

H₂¹⁷O을 포함하는 수용액에서 양성자 교환속도에 미치는 전해질의 영향

辛永國¹ · H. G. Hertz^{*}

충북대학교 자연과학대학 화학과

^{*}서독 칼스루헤대학교 물리 및 전기화학연구소

(1988. 8. 7 접수)

Der Einfluß von Elektrolyten auf den Protonenaustausch in H₂¹⁷O-haltigen wäßrigen Lösungen

Young-Kook Shin¹ und H. G. Hertz^{*}

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

^{*}Institute für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe, West - Germany

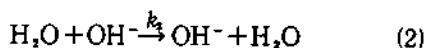
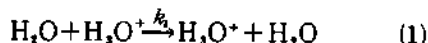
(Received August 7, 1988)

요 약. 염화알칼리토금속과 염화사알킬암모늄의 H₂¹⁷O을 포함하는 수용액에서 양성자 nmr 스펙트럼을 pH를 변화시키면서 25°C에서 측정하였다. 스펙트럼의 반 높이 선나비로부터 양성자 교환속도를 계산하였다. 이렇게 관찰한 수용액에서의 양성자 교환속도는 pH에 따라 변하였으며 특히 양성자 교환속도가 최소를 나타내는 현상은 pH에 의존적이었다. 후자의 현상을 염화알칼리토금속의 경우에는 용매구조 촉진 효과에 의하여 사알킬암모늄 이온의 경우에는 소수성 수화에 의한 것이라고 각각 설명할 수 있었다.

ABSTRACT. Es wurden die Protonenspektren wäßriger H₂¹⁷O-haltige Erdalkalimetall- und Tetraalkylammoniumchlorid-Lösungen bei 25 °C und verschiedenen pH-Werten mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz-spektroskopie aufgenommen. Aus der Halbwertsbreite der Signale wurde die Austauschrate des Protons im Wassermolekül berechnet. Die Austauschrate, die in diesen Lösungen beobachtet werden konnte, ist pH-abhängig. Bemerkenswert ist die minimale Austauschrate pH-abhängig. Dieses letztere Phänomen wird durch den Strukturbildungseffekt der Erdalkalimetallchloride und die hydrophobe Hydratation an Tetraalkylammoniumionen erklärt.

EINLEITUNG

Es ist bekannt, daß die anomale Leitfähigkeit von hydronium bzw. Hydroxylionenhaltigen wäßrigen Lösungen auf der Basis eines Protonenaustausches zwischen diesen Ionen und neutralen Wassermolekülen erklärt werden kann.¹ Formal kann dieser Austausch durch folgende Gleichungen dargestellt werden.



Hier bedeuten k_1 und k_2 die Reaktionsgeschwin-

digkeitskonstanten für die beiden Reaktionen (1) und (2). Die Austauschraten für die beiden Reaktionen sind durch die Beziehungen (3) und (4) gegeben,

$$1/\tau_1 = 1/[\text{H}_2\text{O}] \cdot d[\text{H}_2\text{O}]/dt = k_1[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

$$1/\tau_2 = 1/[\text{H}_2\text{O}] \cdot d[\text{H}_2\text{O}]/dt = k_2[\text{OH}^-] \\ = k_2 \cdot K_w/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

wobei K_w die Dissoziationskonstante des reines Wasser ist. Hier sind τ_1 und τ_2 die mittleren Lebensdauern eines Wassermoleküls in saurer bzw. alkalischer Lösung.

Im Jahre 1961 untersuchte Meiboom² mit der

kernmagnetischen Protonenresonanz die Übertragung des Protons in reinem Wasser. Er konnte feststellen, daß die transversale Relaxationsrate ($1/T_2$) der Protonenresonanz pH-abhängig ist. Dieser Effekt wurde damit erklärt, daß die Spin-Spin-Wechselwirkung des Protons mit ^{17}O zu dieser pH-Abhängigkeit führt. In den letzten Jahren konnte mit Hilfe der ^{17}O -Resonanz gezeigt werden, daß die Anwesenheit gelöster Salze in Wasser die Verweilzeiten der Protonen in den Wassermolekülen verändert. Dieser Effekt weist auf die Störung der Wasserstoffbrückenbindungen hin.³ Es wurde weiter gezeigt, daß die Relaxationsrate der ^{17}O -Kernresonanz in wäßrigen Lösungen mit wachsender Konzentration an strukturbildenden Salzen zunimmt und bei strukturbrechenden Salzen abnimmt.⁴

Die vorliegende Arbeit sollte ein Beitrag zur Untersuchung der Abhängigkeit der Protonenverweilzeit in Wassermolekülen von der Anwesenheit von Elektrolyten mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie sein. Bei diesen Untersuchungen sollte die Frage geklärt werden, wie der Protonenaustausch durch sogenannte strukturbildende Salze, wie z.B. MgCl_2 , beeinflusst wird. Ebenso sollte die Auswirkung von hydrophobhydratisierten Teilchen, wie z.B. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ und $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, auf die Lebensdauer des Protons im Wassermolekül untersucht werden.

GRUNDLAGEN

Die Berechnung der kernmagnetischen Resonanz-Linienbreite konnte an Hand der Gleichung für den Protonenaustausch in ^{17}O -haltigen wäßrigen Lösungen durchgeführt werden.^{5,6}

Wegen der Spin Spin Wechselwirkung des Protonen- und ^{17}O -Kerns, tritt das Proton in sechs magnetisch verschiedenen Umgebungen auf. Dazu kommt noch das Singulettsignal der Protonen, die an ^{16}O und ^{18}O Kerne gebunden sind, die beide keinen Kernspin haben, so daß für die Austauschuntersuchung sieben magnetisch

unterschiedliche Positionen berücksichtigt werden müssen. Die Signalform einer einzelnen dieser sieben Linien stellt eine Lorentz-Kurve mit der halbweitsbreite ($\nu_{1/2}$) dar, die durch folgende Beziehung gegeben ist, $\nu_{1/2} = 1/\pi \cdot T_2$ wobei $1/T_2$ die transversale Relaxationsrate ohne Austauschvorgang ist.

Schneller Austausch der wechselwirkenden Kerne verhindert das Erscheinen des Multipletts, so daß nur jeweils eine einzige Linie gefunden werden kann, deren Breite aber von der Austauschgeschwindigkeit abhängt. In dem Fall, daß Protonen infolge einer schnellen Austauschreaktion ihre Lamorfrequenz zwischen sieben verschiedenen Frequenzen wechseln, müssen die Blochschen Gleichungen zur Berechnung der Linienform des resultierenden KMR-Signals modifiziert werden. Dazu definiert man einen Satz von komplexen x, y -Magnetisierungen G_i ($i = 1 \dots 7$):

$$G_i = Mx_i + iMy_i$$

und erhält bei Beteiligung von sieben Positionen mit den Lamorfrequenzen (ω_{0i}) für den adiabatischen Durchgang folgendes Gleichungssystem,

$$\begin{aligned} (\alpha_1 + \sum_{j=2}^7 1/\tau_{1j}) G_1 - \sum_{j=2}^7 1/\tau_{j1} G_j &= -i\gamma H_1 P_1 M_0 \\ (\alpha_2 + \sum_{j=1}^7 1/\tau_{2j}) G_2 - \sum_{j=1}^7 1/\tau_{j2} G_j &= -i\gamma H_1 P_2 M_0 \\ (\alpha_3 + \sum_{j=1}^7 1/\tau_{3j}) G_3 - \sum_{j=1}^7 1/\tau_{j3} G_j &= -i\gamma H_1 P_3 M_0 \\ (\alpha_4 + \sum_{j=1}^7 1/\tau_{4j}) G_4 - \sum_{j=1}^7 1/\tau_{j4} G_j &= -i\gamma H_1 P_4 M_0 \\ (\alpha_5 + \sum_{j=1}^7 1/\tau_{5j}) G_5 - \sum_{j=1}^7 1/\tau_{j5} G_j &= -i\gamma H_1 P_5 M_0 \\ (\alpha_6 + \sum_{j=1}^7 1/\tau_{6j}) G_6 - \sum_{j=1}^7 1/\tau_{j6} G_j &= -i\gamma H_1 P_6 M_0 \\ (\alpha_7 + \sum_{j=1}^7 1/\tau_{7j}) G_7 - \sum_{j=1}^7 1/\tau_{j7} G_j &= -i\gamma H_1 P_7 M_0 \end{aligned}$$

wobei $\alpha_i = 1/T_{2i} + (\omega - \omega_{0i})$, $1/\tau$ die Protonenaustauschrate, M_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung in der Richtung des statischen Magnetfeldes H_1 ,

P_i die Molenbrüche und γ das gyromagnetische Verhältnis bedeuten. Dieses lineare Gleichungssystem lautet in Matrixschreibweise

$$\hat{A}\hat{G} = -i\hat{C}\hat{P}$$

wobei \hat{A} eine quadratische Matrix, \hat{G} ein Spaltenvektor, $C(=H\mu M_0)$ eine Konstante und \hat{P} ebenfalls ein Spaltenvektor sind. Multipliziert man von links mit der inversen Matrix \hat{A}^{-1} , so folgt

$$\hat{G} = -i\hat{C}\hat{A}^{-1}\hat{p}$$

Multipliziert man von links mit dem Zeilenvektor l , erhält man die folgende Gleichung.

$$\hat{G}_r = \hat{l}G = i\hat{C}lA^{-1}\hat{p}$$

Der Imaginärteil dieser Gleichung liefert das Absorptionssignal. Durch Lösung dieses Gleichungssystems konnte das Absorptionssignal in Abhängigkeit der Spinaustauschrate berechnet werden. Die Halbwertsbreiten der berechneten Kurven wurden gegen die Austauschrate aufgetragen (Abb. 1), so daß aus der gemessenen Halbwertsbreite durch Vergleich mit den berechneten auf graphischem Weg die Protonenaustauschrate der untersuchten Lösungen gefunden werden konnten.

Die Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der Austauschrate von der Halbwertsbreite für verschiedene ¹⁷O Gehalte bei konstanter Spin Spin Kopplungskonstant $J_{17O-H} = 83$ Hz. Es fällt auf, daß an einer gegebenen Halbwertsbreite zwei Austauschrate gehören, und daß die Halbwertsbreite ein Maximum bei einer Austauschrate von etwa 1000 pro Sekunde (s⁻¹) hat.

EXPERIMENT

Messung der Protonenresonanz. Mit einem Varian A-60 Spektrometer (60 MHz) wurden die Protonenresonanzlinien aufgenommen. Die pH-Werte der wäßrigen Lösungen wurden mittels einer Mikro-pH-Einstabmeßkette nach der Spektrenaufnahme gemessen. Die Temperatur während des Experiments wurde durch Thermostatisierung des Raumes auf einem Wert von 25±1°C gehalten.

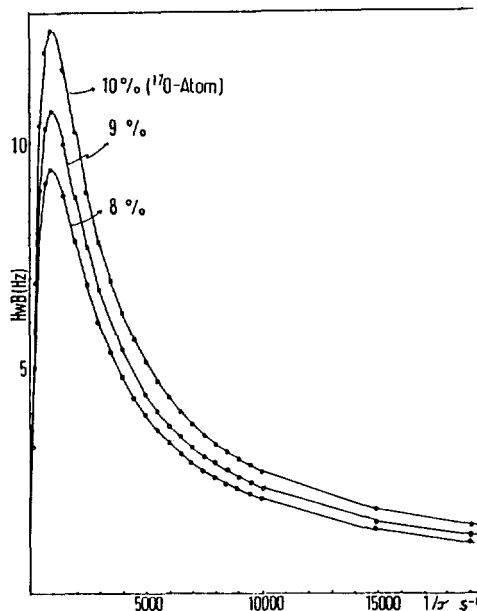


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Austauschrate von der Halbwertsbreite für verschiedene ¹⁷O-Gehalte bei konstanter Spin-Spin-Kopplungskonstante $J_{17O-H} = 83$ Hz.

Probenherstellung. Das ¹⁷O-angereicherte Wasser wurde von der Firma Ventron bezogen und hatte folgende Anreicherung an ¹⁷O:

$$H_2^{17}O: 10.4\% (0-17 \text{ Atom } \%)$$

Zur Herstellung der Lösungen wurden folgende Salze verwendet.

- MgCl₂ (Suprapur, Merck)
- CaCl₂ (Suprapur, Merck)
- SrCl₂ (Reinst, Merck)
- BaCl₂ (Suprapur, Merck)
- BaCl₂ (Suprapur, Merck)
- (CH₃)₄NCl(purum, Fluka, Schweiz)
- (C₂H₅)₄NCl(Purum, Fluka, Schweiz)
- (C₄H₉)₄NCl(Purum, Fluka, Schweiz)

Vor Herstellung der Lösungen wurden die Salze in Vakuumtrockenschrank mindestens vier Stunden getrocknet. Nach jeder Messung wurde das Wasser durch Destillation der Salzlösungen zurückgewonnen und um die Reinheit zu erhöhen ein zweites Mal destilliert. Für die anschließende Messung wurde der ¹⁷O-Gehalt des Wassers massenspektrometrisch bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONS

Protonenaustausch des reines Wassers. Zuerst soll der Einfluß der Protonenaustauschrate auf die Form des Protonenresonanzsignals bei reinem Wasser ausgewertet werden. In Abbildung 2a ist das Diagramm der pH Abhängigkeit der Halbwertsbreite des reinen Wassers gegeben. Ein Minimum der halbwertsbreiten zwischen zwei Maxima in Abb. 2a zeigt, daß falls die Austauschrate kleiner als 1000 s^{-1} wird, verschmälert sich die Linienbreite wieder, wie aus der Abb. 1 gesehen ist.

Falls man die effektive Sprungrate von Protonen mit Hilfe der Protonenresonanz bestimmt, führen ein Drittel der Protonenresonanz bestimmt, führen ein Drittel der Protonenübertragungen (1) und die Hälfte des Austausches nach der Reaktion (2) zu einer Änderung am Protonenmultiplikt. Die Protonenaustauschrate setzt sich daher folgendermaßen zusammen.

$$1/\tau = 1/3 \cdot k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1/2 \cdot k_2 K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

Da k_1 und k_2 etwa die gleiche Größenordnung haben, vereinfacht sich die Beziehung (5) im sauren Bereich zu Gleichung (6).

$$\log (1/\tau)_s = \log \frac{1}{3} k_1 - \text{pH} \quad (6)$$

Tragt man $\log 1/\tau$ gegen de pH-Wert der Lösung auf, erhält man eine Gerade, deren Steigung -1 ist. Analog ergibt sich im alkalischen Bereich die Beziehung (5) zu-Beziehung (7).

$$\log (1/\tau)_a = \log \frac{1}{2} k_2 K_w + \text{pH} \quad (7)$$

Diesmal führt eine logarithmischen Auftragung zur einer Geraden mit der Steigung +1.

Aus Abb. 2b ergeben sich für die Geschwindigkeitskonstanten die Werte, welche mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten von anderer Autoren gut übereinstimmen.^{2,3,7,8}

Protonenaustausch in Elektrolytlösungen. Von Hertz and Klute ist mit Hilfe der kernmagnetischen ^{17}O -Resonanzmessungen erstmals gezeigt worden, daß in einigen knozentrierten Lösungen

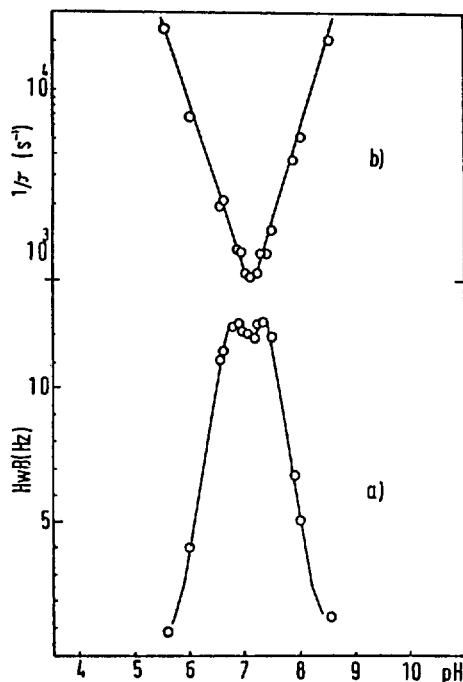


Abb. 2. (a) Die Halbwertsbreiten des reines Wassers bei verschiedenen pH; (b) Die Austauschraten des reines Wassers bei verschiedenen pH.

Tabelle 1. Vergleichung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 and k_2

$k_1 \cdot 10^{-9}$ (mol/l) ⁻¹ s ⁻¹	$k_2 \cdot 10^{-9}$ (mol/l) ⁻¹ s ⁻¹	$J_{17\text{O-H}}$
10.6	3.8	92 Meiboom ²
8.2	4.6	82 Hecht ⁷
7.9	4.5	Tewari ⁸
6.4	4.5	83 Hertz ³
10.1	4.6	83 Diese Arbeit

strukturbrechender Salze der Protonenaustausch des Wassermoleküls langsamer erfolgt als in reinem Wasser.⁹ Wie schon bekannt, ist de Faktor der Verlangsamung α . 10.

In Abb. 3 ist ein von uns gemessenes Beispiel gegeben. Man sieht, daß in LiCl-Lösungen die Protonenaustauschrate gegenüber reinem Wasser verlangsamt ist. Zwar wird LiCl in der Regel als ein Strukturbildner angesehen, doch die Unterscheiden hängt von der Methode ab. So weist sich LiCl bei ^1H chemischen Verschiebungsmessungen als Strukturbrecher aus.¹⁴

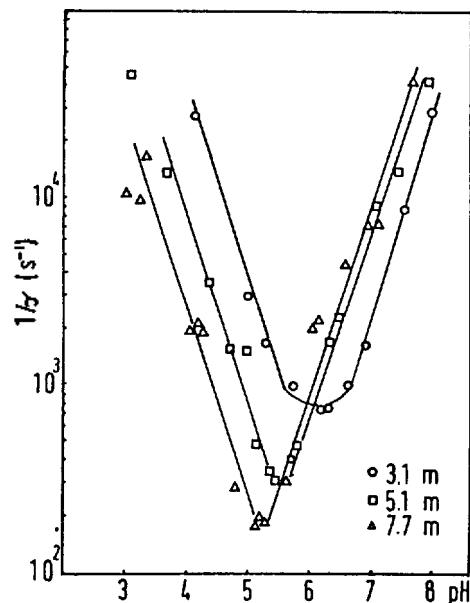


Abb. 3. Die pH Abhängigkeit der Protonenaustauschrate in LiCl-Lösungen.

Es ist bekannt, daß Ionen wie z.B. Ca²⁺, Mg²⁺ und Zn²⁺ relative stärker hydratisiert sind als die Alkalimetallkationen, wie z.B. K⁺ und N⁺.¹⁰ Die Abb. 4 zeigt die pH-Abhängigkeit der Protonenaustauschrate in Erdalkalimetallsalzlösungen. Die minimalen Austauschrate für diese Lösungen sind größer als die minimale Austauschrate des reinen Wassers mit etwa 725 s.⁻¹ Im Gegensatz zu strukturbrechenden Salzen, beschleunigen diese strukturbildenden Salze den Austausch des Protons in wässrigen Lösungen. Wie schon erwähnt wurde, sind die Erdalkalimetallionen relative stark hydratisiert und diese Ionen stabilisieren den Wassermolekülverband um sich herum. Durch derart stabilisierte Wasserverbindungen erfolgt aber auch eine Polarisation der Wassermoleküle. Hierdurch wird der Austausch von Protonen beschleunigt.

In Abb. 4 fällt die sehr merkwürdige Reihenfolge der Austauschbeschleunigung auf. Es sei vom BaCl₂ ausgegangen, dann erkennt man, daß SrCl₂ eine Verlangsamung bewirkt, die Protonenaustauschrate entspricht fast der des reinen Wassers. In der CaCl₂-Lösung aber wird die

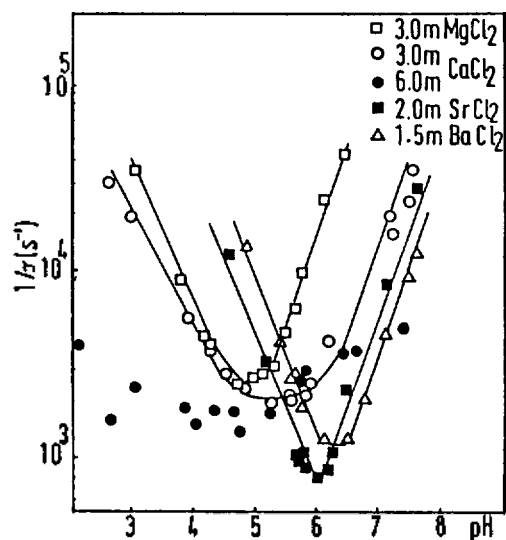


Abb. 4. Die pH Abhängigkeit der Protonenaustauschrate in verschiedenen Erdalkalimetallsalzlösungen.

Austauschrate wieder größer, um dann bei Anwesenheit von MgCl₂ noch größer zu sein. Es ist bemerkenswert, daß bei den NMR-chemischen Verschiebungen von ¹⁷O und Ionenkernen in den entsprechenden Lösungen ein ähnlicher Umkehreffekt in der Richtung des Einflusses beobachtet wurde. Die sehr breite 1/τ-pH-Abhängigkeit, die für die konzentrierte CaCl₂ Lösung (6.0m) gefunden wurde (siehe Abb. 4), bleibt noch ungeklärt.

Die Eigenschaft der hydrophoben Hydratation ist im Hinblick auf ihre Beziehung zur Wasserstoffbrückenbindung viele Jahre kontrovers diskutiert worden.^{11,12} Es steht jedoch fest, daß z.B. Tetraalkylammoniumchloridsalzlösungen zu einer auffallenden Verlangsamung der molekularen Bewegung führen.¹³ Die Abb. 5 und 6 zeigen die pH-Abhängigkeit der Protonenaustauschrate für die Tetraalkylammoniumchloride-Lösungen. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Protonenaustausch in diesen Lösungen langsamer stattfindet als im reinen Wasser. Im Jahre 1959 untersuchten Hertz und Spalthoff die chemische Verschiebung des Protonensignals des Wassers in denselben Lösungen¹⁴ und fanden eine positive Verschiebung des Wasserstoffprotonensignals relative

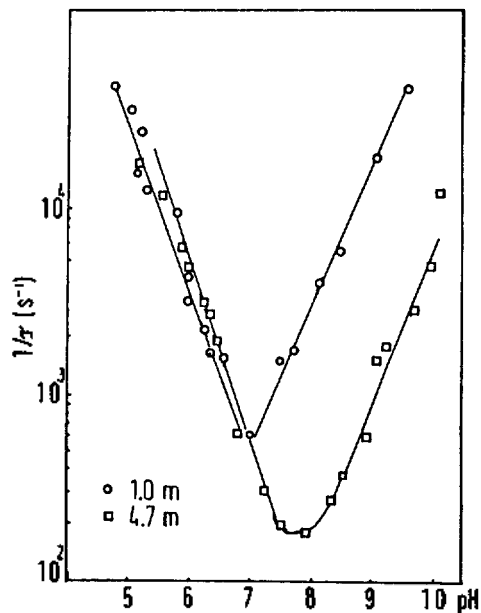


Abb. 5. Die pH Abhängigkeit der Protonenaustauschrate in $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ -Lösungen.

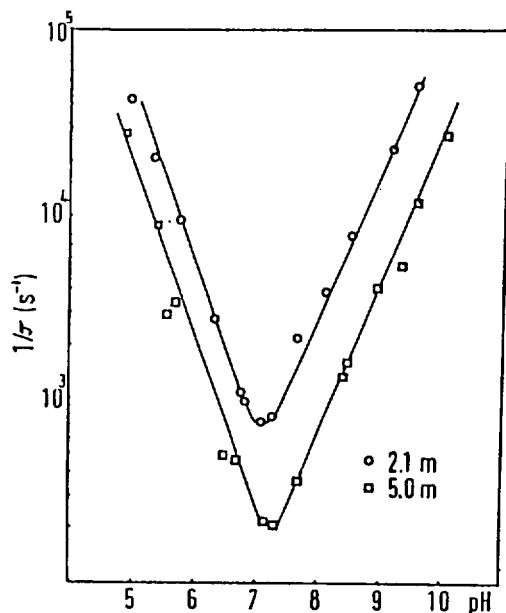


Abb. 6. Die pH-Abhängigkeit der Protonenaustauschrate in $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ -Lösungen.

zum reinen Wasser. Hertz und Spalthoff interpretierten diese Ergebnisse derart, daß hydrophobe Hydratation zu einer Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen führt, wie immer auch der Vorgang der Strukturänderung beschaffen sein

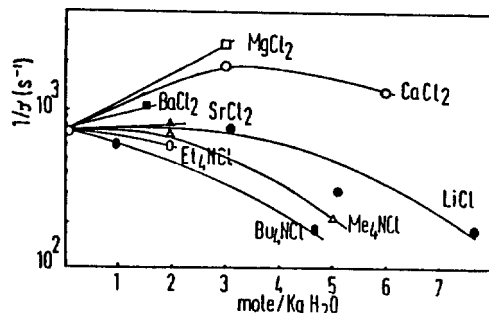


Abb. 7. Die minimalen Protonenaustauschraten in verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration.

möge. Sicher ist die Existenz von starren langlebigen Hydrathüllen unwahrscheinlich, und somit können wir feststellen daß obige Deutung mit den Ergebnissen unserer Arbeit für die Verlangsamung des Protonenaustauschs in gutem Einklang¹³ sind.

In Abb. 7 sind die minimalen Protonenaustauschraten in verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration aufgetragen. Woraus folgende Schlußfolgerungen gezogen werden können: (1) Die strukturbildenden Salze beschleunigen den Protonenaustausch. (2) Die Tetraalkylammoniumchloridsalze verlangsamen den Protonenaustausch. (3) Die Klassifizierung des LiCl ist nicht ganz eindeutig, es verlangsamt jedoch den protonenaustausch.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. G. Hertz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 613 (1980).
2. S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **34**, 375 (1961).
3. H. G. Hertz, H. Versmold, and Yoon, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.*, **87**, 577 (1983).
4. F. Fister und H. G. Hertz, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.*, **71**, 1032 (1967).
5. H. Günter, "NMR-Spectroscopy," Georg Thieme (Stuttgart), 1973.
6. R. Sack, *Mol. Phys.*, **1**, 163 (1958).
7. S. W. Rabideau und H.G. Hecht, *J. Chem. Phys.*, **47**, 544 (1967).

8. R. E. Glick und K. C. Tewari, *J. Chem. Phys.*, **44**, 546 (1966).
9. H. G. Hertz and R. Klute, *Z. für Phys. Chem.*, **69**, 101 (1970).
10. D. W. McCall und D. D. Douglas, *J. Chem. Phys.*, **69**, 2000 (1965).
11. H. S. Frank und M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
12. H. G. Hertz, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.*, **68**, 907 (1964).
13. H. G. Hertz, B. Lindman, und V. Siepe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 542 (1969).
14. H. G. Hertz and W. Spalthoff, *Z. Elektrochem.*, **63**, 1096 (1959).