

Die freien OH-Gruppen in konzentrierten wäßrigen Elektrolytlösungen — eine Infrarot-spektroskopische Untersuchung an Polyelektrolyten

G. ZUNDEL und A. MURR

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München (Direktor Prof. Dr. G.-M. Schwab)

(Z. Naturforschg. 21 a, 1391—1394 [1966]; eingegangen am 18. Mai 1966)

We have investigated the hydration of polyelectrolyte films 5 μ thick. A band sometimes observed at 3615 cm^{-1} is to be ascribed to the stretching vibration of the free OH groups in the network of the hydrate structures. The intensity of this band shows us that the number of free OH groups in the network of the hydrate structure is the smaller, firstly the more the hydrogen bridge donor affinity of the OH groups of the molecules of water of hydration is enhanced by the interaction of the cations with water, and secondly the larger the hydrogen bridge acceptor affinity of the anions is. Comparison with the rate constants of the rearrangement of the molecules of water of hydration in the inner coordination sphere shows that the free OH groups are those temporarily freed in the thermal rearrangement.

Wir untersuchten 5 μ starke Polyelektrolyt-Folien (zur Herstellung dieser Folien vgl. ^{1, 2}) in Abhängigkeit von der Hydratation IR-spektroskopisch ^{3, 4}. Die Hydratationsverhältnisse in derartigen Ionenaustauschern sind sehr ähnlich denen in sehr konzentrierten Elektrolytlösungen ⁴. Hier soll die Frage beantwortet werden, in welcher Weise bei kleinem Hydrationsgrad die Anzahl nicht wasserstoff-Brückengebundener, d. h. freier OH-Gruppen von Hydratwassermolekülen, von den anwesenden Ionen abhängt. Es ist nach ⁴ bekannt, daß bei kleinem Hydrationsgrad die Wassermoleküle direkt zwischen Kation und benachbarten Anionen liegen (Abb. 1).

In Spektren von Wasser bzw. denen wäßriger Elektrolytlösungen wird um 3600 cm^{-1} eine schwache Bande als Schulter an der breiten Hydratwasserbande gefunden und bisweilen der antisymmetrischen

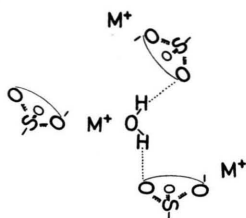


Abb. 1. Die Anlagerung der Hydratwassermoleküle bei kleinem Hydrationsgrad. Bei der Betrachtung derartiger Schemata ist natürlich stets zu bedenken, daß sich die Hydratstrukturen durch die thermische Bewegung fortgesetzt umordnen. Es handelt sich somit um einen im dynamischen Gleichgewicht mit analogen Zuständen vorliegenden Anlagerungszustand.

Valenzschwingung der Wassermoleküle zugeordnet. Um diese Zuordnung zu prüfen, vergleichen wir zunächst die Verhältnisse bei H_2O - mit denjenigen bei HDO-Hydratation.

Entsprechende Spektren im Fall des Na'-Salzes der Polystyrol-Selenin-Säure zeigt Abb. 2. Wir entnehmen dieser Abbildung:

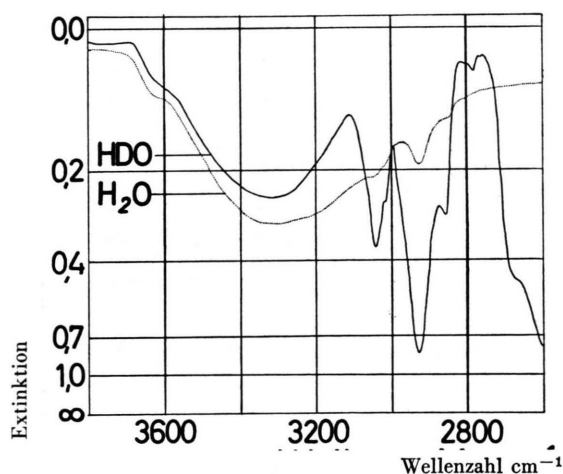


Abb. 2. IR-Spektren des Na'-Salzes der Polystyrol-Selenin-Säure.

— HDO-hydratisierte Folie,
..... H_2O -hydratisierte Folie.

1. Befund: Sowohl bei H_2O - wie bei HDO-Hydratation ist die Schulter bei 3615 cm^{-1} zu beobachten.

¹ G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforschg. 16b, 716 [1961].

² G. ZUNDEL, Kolloidforsch., in Vorbereitung.

³ G. ZUNDEL u. A. MURR, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), im Druck.

⁴ G. ZUNDEL, The Hydration of Ions, an IR Investigation of Polyelectrolyt Membranes, Academic Press, New York, im Druck.



Das HDO-Molekül hat keine antisymmetrische und symmetrische, sondern nur *eine* OH-Valenzschwingung. Daraus folgt, daß es sich bei dieser Bande bei 3615 cm^{-1} nicht um die antisymmetrische Valenzschwingung der Wassermoleküle handelt. Diese Bande ist, bezogen auf die Valenzschwingungen des freien Wassermoleküls, nur relativ wenig nach kleinen Wellenzahlen verschoben. Sie ist daher der OH-Valenzschwingung freier OH-Gruppen von Hydratwassermolekülen zuzuschreiben und gibt uns somit Auskunft über die freien OH-Gruppen in den Hydratstrukturen.

Die Anwesenheit freier OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Art des Kations: Vergleichen wir dazu die Verhältnisse bei den Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure: Abb. 3 zeigt den Gang der Intensität dieser Schulter bei den Polystyrol-Sulfon-Säure-Salzen der Sc-Gruppe. Wir entnehmen dieser Abbildung:

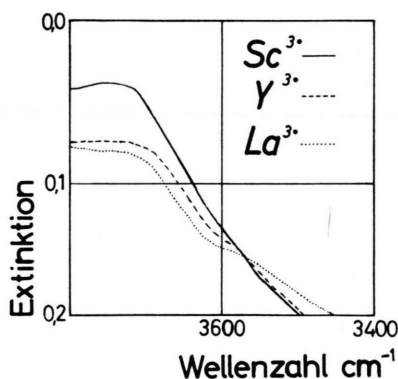


Abb. 3. Ausschnitt aus IR-Spektren von H_2O -hydratisierten Polystyrol-Sulfon-Säure-Salzen mit Kationen der Sc-Gruppe.

2. Befund: Je kleiner der Kationradius, d. h. je stärker bei den vorliegenden Salzen das Kationfeld die Hydratwassermoleküle polarisiert, um so schwächer ist die Intensität dieser Schulter.

In einer anderen Arbeit³ haben wir die Abhängigkeit der Wasserstoff-Brücken-Donator-Eigenschaft der OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle vom anwesenden Kation untersucht und Beispiele von derartigen Spektren gezeigt. Weitere Spektren findet man in⁵.

Diesen Spektren haben wir entnommen, bei welchen Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure bei kleinem Hydratationsgrad diese Bande bei 3615 cm^{-1} auftritt; dies ist in Tab. 1, Spalte 2 angegeben. In³

und⁴ haben wir gesehen, daß die Wasserstoff-Brücken-Donator-Eigenschaft der OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle um so größer ist, je stärker das elektrostatische Feld des Kations am Wassermolekül und je größer der kovalente Bindungsanteil bei der Kation-Wasser-Wechselwirkung ist. Die in der dritten Spalte der Tab. 1 angegebenen Werte E_{KH} sind ein relatives Maß für die Stärke des Kationfeldes an den H-Kernen der Hydratwassermoleküle in der OH-Bindungsrichtung (näheres hierzu s.³). Je größer diese E_{KH} -Werte sind, um so größer ist die Wasserstoff-Brücken-Donator-Eigenschaft der OH-Gruppen. Somit entnehmen wir der Tab. 1 das weit allgemeinere Ergebnis:

Ion	Ist Bande bei 3615 cm^{-1} als Schulter zu beobachten?	E_{KH} in [elektrostat. L. E. cm^{-2}] $\cdot 10^6$
1	2	3
Li ⁺	ja	1,49
Na ⁺	ja	1,08
K ⁺	ja	0,76
Rb ⁺	ja	0,67
Cs ⁺	ja	0,57
Be ²⁺	nein	4,46
Mg ²⁺	ja	3,07
Ca ²⁺	ja	2,11
Sr ²⁺	ja	1,85
Ba ²⁺	ja	1,51
Al ³⁺	nein	5,53
Ga ³⁺	nein	4,78
In ³⁺	nein	3,83
Tl ³⁺	(nein) *	3,32
Sc ³⁺	nein	3,83
Y ³⁺	ja	3,40
La ³⁺	ja	2,73
Ce ³⁺	ja	2,93
Gd ³⁺	ja	3,34
Zr ⁴⁺	nein	5,29
Hf ⁴⁺	nein	5,33
Mn ²⁺	ja	2,59
Co ²⁺	nein	2,87
Ni ²⁺	nein	2,94
Cu ²⁺	nein	2,87
Zn ²⁺	nein	2,80
Fe ³⁺	nein	4,71

Tab. 1. Die Bande bei 3615 cm^{-1} bei den Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure im Fall kleinen Hydratationsgrades. * In der Folie liegt neben Tl^{3+} auch $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$ vor (s. hierzu⁴).

3. Befund: Die Schulter, die von der Bande bei 3615 cm^{-1} herrührt, ist nicht bei allen Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure zu beobachten. Man beobachtet sie nur bei den Salzen, deren Kationen die Wasserstoff-Brücken-Donator-Affinität der OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle nicht sehr wesentlich vergrößern.

⁵ G. ZUNDEL u. A. MURR, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), im Druck.

Somit **folgt**: Die Anzahl freier OH-Gruppen von Hydratwassermolekülen im Netzwerk der Hydratstrukturen ist um so größer, je weniger die Wasserstoff-Brücken-Donator-Affinität der OH-Gruppen durch die Kationen erhöht ist. Dies ist verständlich, denn je kleiner die Wasserstoff-Brücken-Donator-Eigenschaft ist, um so weniger kräftig sind die OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle bei kleinem Hydratationsgrad an die benachbarten Anionen über Wasserstoff-Brücken gebunden.

Betrachten wir nun die Intensität der Bande bei 3615 cm^{-1} bei Anwesenheit, verschiedener Anionen, nämlich $-(\text{SO}_3)^-$, $-(\text{SeO}_3)^-$, $-(\text{SeO}_2)^-$ und $-(\text{HPO}_2)^-$. Spektren der Na-Salze dieser Anionen zeigt Abb. 4. Wir entnehmen dieser Abbildung:

4. Befund: Die Intensität der Bande bei 3615 cm^{-1} ist beim Na-Salz der Polystyrol-Phosphin-Säure kräftiger als bei demjenigen der Polystyrol-Sulfon-Säure.

Es **folgt**: Die Anzahl freier, d. h. nicht wasserstoffbrückengebundener OH-Gruppen von Hydratwassermolekülen ist beim Na-Salz der Polystyrol-Phosphin-Säure größer als bei demjenigen der Polystyrol-Sulfon-Säure. Das Netzwerk der Hydratstrukturen ist damit bei ersterem wesentlich stärker zerrissen.

In der Reihe dieser Anionen nimmt vom $-(\text{SO}_3)^-$ zum $-(\text{HPO}_2)^-$ die Wasserstoff-Brücken-Akzeptor-Eigenschaft der O-Atome der Anionen zu^{6a}. Die gebildeten Wasserstoff-Brücken, über welche die Wassermoleküle an die Anionen gebunden sind, werden kräftiger. Dennoch ist die Anzahl freier OH-Gruppen im Fall des Na-Salzes der Polystyrol-Phosphin-Säure größer als bei demjenigen der Polystyrol-Sulfon-Säure.

Beim $-(\text{SO}_3)^-$ -Ion stehen *drei*^{6b}, beim $-(\text{HPO}_2)^-$ -Ion jedoch nur *zwei*^{6b} O-Atome pro Anion als Wasserstoff-Brücken-Akzeptoren zur Verfügung; somit hängt bei kleinem Hydratationsgrad die Anzahl freier OH-Gruppen von Hydratwassermolekülen insbesondere auch von der *Anzahl* der O-Atome ab, die als Akzeptoren an den Anionen zur Verfügung

stehen. Sie ist um so größer, je weniger Akzeptoren zur Verfügung stehen.

Bei der Betrachtung der Wirkung der Anionen auf das Netzwerk der Hydratstrukturen muß man somit folgendes unterscheiden:

a) Die Wasserstoff-Brücken-Akzeptor-Affinität der einzelnen O-Atome,

b) die Wasserstoff-Brücken-Akzeptor-Affinität der Anionen als Ganzes. Je größer diese ist, um so weniger stark ist das Netzwerk der Hydratstrukturen zerrissen. Erstens ist sie um so größer, je größer die Wasserstoff-Brücken-Akzeptor-Affinität der einzelnen O-Atome ist, zweitens, je größer die Anzahl der O-Atome am Anion ist und drittens, wird sie vermutlich auch von der Anwesenheit hydrophober Gruppen am Anion beeinflusst.

Die Hydratstrukturen bauen sich durch die thermische Bewegung der Hydratwassermoleküle außerordentlich häufig um, wie von zahlreichen Autoren diskutiert und mit Hilfe von Relaxationsverfahren gemessen wurde⁷⁻⁹.

Die Geschwindigkeitskonstante der Umordnung der Hydratwassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre gibt EIGEN^{7,8} (s.⁷ Abb. 8) für ver-

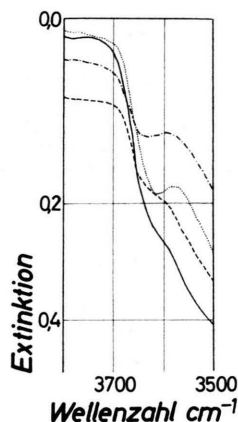


Abb. 4. Ausschnitt aus IR-Spektren von hydratisierten Na-Salzen der

—— Polystyrol-Sulfon-Säure,
 ---- Polystyrol-Selenon-Säure,
 - · - · Polystyrol-Selenin-Säure,
 · · · · Polystyrol-Phosphin-Säure.

^{6a} G. ZUNDEL, Zh. Strukt. Khim. (russ.) **6**, 384 [1965].

^{6b} Hierbei ist durch die Anwesenheit des Na⁺-Ions jeweils ein O-Atom, beim Na-Salz der Polystyrol-Thiophosphon-Säure sind sogar zwei O-Atome durch die Anwesenheit der Na⁺-Ionen als Wasserstoff-Brücken-Akzeptoren mehr oder weniger weitgehend blockiert.

⁷ M. EIGEN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 753 [1963].

⁸ M. EIGEN, Pure Appl. Chem. **6**, 97 [1963].

⁹ H. S. FRANK u. WEN-YANG WEN, Discussions Faraday Soc. **24**, 133 [1957]. — O. J. SAMOILOW, Die Struktur von wäßrigen Elektrolytlösungen, B. G. Teubner, Leipzig 1961. — T. W. SWIFT u. R. E. CONNICK, J. Chem. Phys. **37**, 307 [1962]. — H. G. HERTZ u. M. D. ZEIDLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 774 [1963]. — H. G. HERTZ u. M. D. ZEIDLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 821 [1964].

schiedene Metall-Ionen an. Wir erkennen einen Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und dem Auftreten unserer Schulter bei 3615 cm^{-1} : Bei Kationen, bei denen die Geschwindigkeitskonstante groß ist, findet man die Schulter bei 3615 cm^{-1} , die uns die Anwesenheit freier OH-Gruppen anzeigt. Hiermit sind unter diesem Gesichtspunkt die freien OH-Gruppen diejenigen OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle, die bei den thermischen Umordnungsvorgängen *vorübergehend* frei sind.

Bei diesem Vergleich finden wir lediglich eine Ausnahme, nämlich bei Cu^{2+} . In diesem Fall beobachten wir bei kleinem Hydratationsgrad keine freien OH-Grup-

pen, obwohl die in ⁷ angegebene Geschwindigkeitskonstante ziemlich groß ist. Dies können wir auf Grund unserer Ergebnisse in ⁵ verstehen. Dort haben wir gesehen, daß das Cu^{2+} vier Wassermoleküle in quadratischer Anordnung kräftig bindet. Es ist bekannt, daß das Cu^{2+} bei großem Hydratationsgrad zwei weitere Wassermoleküle an die Flächen des Quadrats anlagert, jedoch ist die Bindung dieser Wassermoleküle weit schwächer. Offenbar handelt es sich bei der in ⁷ angegebenen Geschwindigkeitskonstante der Umordnung um diejenige der Umordnung dieser zwei schwächer gebundenen Wassermoleküle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel, welche für die Durchführung dieser Arbeit notwendig waren.

Das kinetische Verhalten von Benzylradikalen und die Oszillatorenstärke ihres Emissionsspektrums in einer Niederdruckentladung

M. KEMPFLER UND M. STOCKBURGER

Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen

(Z. Naturforschg. **21 a**, 1394—1399 [1966]; eingegangen am 1. Dezember 1965)

Benzyl radicals are formed from toluene in a low pressure discharge. The discharge is operated with rectangular pulses (pulse width 5—200 μsec , repetition rate 200 cps, amplitude 50—700 mA). The disappearance of the radicals is measured by means of their absorption band at 3053 Å . Under the conditions of the discharge the „lifetime“ of the radicals is about 10^{-3} sec . The results show, that they disappear due to recombination in the gasphase via two-body-collisions. The recombination coefficient decreases with increasing temperature. — The corrected lifetime of the emission of the benzyl radicals (elimination of concentration quenching) is 10^{-4} sec at 25°C . The oscillator strength, which is calculated from this value, is compared with theoretical calculations. The measured lifetime of the emission of several radicals, whose chemical constitution is not yet known, lies between 10^{-5} and 10^{-4} sec .

Die Niederdruckentladung als Lichtquelle für die Emissionsspektroskopie von vielatomigen Molekülen und Radikalen wurde von SCHÜLER¹ und Mitarbeitern eingeführt. Bei organischen Molekülen mit einem Benzylrest tritt zwischen 4400 und 5000 Å ein gemeinsames Emissionsspektrum („V-Spektrum“, s. Abb. 1) auf, das SCHÜLER und MICHEL² dem Benzylradikal zuordneten. Schon vorher hatten PORTER³ und NORMAN das kurzwellige Absorptionsspektrum dieses Radikals, dessen stärkste Bande in der Gasphase bei 3053 Å ⁴ liegt, mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse nachgewiesen. Erst in einer neueren Arbeit gelang PORTER und WARD⁵ auch der Nachweis der sehr schwachen langwelligen Absorp-

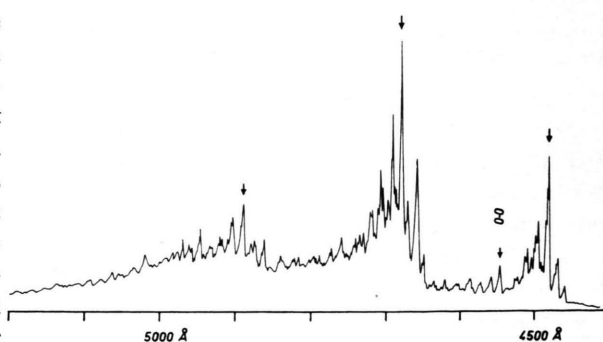


Abb. 1. Emissionsspektrum des Benzylradikals (SCHÜLERsches „V-Spektrum“). Die Maxima der drei Bandengruppen liegen bei 4477, 4674 und 4887 Å . Die 0—0-Bande ist entsprechend der Zuordnung von GRAJCAR und LEACH¹⁷ eingezeichnet.

¹ H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochim. Acta **6**, 288 [1954].

² H. SCHÜLER u. A. MICHEL, Z. Naturforschg. **10 a**, 459 [1955].

³ G. PORTER u. J. NORMAN, Nature, London **174**, 508 [1954].

⁴ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1469 [1955].

⁵ G. PORTER u. B. WARD, J. Chim. Phys. **61**, 1517 [1964].