des einfachen Wasser-Modells

3.1. Die IR-Methode

Ausgehend von den radialen Verteilungsfunktionen der Streumethoden bemüht sich die moderne Flüssigkeitsforschung um Einsicht in Abstands- und Orientierungsverteilungsfunktionen. Der Erfolg unseres Näherungsmodells (mit dem Kalkül chemischer Gleichgewichte) mag infolge der relativ hohen Gesamtwechselwirkung des Wassers von 11.6 kcal/mol (vgl. die Standardbildungsenthalpien von Triethylamin zu -11.6 kcal/mol oder von Ethylenoxid zu -12.2 kcal/mol) ein Grenzfall sein. Auch die Obertonspektren sind in ihren Details nicht durch die Überlagerung zweier Banden geöffnet und geschlossener H-Brücken darstellbar^[25]. Hierzu ist eine dritte mittlere Bande notwendig, deren Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ relativ zur Bande der „freien“ OH-Gruppen nur 40% vom $\Delta\nu$ -Wert der Eisbande erreicht. Ein $\Delta\nu$ von 40% der optimalen linearen H-Brückenbande wurde bisher noch beobachtet: 1. bei niedrigen Konzentrationen alkoholischer Lösungen^[18], 2. bei niedrigen Konzentrationen in Matrixspektren von H₂O sowie auch der Alkohole in festem Ar oder N₂^[18, 29, 32]. Da im gleichen Konzentrationsbereich Dipolmomentminima auftreten^[71–75], die analog zur Anordnung in Abbildung 2b durch cyclische Dimere gedeutet wurden, läßt sich diese dritte Bande des flüssigen Wassers zusammen mit den beiden anderen Experimenten am einfachsten durch Annahme von Konfigurationen mit ungünstigen *Brückenwinkeln* interpretieren. Diesem ausgezeichneten dritten Zustand des Wassers mit ungünstigen Brückenwinkeln um 100° würde spektroskopisch pro OH-Gruppe nur 40% der Energie einer linearen Brücke entsprechen, also für beide beteiligten OH-Gruppen 80% der Energie einer linearen Brücke. Quantenmechanische Rechnungen von *Clementi*^[5] ergaben ebenfalls für ein cyclisches Dimer 80% der Energie eines linearen Dimers; vom Trimer ab ist die Gesamtenergie cyclischer Assoziate mit 12.27 kcal/mol größer als die linearer (10.67 kcal/mol).

Zu beachten ist ferner, daß für ungünstige H-Brückenbindungswinkel die O...O-Abstände kleiner werden und damit die Dispersionswechselwirkung gegenüber linearen H-Brücken zunimmt (nach Stuart-Briegleb-Modellen bei Dimeren 7% kleinerer Abstand, bei Dispersionskräften $1/r^6$ betrüge die Wechselwirkungsenergie statt -2.2 dann etwa -3.2 kcal/mol). Dieser Energiezuwachs von 1 kcal/mol mag in kondensierten Phasen wie Flüssigkeiten oder Matrix durch erhöhte Koordinationszahlen noch größer werden. Der Energieunterschied zwischen H-Brücken im Zweizustandsmodell und derartigen dritten Zuständen mit ungünstigen Winkeln wird also durch Zuwachs der Dispersionsenergie reduziert. Damit wäre die Effizienz unseres Modells bei der Abschätzung energetischer Eigenschaften verständlich.

Eine Auswertung der Banden-Computeranalyse kombiniert mit der Winkelabhängigkeit der Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ von H-Brückenbanden und der temperaturabhängigen Halbwertsbreite läßt eine Abschätzung der Winkelverteilung im Wasser zu. Die Fläche unter den Kurven der Abbildung 14 entspricht den prozentualen Winkelanteilen. Zusätzlich, vor allem für $T \geq 200^\circ\text{C}$, wären Abstandsverteilungen zu berücksichtigen, für deren Einfluß auf die IR-Frequenzen es einige Hinweise gibt^[76–79]. Ab 200°C sind neben Orientierungsfehlstellen (O_F nach Abb. 2b, e und f) „Abstandsfehlstellen“ (Abb. 2c und d) an der Intensität der Bande der „freien“ OH-Gruppen merklich beteiligt.

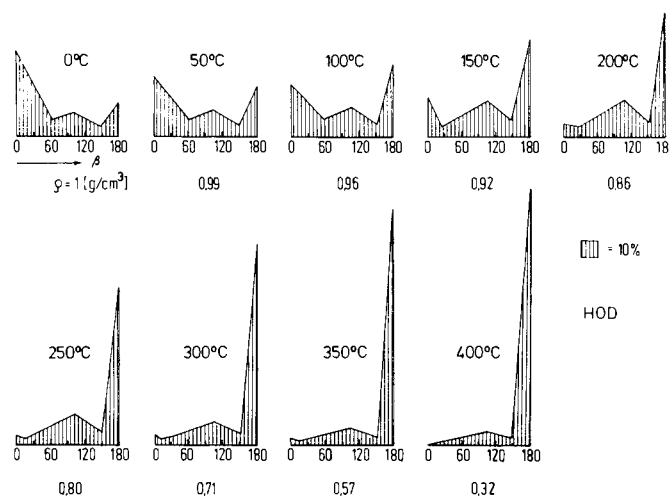


Abb. 14. Abschätzung der H-Brückenfehlstellen O_F im Wasser (Sättigungsbedingungen). Bei $T < 200^\circ\text{C}$ Zuordnung der Fehlstellen zu Brückenwinkeln β ; um $\beta = 180^\circ$ Anteile „freier“ OH-Gruppen.

Theoretische Ansätze zur genauen Auswertung von IR- oder Raman-Banden für Verteilungsfunktionen analog zu Abbildung 14 sind in Entwicklung^[80, 81]. Ihre Anwendung auf H-Brückenbanden stellt Probleme, z. B. aufgrund von Fermi-Resonanz oder von zwischenmolekularen Kopplungen mit simultanen Einquantenanregungen benachbarter Moleküle^[4].

Prinzipiell sind in den Bandenformen der IR- und Raman-Banden und in ihren Halbwertsbreiten Informationen über die Verteilungsfunktionen der Winkel und Abstände sowie ihrer Dynamik enthalten. Bis Methoden gefunden sind, um diese überlagerten Funktionen zu separieren, erscheint unser Mittelwerte annehmendes Modell gerechtfertigt.

3.2. Computer-Simulationen von Flüssigkeiten

Die Computer-Simulationen der Wasserstruktur^[82–90] vermögen ebenfalls Eigenschaften befriedigend wiederzugeben. Allerdings wird hierbei das Potential der Wassermoleküle an die Eigenschaften „angepaßt“. Das benutzte Neon-ähnliche Dispersionspotential ist sicherlich viel zu klein (vgl. Ne mit dem eher H₂O-ähnlichen CH₄ in Abb. 1); im für H-Brücken interessanten Abstandsreich ist ein „Switchpotential“ von entscheidendem Einfluß, das keinerlei physikalische Bedeutung hat. Zwischen den Ergebnissen des Computermodells und denen des aus den Schwingungsspektren abgeleiteten Modells gibt es bei Beachtung der beiderseitigen Nomenklatur kaum Widersprüche. Die frühere Aussage von *Stillinger* und *Rahman*^[85], ihre Rechnungen würden ein

Zweizustandsmodell des Wassers ausschließen, argumentiert mit Koordinationszahlen. Sie bezieht sich somit *nicht* auf das in unserem Beitrag benutzte Modell zweier verschiedener OH-Gruppen, sondern nur auf verschiedene Molekülsorten^[*]. Interessant ist die errechnete Winkelverteilung^[87] zwischen der Achse einer OH-Gruppe und den Achsen benachbarter einsamer Elektronenpaare (Abb. 15). Die Schärfe der

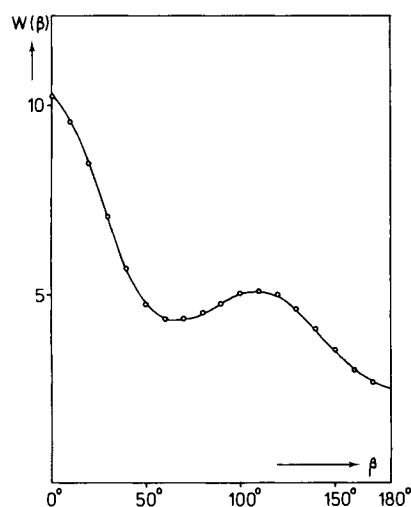


Abb. 15. Wahrscheinlichkeit $W(\beta)$ für H-Brückenbindungswinkel β im Wasser bei 32 °C nach Computer-Simulationen [89].

Winkelverteilungsfunktion um $\beta=0$ ist in Einklang mit unserem Modell. Nach einem Film der Computer-Simulation von Geiger^[90] pendeln die meisten Moleküle um $\beta=0$, Rotationen kommen nur selten vor. Das 2. Maximum um 100° in Abbildung 15 ist durch die Rechnung bedingt, die gleichzeitig die Häufigkeit beider OH-Gruppen eines H₂O-Moleküls ergibt.

Auch das Computermodell führt zu dem Schluß auf „unambiguous division of pairs into ‘hydrogen bonded’ and ‘non hydrogen bonded’“^[84] und für die nicht H-brückegebundenen Zustände zur Feststellung “these entities persist longer than H₂O molecules vibrational periods”^[83].

Diese Aussage entspricht der Beobachtung an HOD-Ober-tonspektren^[4], daß bei Temperaturerhöhung die Extinktion im Bereich der nicht oder nur schwach H-brückegebundenen OH-Gruppen (7200–6800 cm⁻¹) zunimmt und im Bereich gebundener OH-Gruppen (6800–6200 cm⁻¹) abnimmt (vgl. Abb. 4). Der in Obertonspektren von H₂O, HOD und D₂O auftretende isosbestische Punkt unterhalb 150 °C stützt die Näherung des Zweizustandsmodells. Er beruht nach unseren Erfahrungen zwar nicht auf einem einfachen Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen, sondern darauf, daß der dritte Zustand in diesem T -Bereich sich wenig ändert.

Auch die anhand des Computermodells berechnete Radialverteilungsfunktion gibt bis zur Entfernung von 7.5 Å von einem Bezugsmolekül Reste von Ordnungsstrukturen an; fast alle der 216 erfaßten Moleküle besitzen noch eine Paarwechselwirkung von mindestens 3.3 kcal/mol^[89]. 216 Moleküle sind weniger, als nach den Spektren bei Raumtemperatur über H-Brücken verbunden sein sollten.

Fazit: Erweiterungen des Zweizustands- zu einem Dreizustandsmodell sind anhand der Schwingungsspektren möglich.

[*] F. H. Stillingen danke ich für eine klärende Diskussion und die Bestätigung dieser Schlußfolgerung.

Die Spektren enthalten auch Informationen über Winkel- und Abstandsverteilungen. In Zukunft werden wir mehr über Verteilungsfunktionen lernen. Der Arbeitsaufwand wird dabei jedoch voraussichtlich stärker zunehmen als der Fortschritt an Erkenntnissen.

Meinem Lehrer Prof. G. Kortüm danke ich für die Einführung in die quantitative Spektroskopie, mit der in den eigenen Beiträgen zu dieser Übersicht ein neues Gebiet erschlossen wurde. Meinen Mitarbeitern A. Behrens, C. Buanam-Om, W. Ditter, H. Kleeberg, B. Mann, D. Schiöberg und O. Schrems danke ich für ihren Anteil an unseren Befunden.

Eingegangen am 15. Mai,
in geänderter Fassung am 19. November 1979 [A 280]

Liste der verwendeten Symbole:

T_c :	Kritische Temperatur
T_m :	Schmelztemperatur
U :	Innere Energie
H :	Enthalpie
ΔU_s :	Sublimationsenergie
ΔH_H :	Wasserstoffbrückenenergie pro Brücke
W :	Dispersions-Wechselwirkungsenergie
W_d :	Dispersionsenergie zwischen hydrophoben Teilen bei Alkoholen
U_s :	Oberflächenenergie
U_D :	Innere Energie für Sättigungsdampf
U_F :	Innere Energie der Flüssigkeit
H_D :	Enthalpie für Sättigungsdampf
H_F :	Enthalpie der Flüssigkeit
L_v :	Verdampfungswärme bei konstantem Volumen
L_v^i :	Verdampfungswärme in den idealen Gaszustand
C_v :	Molwärme (molare Wärmekapazität) an der Sättigungslinie Flüssigkeit/Dampf
C_v^g :	Molwärme des idealen Gases bei $V=\text{const.}$
C_p^g :	Molwärme des idealen Gases bei $P=\text{const.}$
C_w :	Molwärmeanteil der zwischenmolekularen Freiheitsgrade
σ_M :	Oberflächenspannung pro mol
σ :	Oberflächenspannung pro cm ²
R :	Molare Gaskonstante
P :	Druck
V :	Molvolumen
K :	Gleichgewichtskonstante der H-Brückenbildung
c :	Molare Konzentration
c_F :	Konzentration an nicht an H-Brücken beteiligten („freien“) OH-Gruppen
c_B :	Konzentration an H-Brücken
O_F :	Bruchteil der „freien“ OH-Gruppen
θ :	Einsame Elektronenpaare
θ_F :	Nicht an H-Brücken beteiligte einsame Elektronenpaare
N :	Anzahl der über H-Brücken verbundenen Moleküle
N_A :	Avogadro-Konstante
Z :	Koordinationszahl erstnächster Nachbarn
Z_e :	Zahl der Elektronen
x_F :	Bruchteil der Lochfehlstellen
β :	H-Brückenbindungswinkel ($\beta=0$ für lineare Brücken)
ϵ :	Molarer Extinktionskoeffizient
ϵ_{max} :	Extinktionskoeffizient am Bandenmaximum
$\epsilon_{\text{max},0}$:	Extinktionskoeffizient am Bandenmaximum extrapoliert auf $c=0$
ν :	Frequenz, Wellenzahl
$\Delta\nu_{1/2}$:	Halbwertsbreite

- [1] W. A. P. Luck, Angew. Chem. 91, 408 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 350 (1979). – Dort ist auf S. 416 bzw. p. 359 in Abschnitt 9, Zeile 4, „abstandsabhängig“ in „abstandsunabhängig“ bzw. „distance-dependent“ in „distance-independent“ zu korrigieren.
- [2] G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Enke-Verlag, Stuttgart 1937, S. 46.
- [3] W. A. P. Luck: Structure of Water and Aqueous Solutions. Verlag Chemie, Weinheim 1974, dort Kap. III.2, 3.
- [4] D. Schiöberg, C. Buanam-Om, W. A. P. Luck, Spectrosc. Lett. 12, 83 (1979).
- [5] E. Clementi: Lecture Notes in Chemistry, Vol. 2. Springer-Verlag, Berlin 1976.
- [6] P. Schuster in [3], dort S. 115.
- [7] W. Thiel, Theor. Chim. Acta 48, 357 (1978).

- [8] W. A. P. Luck, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 65, 6 (1978).
- [9] W. A. P. Luck, *Z. Elektrochem.* 61, 1057 (1957).
- [10] W. A. P. Luck, *Hochschulschriften Nr. 715/715a*, Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1970, S. 101.
- [11] W. A. P. Luck, *Phys. Bl.* 22, 347 (1966).
- [12] G. Kortüm: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Dieterichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948.
- [13] G. Kortüm in R. Pummerer: *Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge*, Heft 26. Enke-Verlag, Stuttgart 1936.
- [14] W. A. P. Luck, *Naturwissenschaften* 52, 25, 49 (1965); 54, 601 (1967).
- [15] W. A. P. Luck in Schuster, Zundel, Sandorfy: *The Hydrogen Bond*. North-Holland, Amsterdam 1976, Vol. II, S. 527.
- [16] W. A. P. Luck, *Naturwiss. Rundsch.* 21, 236 (1968).
- [17] R. Mecke, *Wiss. Veröff.* 1937–1960, Festschrift zum 65. Geburtstag. Freiburg 1960; H. Kempter, R. Mecke, *Z. Phys. Chem. B* 46, 229 (1940).
- [18] W. A. P. Luck in F. Franks: *Water, A Comprehensive Treatise*, Vol. 2. Plenum, New York 1973, S. 225.
- [19] W. A. P. Luck, *Habilitationsschrift*, Universität Heidelberg 1968; W. A. P. Luck, W. Ditter, *J. Mol. Struct.* 1, 261 (1967/68).
- [20] W. A. P. Luck, W. Ditter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72, 365 (1968).
- [21] M. Born: *Optik*, 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin 1965.
- [22] W. A. P. Luck, *Z. Naturforsch. A* 6, 191 (1951).
- [23] W. A. P. Luck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69, 626 (1965).
- [24] W. A. P. Luck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 186 (1963); W. A. P. Luck, W. Ditter, *ibid.* 70, 1113 (1966).
- [25] W. A. P. Luck, W. Ditter, *Z. Naturforsch. B* 24, 482 (1969).
- [26] J. R. Scherer in R. S. M. Clark, R. E. Hester: *Advances in IR- and Raman Spectroscopy*, Vol. V. Heyden, London 1978.
- [27] W. A. P. Luck, G. Böttger, H. Harders, *J. Phys. Chem.* 71, 459 (1967).
- [28] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* 56, 1185, 5681 (1972); A. H. Narten, H. A. Levy, *ibid.* 55, 2263 (1971); A. H. Narten in [3], dort S. 345.
- [29] M. Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 27, 95, 486 (1957).
- [30] B. Mann, T. Neikes, E. Schmidt, W. A. P. Luck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 1236 (1974).
- [31] A. Behrens, W. A. P. Luck, B. Mann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 47 (1978).
- [32] H. Hallam in Schuster, Zundel, Sandorfy: *The Hydrogen Bond*. North-Holland, Amsterdam 1976, Vol. III, S. 1065.
- [33] J. B. Hasted: *Aqueous Dielectrics*. Chapman and Hall, London 1973, S. 74.
- [34] *VDI-Wasserdampftafeln bis 800 °C und 1000 at.*, 7. Aufl. Springer-Verlag, Berlin 1968, S. 156.
- [35] Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1963, System-Nr. 3, Lieferung 5.
- [36] A. Eucken, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.* 1946, 38; *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 52, 255 (1948).
- [37] G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 36, 3382 (1962).
- [38] W. A. P. Luck, *Fortschr. Chem. Forsch.* 4, 653 (1964).
- [39] W. A. P. Luck, *Discuss. Faraday Soc.* 43, 115 (1967).
- [40] W. A. P. Luck, *Top. Curr. Chem.* 64, 113 (1976).
- [41] Siehe [15], jedoch Vol. III, S. 1369.
- [42] O. Y. Samoilov: *Struktur wäßriger Elektrolytlösungen und die Hydratation von Ionen*. Teubner-Verlag, Leipzig 1961.
- [43] W. Ditter, W. A. P. Luck, *Tetrahedron* 27, 201 (1971).
- [44] W. A. P. Luck in F. Franks: *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*. Heinemann Educ. Books, London 1967.
- [45] W. A. P. Luck in: *Chemie, Physikalische Chemie und Anwendungstechnik der grenzflächenaktiven Stoffe*, Ber. VI. Int. Kongr. grenzflächenaktive Stoffe, Zürich 1972. Hanser-Verlag, München 1973, S. 83.
- [46] K. L. Wolf: *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Bd. 1. Springer-Verlag, Berlin 1957.
- [47] K. Schäfer: *Physikalische Chemie*, 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin 1964.
- [48] N. Ramsay, J. Shields, *Z. Phys. Chem.* 12, 433 (1893).
- [49] J. H. Simons, J. W. Bouknight, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 129 (1932).
- [50] G. H. Haggis, J. B. Hasted, J. Buchanan, *J. Chem. Phys.* 20, 1452 (1950).
- [51] A. S. Quist, W. L. Marshall, *J. Phys. Chem.* 69, 3165 (1965).
- [52] P. Newton, C. Copeland, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* 37, 339 (1962).
- [53] R. Cini, M. Torrini, *J. Chem. Phys.* 49, 2826 (1968).
- [54] J. A. Glasel in [3], dort S. 425.
- [55] W. Schröder, *Z. Naturforsch. B* 24, 500 (1969).
- [56] W. A. P. Luck, *J. Phys. Chem.* 74, 3687 (1970); *Phys. Bl.* 26, 133 (1970); *Naturwissenschaften* 63, 39 (1976).
- [57] J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 510, 4181 (1951); J. H. Wang, C. V. Robinson, I. S. Edelman, *ibid.* 75, 466 (1953).
- [58] R. Kosfeld, J. Schlegel, *Adv. Mol. Relaxation Processes* 3, 169 (1972).
- [59] J. Morgan, B. E. Warren, *J. Chem. Phys.* 6, 666 (1938).
- [60] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.* 1928, 98.
- [61] A. Prietzsch, *Z. Phys.* 117, 482 (1941).
- [62] H. Kleeberg, W. A. P. Luck, *Naturwissenschaften* 64, 223 (1977); W. A. P. Luck, H. Kleeberg in H. Metzner: *Photosynthetic Oxygen Evolution*. Academic Press, London 1978, S. 1.
- [63] W. A. P. Luck, D. Schiöberg, U. Siemann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, im Druck; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 1085 (1979).
- [64] W. A. P. Luck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69, 69 (1965).
- [65] H. G. Hertz in [3], dort S. 439.
- [66] P. Debye: *Polare Molekeln*. Hirzel-Verlag, Leipzig 1929.
- [67] C. Buanam-Om, W. A. P. Luck, D. Schiöberg, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, im Druck.
- [68] M. Falk, O. Knop in F. Franks: *Water, A Comprehensive Treatise*, Vol. 2. Plenum, New York 1973, S. 55.
- [69] I. M. Straus, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 74, 2581 (1978).
- [70] V. C. Farmer in D. J. Greenland, M. H. B. Hayes: *The Chemistry of Soil Constituents*. Wiley, New York 1978.
- [71] R. Mecke, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 52, 269 (1948); R. Mecke, A. Reuter, *Z. Naturforsch. A* 4, 182 (1949).
- [72] R. L. Schupp, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 53, 12 (1949).
- [73] D. A. Ibbitson, L. F. Moore, *J. Chem. Soc. B* 1967, 76, 80.
- [74] R. Van Loon, J. P. Dauchot, A. Bellemans, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 77, 397 (1968).
- [75] P. Huyskens, G. Gillerot, Th. Zeegers-Huyskens, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 72, 666 (1963); Th. Clerbaux, Th. Zeegers-Huyskens, *ibid.* 75, 366 (1966).
- [76] T. T. Wall, D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* 43, 2079 (1965).
- [77] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.* 7, 359 (1978).
- [78] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* 106, 779 (1975).
- [79] E. R. Lippincott, J. N. Finch, R. Schroeder in D. Hadzi, H. W. Thompson: *Hydrogen Bonding*. Pergamon, Oxford 1959, S. 362.
- [80] S. Bratos, *J. Chem. Phys.* 52, 439 (1970); 63, 3499 (1975).
- [81] R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* 43, 1307 (1965).
- [82] F. Vesely: *Computereperimente an Flüssigkeitsmodellen*. Physik Verlag, Weinheim 1978.
- [83] A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 55, 3336 (1971).
- [84] F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 57, 1281 (1972).
- [85] F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 60, 1545 (1974).
- [86] F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 61, 4973 (1974).
- [87] A. Geiger, A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 70, 263 (1979).
- [88] K. Heinzinger, W. O. Rieder, L. Schäfer, G. I. Szasz, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 86, 1 (1978); G. Palinkas, W. O. Rieder, K. Heinzinger, *Z. Naturforsch. A* 32, 1137 (1977).
- [89] A. Geiger, F. H. Stillinger, A. Rahman, unveröffentlicht.
- [90] A. Geiger, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität Karlsruhe*, 1979.
- [91] D. Schiöberg, W. A. P. Luck, *Spectrosc. Lett.* 10, 613 (1977).
- [92] D. Schiöberg, W. A. P. Luck, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75, 762 (1979).
- [93] J. D. Worley, I. M. Klotz, *J. Chem. Phys.* 45, 2868 (1966).
- [94] J. Paquette, C. Joliceur, *J. Solution Chem.* 6, 403 (1977).
- [95] G. E. Walrafen in [3], dort S. 301; F. Franks in: *Water, A Comprehensive Treatise*, Vol. 1. Plenum, New York 1972, S. 151.
- [96] H. A. Lindner, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1970.
- [97] W. A. P. Luck in E. G. Belfort: *Membrane Methods in Water and Waste Water Treatment*. Academic Press, New York 1980.
- [98] W. A. P. Luck in "Water in Polymers", *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, im Druck.