

# Das anomale Molvolumen und andere Eigenschaften von schwerem Wasser

Von Doz. Dr. K. WIRTZ, Max Planck-Institut für Physik, Göttingen

## 1. Molvolumina bei normalen Temperaturen

Die Molekeln  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Masse beträchtlich; hinsichtlich ihrer Größe sollten sie sehr ähnlich sein. Infolgedessen erwartet man makroskopisch einen erheblichen Unterschied des spezifischen Gewichts von leichtem und schwerem Wasser. Aber es ist zunächst ungewiß, ob und wie sich ihre Molvolumina unterscheiden. Das Molvolumen ist der Quotient von Molekulargewicht und spezifischem Gewicht bzw. Dichte, und die besten Werte erhält man aus Dichtemessungen.

Das spezifische Gewicht von reinem  $\text{D}_2\text{O}$  ist durch neuere Messungen über einen größeren Temperaturbereich genauer bekannt geworden. Die Grundlage für diese Bestimmungen schufen L. Tronstad und J. Brun<sup>1)</sup>. Sie stellten schweres Wasser her, dessen D-Gehalt wahrscheinlich größer als 99,999% war<sup>2)</sup>. Hiermit bestimmten sie die Dichte zwischen 10° und 20° C, und zwar besonders genau in der Umgebung des Dichtemaximums bei 11,2° C. Allen früheren Messungen der Dichte hatte Wasser geringerer D-Konzentration zugrunde gelegen, und Wasser mit höherem D-Gehalt dürfte seither niemand mehr besessen haben. Diese Messungen wurden vor kurzem bis auf 50° C ausgedehnt<sup>3)</sup>. Das zur Verfügung stehende schwere Wasser enthielt nur 99,5% Deuterium. Für absolute Dichtebestimmungen war es also nicht brauchbar. Es wurde deshalb mittels pyknometrischer Methoden das Verhältnis der Dichte des 99,5%igen  $\text{D}_2\text{O}$  bei höheren Temperaturen zu der bei 20° C bestimmt und mit Hilfe dieser Verhältniszahlen die Werte von Tronstad und Brun auf die höheren Temperaturen umgerechnet. Diese Werte liegen in der Tat höher als alle früher an unreinen Proben bestimmten. Für die folgenden Berechnungen des Molvolumens unter 10° C wurden außerdem ältere Dichtebestimmungen von G. N. Lewis und R. T. MacDonald<sup>4)</sup> so korrigiert, daß sie bei 10° C mit dem Wert von Tronstad und Brun übereinstimmten. Für normales  $\text{H}_2\text{O}$  wurden die Bestimmungen des spezifischen Gewichts von Thiesen<sup>5)</sup> zugrunde gelegt, für unterkühltes Wasser die von J. F. Mohler<sup>6)</sup>.

Zur Bestimmung des Molvolumens wurden folgende Molekulargewichte gewählt:  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02066$ ;  $M_{\text{D}_2\text{O}} = 20,03385$ . Sie sind bezogen auf  $^{16}\text{O} = 16,00000$ . Das Atomgewicht des natürlichen Sauerstoffs ist dann 16,00440 (mittlere Massenzahl<sup>7)</sup>). Diese mittlere Massenzahl ergibt zusammen mit den Atomgewichten von H und D<sup>7)</sup> die obigen Molekulargewichte. Mit ihnen wurden nicht nur die Molvolumina von  $\text{D}_2\text{O}$ , sondern auch die von  $\text{H}_2\text{O}$  neu berechnet. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt, sowie in Bild 1 graphisch wiedergegeben. Die Kreuze sind von P. W. Bridgman<sup>8)</sup> an weniger reinem schwerem Wasser gemessene Werte.

In dieses Bild ist außerdem das Molvolumen von leichtem und schwerem Eis eingetragen. Die ersten Angaben über diese Volumina waren widersprechend; sie gehen alle auf Röntgenaufnahmen von Frl. Megaw<sup>9)</sup> zurück. Danach ist das Molvolumen von schwerem Eis bei 0° C um den Faktor 1,0014 größer als das von leichtem. Megaw bestimmte außerdem aus ihren Messungen den kubischen Ausdehnungs-Koeffizienten zwischen -66° u. 0° zu  $(29 \pm 10) \cdot 10^{-6}$  für leichtes und schweres Eis. Leichtes Eis hat das Molvolumen 19,643 cm<sup>3</sup>/Mol bei 0° C. Auf Grund der Angaben von Megaw erhält man daraus für schweres Eis bei 3,8° den Wert 19,673 cm<sup>3</sup>/Mol. Die Molvolumina der beiden Eissorten bei tieferer Temperatur wurden mit Hilfe des angegebenen Ausdehnungs-

nungskoeffizienten berechnet. Bei -66° findet Megaw innerhalb der Meßfehler gleiches Molvolumen.

T° C	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	T° C	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
-13	18,0766		11,20		18,1144
-12	.0694		12	18,0292	.1145
-10	.0585		14	.0338	.1155
-8	.0477		16	.0392	.1178
-7	.0441		18	.0455	.1210
-6	.0386		20	.0526	.1252
-5	.0350		22	.0604	.1304
-4	.0314		24	.0690	.1366
-3	.0278		25	.0736	.1400
-2	.0260		26	.0782	.1436
-1	.0242		27	.0831	.1474
0	.0230	18,132 <sup>1)</sup>	30	.0990	.1609
1	.0219		35	.1283	.1856
2	.0212	.126 <sup>1)</sup>	40	.1615	.2147
3	.0208		50	.2382	.2862
4	.02066	.120	60	.3278	
5	.0208		70	.4296	
6	.0212	.118	80	.5430	
7	.0219		90	.6676	
8	.0228	.116	100	.8032	
9	.0241		Eis		
10	.0256	.1146	T° C	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
			3,8		19,673
			0	19,643	19,670
			-20	19,632	19,659

Tabelle 1

Molvolumina in cm<sup>3</sup> von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  (p = 760 mm Hg) bei normalen Temperaturen

<sup>1)</sup> Extrapolierte Werte; vgl. Landolt-Börnstein, Ergbd. IIIa, Seite 53.

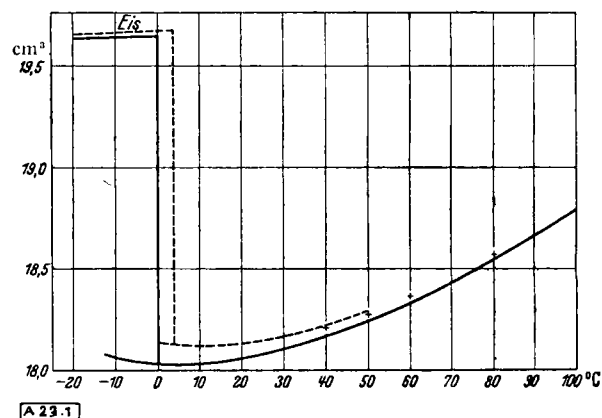


Bild 1

Molvolumen von  $\text{H}_2\text{O}$  — und  $\text{D}_2\text{O}$  --- in Abhängigkeit von der Temperatur. Die senkrechten Kurventeile bezeichnen den Volumensprung beim Schmelzen. Die Fortsetzung der Flüssigkeitskurven über den Schmelzpunkt hinaus nach links entspricht dem unterkühlten Zustand der Flüssigkeit.

## 2. Struktur und Molvolumen

Man sieht also, daß das Molvolumen des schweren Eises und Wassers im ganzen Temperaturbereich größer als das des leichten ist. Nach Messungen von Bridgman<sup>8)</sup> ändert sich hieran nichts bis zu den höchsten Drucken. Nehmen wir an, daß die Werte von Megaw für Eis richtig sind, so folgt außerdem, daß der Unterschied der Molvolumina beim Übergang von Eis nach Wasser sich sehr vergrößert ( $V_{\text{D}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0014$  im Eis;  $V_{\text{D}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,006$  bei 0° C und 1,0036 bei 25° C in Wasser). Wie kann man dieses verstehen? Das Molvolumen ist zwar in der Hauptsache ein Ausdruck für die Molekelgröße; aber da die Molekel ihre Größe beim Phasenübergang nicht ändert, muß man annehmen, daß die räumliche Anordnung der Molekeln, also die Struktur der kondensierten Phasen, für die Änderung der Volumenverhältnisse verantwortlich ist. Nun könnte man zunächst denken, daß im kristallisierten Zustand die Molekeln mit geringen Ausnahmen feste Plätze mit festen Orientierungen einnehmen. Da die Strukturen der beiden Eissorten dieselben sind, könnten deshalb ihre Volumenverhältnisse die Größenverhältnisse der

<sup>1)</sup> Trans. Faraday Soc. 34, 766 [1938].

<sup>2)</sup> Auf diese Konzentration wurde geschlossen unter der Annahme eines elektrolytischen Trennfaktors 6,6. Da unbekannt ist, ob dieser Trennfaktor bei den höchsten Konzentrationen erhalten bleibt, ist der angegebene D-Gehalt nicht sicher. Infolgedessen ist bis heute die Dichte des reinen  $\text{D}_2\text{O}$  nicht mit Sicherheit bekannt.

<sup>3)</sup> K. Wirtz, Naturwiss. 30, 330 [1942].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 3057 [1933].

<sup>5)</sup> Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tab. Bd. I, 74.

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 35, 236 [1912] (zitiert nach Int. Crit. Tab. Bd. III).

<sup>7)</sup> O. Hahn, J. Matlauch, S. Flüge, Physik. Z. 41, 4 [1940].

<sup>8)</sup> J. chem. Physics 3, 597 [1935].

<sup>9)</sup> K. Clausius, diese Ztschr. 56, 241 [1943].

<sup>10)</sup> Nature 134, 900 [1934].

Molekeln  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  widerspiegeln. Was hat man hinsichtlich der Raumbeanspruchung der Einzelmolekeln zu erwarten? Die Elektronenkonfigurationen von H und D sind praktisch identisch und infolgedessen sind es auch die Kräftefunktionen der einzelnen Atome, insbesondere zwischen O und H sowie O und D. Befänden sich also H und D im Minimum der potentiellen Energie in Ruhe, so würden die Kernabstände in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  identisch dieselben sein, und die Molekeln wären „gleich groß“. Im Wirklichkeit führen die Molekeln innere Schwingungen mit endlichen Amplituden aus, auch noch am absoluten Nullpunkt<sup>9)</sup>. Diese Schwingungsamplituden sind für H und D verschieden groß, ebenso wie ihre Schwingungsfrequenzen, und man erwartet, daß beide für  $\text{D}_2\text{O}$  kleiner sind. Wären die Schwingungen harmonisch, so wären dennoch im zeitlichen Mittel die Kernabstände gleich. In Wirklichkeit aber ist das Molekülpotential nicht harmonisch, und man muß deshalb erwarten, daß im zeitlichen Mittel die Kernabstände im  $\text{D}_2\text{O}$  kleiner, wahrscheinlich sehr wenig kleiner als im  $\text{H}_2\text{O}$  sind<sup>9)</sup>. Bestätigungen hierfür findet man in den spektroskopisch bestimmten Trägheitsmomenten zweiatomiger Hydride<sup>11)</sup>. In fast allen Fällen ist der Kernabstand der Deuterium-Verbindung um einige Zehntel Promille kleiner. Am größten ist der Unterschied zwischen OH und OD ( $20,00\%$ ), die den Verhältnissen bei  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  am nächsten kommen dürften. Auf Grund der spektroskopischen Kernabstände hätte man deshalb eher ein kleineres Molvolumen des schweren Eises erwartet. Es bleibt also die Frage, warum dies nicht der Fall ist und besonders, warum es in der Flüssigkeit in noch stärkerem Maße nicht der Fall ist.

Die Ursache kann nur in der Struktur der kondensierten Phasen gesucht werden, die wiederum in hohem Maße von den zwischenmolekularen Kräften der Moleküle abhängt. Der wesentliche Unterschied zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  ist der der Masse und der Trägheitsmomente.  $\text{D}_2\text{O}$  führt langsamere Rotationen bzw. Rotationsschwingungen als  $\text{H}_2\text{O}$  aus, und J. D. Bernal<sup>12)</sup> nimmt an, deshalb die „mittlere Koordinationszahl“ eine andere ist. Der Hauptanteil der Kräfte zwischen Wassermolekeln rührt bekanntlich von den „Wasserstoffbindungen“ (H-Brücken) her, bei denen ein H-Atom zwischen benachbarten O-Atomen liegt. Sie hängen mit dem Dipolcharakter der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel zusammen. Ein O-Atom kann sich auf diese Weise im Idealfalle mit 4 H-Atomen umgeben, seinen beiden eigenen und zwei weiteren, die gleichzeitig anderen Molekeln angehören. (Letztere sind etwas weiter weg). Die zwischenmolekularen Kräfte sind also stark gerichtet. Rotiert die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel, so kann diese Koordinationszahl sich ändern, z. B. größer werden, da an den ihre räumliche Richtung ändernden Wasserstoffbindungen noch andere Nachbarmolekeln Anteil haben können. Mit steigender Anregung der Rotationen, d. h. steigender Temperatur, ist also eine Vergrößerung der Koordinationszahl des Wassers zu erwarten. Andererseits sollte aus demselben Grunde das langsamer rotierende  $\text{D}_2\text{O}$  bei gleicher Temperatur eine kleinere Koordinationszahl haben als  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>13)</sup>.

Um zu verstehen, wie sich dies auf die Struktur des Wassers auswirkt und die merkwürdigen Volumenunterschiede verursacht werden, wollen wir zunächst die von J. D. Bernal und R. H. Fowler<sup>14)</sup> geklärten eigentümlichen Verhältnisse beim Übergang fest-flüssig im normalen Wasser betrachten. Das normale Eis besitzt nach ihren röntgenographischen Untersuchungen eine tridymit-artige Struktur. Tridymit ist eine Modifikation des Quarzes und hat die chemische Bruttoformel  $\text{SiO}_2$ . Bild 2 zeigt Ansichten eines Tridymit-Modells in Richtung der hexagonalen Achse und senkrecht dazu. Der Winkel am Sauerstoff ist  $180^\circ$ . Jedes Si-Atom ist tetraedisch von 4 O-Atomen umgeben. Im Wasser muß man sich vorstellen, daß die H-Atome an die Stelle der O-Atome treten, und die O-Atome an die Stelle der Si-Atome. Wie die Si-Atome den Sauerstoff, ordnen im Wasser die O-Atome den Wasserstoff in Viererkoordination um sich. Die Struktur der anderen Modifikation von  $\text{SiO}_2$ , des Quarzes, ist in Richtung der „Schraubenachse“ (entspricht der hexagonalen Achse) in Bild 3 zusammen mit der von Tridymit projiziert dargestellt.

Auch hier ist im Idealfall die Koordinationszahl 4. Der wesentliche Unterschied ist, daß am O der Winkel diesmal nicht  $180^\circ$ , sondern etwa  $150^\circ$  ist und daß die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder nicht in der Nähe der Zeichenebene bleiben, sondern sich „schraubenförmig“ nach unten verketteten. Für uns ist wesentlich, daß der Quarz rund  $12\%$  dichter ist als Tridymit (Dichte von Quarz: 2,6 von Tridymit: 2,3). Bernal und Fowler folgerten aus diesen Untersuchungen, daß Wasser von Zimmertemperatur in seiner Molekel-

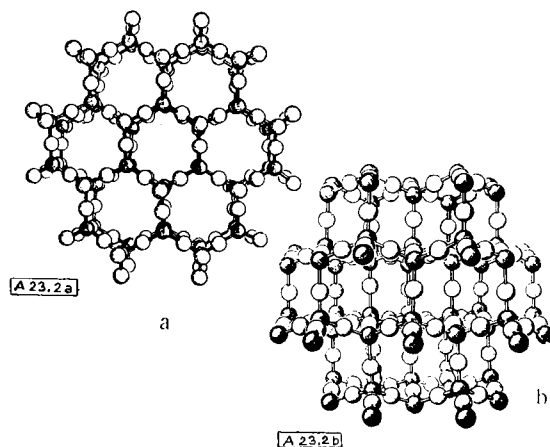


Bild 2

Tridymitstruktur (nach E. Schiebold<sup>15)</sup>)  
a. in Richtung der hexagonalen Achse, b. senkrecht zur hexagonalen Achse (genauer: Cristobalitstruktur, die ähnlich ist).

koordination sich einer dem Quarz ähnlichen Struktur häufig annähert, vermischt mit Bereichen höherer Koordinationszahl, die einer Kugelpackung der Wassermolekeln entsprechen u. womöglich außerdem noch mit Resten der Tridymitstruktur des Eises. Man muß sich also vorstellen, wie wir gleich noch genauer sehen werden, daß im Wasser bei allen Temperaturen nebeneinander alle drei Hauptformen dieser Molekelanordnung vorhanden sind: 1. die Tridymit-eisartige, verhältnismäßig selten, merklich nur unterhalb  $4^\circ\text{C}$ . 2. die Quarz-ähnliche, vorherrschend bei normalen Temperaturen. 3. die Kugelpackung, die schon bei Zimmertemperatur neben der Quarzstruktur vorhanden und bei höheren Temperaturen vorherrschend ist. Während im Tridymit und Quarz die O-Atome gleichen Abstand von den Si-Atomen haben, muß man beim Wasser, wie gesagt, annehmen, daß jedes H-Atom näher an dem einen O-Atom ( $0,96 \text{ \AA}$ ) als an dem anderen ( $\sim 1,8 \text{ \AA}$ ) liegt. Bild 4 zeigt nach Bernal u. Fowler<sup>14)</sup> die ideale Quarzstruktur von Wasser, betrachtet in Richtung der hexagonalen Achse. Die Kreise deuten den Radius der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel an; Radius bedeutet dabei den halben empirischen O-O Abstand. Man sieht, daß die H-Atome näher am zugehörigen Sauerstoff gezeich-

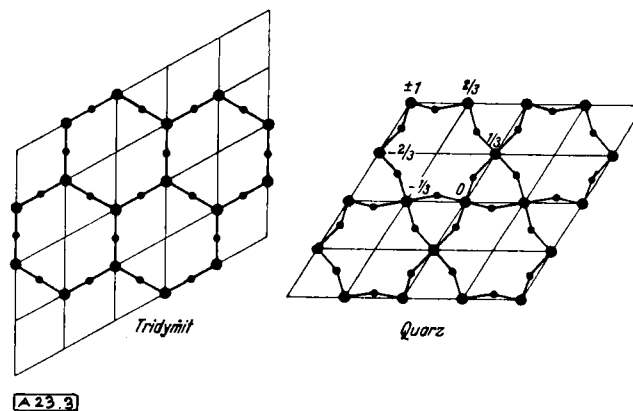


Bild 3

Tridymit  
Projektion senkrecht zur hexagonalen Achse. Die Si-Atome liegen teils etwas über, teils etwas unterhalb der Projektionsebene. (Vgl. Bild 2b)

Quarz  
Projektion senkrecht zur „Schraubenachse“. Die Si-Atome liegen nicht in einer Ebene. Ihre Höhen sind durch Indizes 0,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , 1 angedeutet. Mit einem halben Umlauf um den 6-Ring ist zugleich die nächste Ebene erreicht. Ist dichter als Tridymit. Die Gitternetze sind eingezeichnet, um die Symmetrie hervorzuheben

<sup>11)</sup> G. Herzberg: Molekülspektren und Molekülstruktur. 1939. p. 333 ff.

<sup>12)</sup> Proc. Roy. Soc. A. 144, 24 [1934].

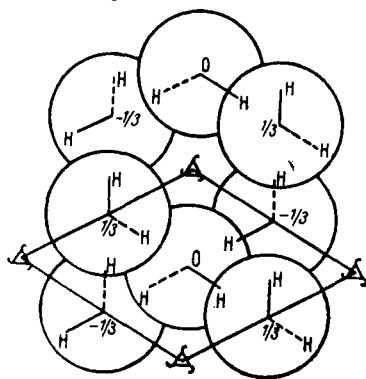
<sup>13)</sup> Diese sowie einige der folgenden Überlegungen sind an dieser Stelle in etwas anderem Zusammenhang bereits von H. Ulich erörtert worden; diese Ztschr. 49, 279 [1936].

<sup>14)</sup> J. chem. Phys. 1, 515 [1933].

<sup>15)</sup> Ergebn. exakt. Naturwiss. Bd. 12 [1933].

net sind, als diesem halben O—O Abstand entspricht. Die Viererkoordination in diesem „Quarz-Wasser“ ist verzerrt, aber dennoch deutlich ausgeprägt.

Dieser Wechsel der Strukturen und ihr Nebeneinander erklärt nun die Merkwürdigkeiten der beiden Wassersorten am Schmelzpunkt und erfährt durch sie umgekehrt eine Bestätigung. Er erklärt sowohl die ungewöhnliche Dichtevergrößerung von rund 10%, die dem genannten Unterschied der Dichte von Tridymit und Quarz entspricht, als auch die Dichtemaxima bei 4° bzw. 11,2° C, die eine Zunahme dieser Tridymitstruktur schon in der Flüssigkeit unterhalb dieser Temperatur anzeigen. Die „Störung“ der Anordnungstendenzen der Wassermolekeln durch



**A 23.4** Bild 4

Ideale Quarzstruktur des Wassers nach Bernal und Fowler<sup>14)</sup>. Der Kreis deutet den Molekelradius an (halber O—O Abstand). Die Molekeln liegen in 3 Schichten  $\frac{1}{3}$ , 0,  $\frac{2}{3}$  von der Basis der Zelle entfernt. ... H deutet an, daß die O—H Verbindungslinie nach unten zeigt; —H, daß sie nach oben zeigt. Das Zentralatom zeigt die verzerrte tetraedrische Koordination

die Temperaturbewegung ist hier schon so gering geworden, daß die Kräfte zwischen ihnen ausreichen, um die Tridymitstruktur wenigstens in geringem Maße herzustellen. Besäße Wasser eine reine Quarzstruktur, so wäre sein Molvolumen noch kleiner als es in Wirklichkeit ist. Man versteht ferner das Verhalten des D<sub>2</sub>O relativ zum H<sub>2</sub>O. Auch D<sub>2</sub>O wechselt beim Schmelzen von der Tridymitstruktur zur Quarz-ähnlichen, aber auch hier versuchen die Molekelkräfte im Kampf gegen die Temperaturbewegung die alte Tridymitstruktur gelegentlich herzustellen. Und da die Rotation des D<sub>2</sub>O langsamer ist, kann es die ideale Anordnung des Tridymits in höherem Maße annähern, — es herrschen gewissermaßen im Mittel zwischen benachbarten Molekeln etwas größere Kräfte, da die gerichteten Kräfte durch die Rotation weniger gestört werden als im H<sub>2</sub>O. D<sub>2</sub>O ist also noch weiter von der idealen Quarzstruktur entfernt als H<sub>2</sub>O, und deswegen ist sein Molvolumen relativ zum normalen Wasser eisähnlicher, also größer, obwohl die einzelne D<sub>2</sub>O-Molekel selbst kleiner ist.

Auf dieselbe Weise läßt sich auch das etwas größere Molvolumen des schweren Eises verstehen. Auch im schweren Eis ist die ideale Tridymitstruktur noch mehr angenähert als im leichten. Dies ist möglich, weil auch im Eis bekanntlich noch ein merklicher Anteil der Molekeln Rotationen ausführen kann, wie P. Debye<sup>15)</sup>, sowie Bernal und Fowler<sup>14)</sup> auf Grund der dielektrischen Eigenschaften des Eises gezeigt haben, — und zwar im leichten mehr als im schweren.

Quarz wandelt sich bei 870° C in die Hochtemperaturmodifikation Tridymit um, ist also die energetisch günstigere dieser beiden SiO<sub>2</sub>-Modifikationen. Man kann dies verstehen als Folge der Verkleinerung des Valenzwinkels am O, die stabiler ist als die gestreckte Anordnung in Tridymit. Um so interessanter ist es, daß beim Wasser die Tridymitstruktur energetisch ausgezeichnet und deshalb im Eis realisiert ist, obwohl dieses im Widerspruch zu allem, was man von Kristallisationsprozessen gewohnt ist, eine geringere Dichte als die Flüssigkeit hat. Hierfür gibt es nur folgende Erklärung: Die Tatsache, daß die Wasserstoffatome in der Tridymitstruktur des Eises auf den geraden Verbindungslinien der benachbarten O-Atome liegen, macht aus elektrostatischen Gründen die zwischenmolekulare Wasserstoffbindung energetisch besonders günstig. Dann sind die sich abstoßenden elektronegativen O-Atome nämlich am weitesten von einander entfernt<sup>17)</sup>.

<sup>15)</sup> P. Debye: Polare Molekeln, Leipzig, 1939.

### 3. Andere strukturbestimmte Eigenschaften von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O

Bernal und Fowler haben im Zusammenhang mit der Wirkung gelöster Ionen auf die innere Struktur des Wassers den Begriff der „Strukturtemperatur“ geprägt. Das ist die Temperatur, bei der das reine Wasser dieselbe Struktur hat, wie eine bestimmte Ionenlösung, in welcher unter der Wirkung der Ionenkräfte die Struktur des Wassers verändert worden ist. In diesem Sinne können wir unsere bisherigen Überlegungen auch dahin zusammenfassen, daß die „Strukturtemperatur“ des schweren Wassers niedriger als die des gewöhnlichen ist. Es verhält sich in seinen Eigenschaften so wie normales Wasser von tieferer Temperatur. Aus dem Unterschied der Dichtemaxima ergibt sich eine Strukturtemperaturdifferenz von 7,2° C.

Die tiefere Strukturtemperatur des schweren Wassers drückt sich auch noch in anderen physikalischen Daten aus. In Tabelle 2 sind einige zusammengestellt.

	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	Literatur
Schmelzpunkt	0° C	3,8° C	Lewis u. MacDonald <sup>18)</sup>
Dichtemaximum	4° C	11,2° C	Tronstad u. Brun <sup>19)</sup>
Siedepunkt	100° C	101,42° C	Lewis u. MacDonald <sup>18)</sup>
Schmelzwärme	1,435 Kcal/Mol	1,522 Kcal/Mol	E. Bartholomé u. K. Clusius <sup>19)</sup>
Verdampfungswärme	9,72 Kcal/Mol	9,98 Kcal/Mol	Lewis u. MacDonald <sup>18)</sup>
Dampfdruck bei 100° C	760	722,2	E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang <sup>19)</sup>

Tabelle 2  
Physikalische Daten von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O

Diese unterschiedlichen Eigenschaften kann man unmittelbar verstehen, wenn man wieder voraussetzt, daß im Mittel zwischen den D<sub>2</sub>O-Molekeln größere Kräfte herrschen, daß man es also mehr erwärmen muß, um es auf dieselbe Strukturtemperatur zu bringen. Unmittelbare Folgen hiervon sind der höhere Schmelzpunkt, das höhere Dichtemaximum und der höhere Siedepunkt von D<sub>2</sub>O. Dem höheren Siedepunkt entspricht, daß D<sub>2</sub>O bei gleichen Temperaturen tieferen Dampfdruck als H<sub>2</sub>O hat. Ebenso erklären sich die höhere molare Schmelzwärme und Verdampfungswärme. Nach Beobachtungen von A. W. Stewart<sup>20)</sup> haben die Röntgenbeugungskurven des D<sub>2</sub>O, die denen des H<sub>2</sub>O bei gleicher Temperatur äußerst ähnlich sind, etwas ausgeprägtere Maxima, d. h. sie verhalten sich so, als ob das schwere Wasser etwas kälter wäre. W. N. Baker<sup>21)</sup> hat ferner zwischen —5 und 35° C beobachtet, daß die Viskosität von D<sub>2</sub>O größer ist als die von H<sub>2</sub>O bzw. daß die Viskosität von D<sub>2</sub>O dieselbe ist wie von H<sub>2</sub>O bei einer 8,5° tieferen Temperatur. In Tabelle 3 sind einige seiner Daten wiedergegeben.

T° C	5	10	15	20	25	30	35
H <sub>2</sub> O	15.188	13.097	11.447	10.087	8.949	8.004	7.208
D <sub>2</sub> O	19.88	16.85	14.50	12.60	11.03	9.73	8.64
H <sub>2</sub> O bei T-8,5° C	20.01	17.025	14.504	12.560	11.010	9.724	8.648

Tabelle 3

Viskosität und Strukturtemperatur von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O<sup>21)</sup> (Millipoise)

### 4. Molvolumen des gesättigten Dampfes bei höheren Temperaturen und kritisches Gebiet

Verläßt man die Temperaturbereiche, in denen das Wasser ausgeprägte Strukturen hat, und kommt in die Nähe der kritischen Temperatur, so sollten infolge der heftigen Temperaturbewegungen, besonders der Rotationen, die feinen Koordinationsunterschiede verwischt werden. Die Struktur sollte sich einer dichtesten Kugelpackung nähern. In der Tat verändert sich makroskopisch das Bild, und die Beobachtungen lassen sich nicht mehr von dem bisherigen Standpunkt aus verstehen. In der Tabelle 4 sind die kritischen Daten von leichtem und schwerem Wasser nach Beobachtungen von Riesenfeld und Chang<sup>19)</sup> zusammengestellt.

	Riesenfeld u. Chang <sup>19)</sup>		H. Eck <sup>22)</sup>	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
T <sub>k</sub> ° C	374.2	371.5	374.2	371.5
P <sub>k</sub> Atm	218.53	218.6	225.51	221.5
d <sub>k</sub> g/cm <sup>3</sup>	0.325	0.363	0.363	0.365
v <sub>k</sub> cm <sup>3</sup> /Mol	55.48	55.2	55.24	54.9

Tabelle 4  
Kritische Daten von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O

<sup>17)</sup> K. Wirtz, Z. Naturforsch., erscheint demnächst.

<sup>18)</sup> Z. physik. Chem. 28, 167 [1935].

<sup>19)</sup> Ebenda 30, 61 [1935]; 33, 123 [1936].

<sup>20)</sup> J. chem. Physics 2, 598 [1934].

<sup>21)</sup> Ebenda 4, 294 [1936].

<sup>22)</sup> Physik. Z. 40, 3 [1939].

Die kritische Temperatur  $T_k$ , von der man zunächst vermuten könnte, daß sie für  $D_2O$  ebenso wie etwa der Siedepunkt höher als für  $H_2O$  liegt, ist in Wirklichkeit tiefer. Beide Autoren finden das kritische Volumen  $v_k$  von  $D_2O$  etwas kleiner als das von  $H_2O$ , obwohl der Unterschied wohl innerhalb ihrer Meßfehler liegen dürfte. Hinsichtlich des kritischen Druckes  $p_k$  widersprechen sich die Ergebnisse. *Riesenfeld* und *Chang* finden gleichen kritischen Druck, *Eck* dagegen einen kleineren bei  $D_2O$ . Es ist nicht möglich, zwischen den Messungen durch die Konstanz der kritischen

Koeffizienten  $\frac{R T_K}{v_{K D_K}} = K$ , der für Isotopen denselben Wert haben sollte, zu entscheiden (vgl. z. B. <sup>23)</sup>). In der Tat führen alle 4 Messungen zu kritischen Koeffizienten, die nur um wenige Prozente verschieden sind. Wir geben den jüngeren Messungen von *Eck* den Vorzug. Die kritischen Daten hängen unmittelbar zusammen mit den Konstanten a und b der *van der Waalsschen* Zustandsgleichung, und diese führen bekanntlich zu den direkten Aussagen über die Größe und die Kräfte der Molekeln des betreffenden Gases<sup>24)</sup>. Und zwar ergibt sich, daß in der Tat am kritischen Punkt, wo beide Molekeln so schnell rotieren, daß sie sich wie Kugeln ohne gerichtete Kräfte verhalten, und wo Struktureinflüsse verschwunden sind, die D<sub>2</sub>O-Molekel ein wenig kleiner als die H<sub>2</sub>O-Molekel zu sein scheint und ebenfalls die Kräfte zwischen den D<sub>2</sub>O-Molekeln, kleiner als die zwischen den H<sub>2</sub>O-Molekeln sind.

*Riesenfeld und Chang* haben außerdem den Druck des gesättigten Dampfes von  $D_2O$  mit dem von  $H_2O$  bis  $230^\circ C$  hinauf verglichen und gefunden, daß  $D_2O$  zwischen Zimmertemperatur und  $225^\circ C$  einen kleineren Dampfdruck als  $H_2O$  besitzt, oberhalb jedoch einen größeren. Man kann aus dem Dampfdruck das Molvolumen nur mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnen. Für  $H_2O$  sind Zustandsgleichungen bekannt, für  $D_2O$  nicht. Man kann aber ein ungefähres Bild des Verlaufs des Molvolumens von  $D_2O$  relativ zu  $H_2O$  folgendermaßen erhalten: Gesättigter Wasserdampf gehorcht noch bei  $225^\circ C$  sehr nahe dem idealen Gasgesetz  $pV_M = RT$ . Die geringfügigen Abweichungen kann man dadurch ausdrücken, daß für jedes Wertetripel  $p, V_M, T$  ein zugehöriges  $R$  nach der Zustandsgleichung bestimmt wird. Dieses  $R$  stimmt bei Zimmertemperatur praktisch mit der Gaskonstanten überein und wird bis  $250^\circ C$  um einige Prozente kleiner. Nimmt man für  $D_2O$ -Dampf dieselben  $R$ -Werte an, was nicht sehr falsch sein dürfte, dann kann man aus den Messungen von *Riesenfeld und Chang* das Molvolumen von gesättigtem  $D_2O$ -Dampf berechnen. Es ist von Zimmertemperatur bis etwa  $225^\circ C$  größer als das von  $H_2O$ , oberhalb kleiner. Die Werte sind in Tabelle 5 angegeben.

$T^{\circ} \text{C}$	$\nu_{\text{H}_2\text{O}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{D}_2\text{O}} \text{ cm}^{-1}$
-50	$4,75 \cdot 10^4$	—
-30	$5,35 \cdot 10^4$	—
-10	$8,36 \cdot 10^4$	—
0	$3,715 \cdot 10^4$	$3,8^a: 4,4 \cdot 10^4$
10	$1,918 \cdot 10^4$	$2,225 \cdot 10^4$
30	$5,93 \cdot 10^3$	$6,67 \cdot 10^3$
50	$2,17 \cdot 10^3$	$2,38 \cdot 10^3$
100	$3,01 \cdot 10^3$	$3,17 \cdot 10^3$
150	$7,06 \cdot 10^2$	$7,22 \cdot 10^2$
200	$2,29 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^3$
225	$1,412 \cdot 10^3$	$1,412 \cdot 10^3$
230	$1,29 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^3$
300	$3,9 \cdot 10^2$	—
350	$1,58 \cdot 10^2$	—

Tabelle 5

Molvolumen der gesättigten Dämpfe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  bei höherer Temperatur

Zwischen 230° C und dem kritischen Gebiet liegen keine Untersuchungen von D<sub>2</sub>O vor. Erst in der Nähe des kritischen Punktes haben *Riesenfeld* und *Chang* dann die Dampfdichten

<sup>24)</sup> Vgl. z. B. K. F. Herzfeld: „Kinetische Theorie der Materie“, in Müller-Pouillet's Lehrb. d. Physik 11. Aufl. Bd. III/2 S. 169 u. 173.

Pouillet's Lehrb. d. Physik 11. Aufl. Bd. III/2 S. 169 u. 173.

von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O direkt bestimmt. Die entsprechenden Molvolumina (Tabelle 6) passen gut zu dem Verlauf der Werte aus Tabelle 6.

H <sub>2</sub> O		D <sub>2</sub> O	
T°C	V <sub>M</sub> cm <sup>3</sup>	T°C	V <sub>M</sub> cm <sup>3</sup>
364,0	114,8	356,7	127
373,1	73,8	356,8	126
374,0	66,5	370,2	73,8
374,0	62,5	370,7	71,2
374,0	56,8	370,7	71,0
374,3	56,0	371,2	67,0
374,2	54,75	371,3	<b>64,4</b>
374,2	52,5	371,5	61,5
374,2	52,3	371,4	61,1
374,2	50,8	371,5	56,9
373,9	45,9	371,4	55,0
373,7	45,3	371,5	52,4
373,4	44,8	371,5	51,5
372,9	44,1	371,6	49,7
373,4	43,9	371,3	48,0
371,8	40,9	371,2	47,2
367,2	37,7	370,8	45,7
366,5	37,4	370,6	45,2
365,4	36,8	369,1	42,0
365,4	36,7	364,0	37,6

Tabelle 6

Molvolumen am kritischen Punkt

Diese Beobachtungen am kritischen Punkt umfassen auch das flüssige Gebiet. Hier ist das Molvolumen von  $D_2O$  ebenso wie bei Zimmertemperatur größer als das von  $H_2O$  und zwar, wie *Riesenfeld* und *Chang* selbst schon feststellten, so viel, daß sogar die Dichte von  $D_2O$  oberhalb etwa  $370^\circ$  kleiner als die von  $H_2O$  wird. Bei tieferen Temperaturen nimmt diese Differenz ab.

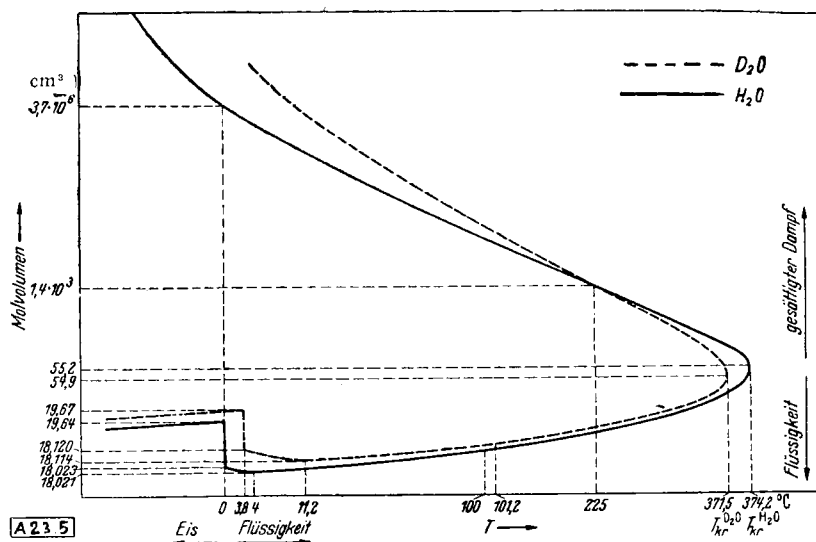


Bild 5

Schematisiertes Diagramm des Molvolumens von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Alle diese Kenntnisse zusammen erlauben es, den Verlauf des Molvolumens von  $D_2O$  relativ zu dem von  $H_2O^{25)}$  in der in Bild 5 angegebenen Weise schematisch darzustellen. Dieses Bild hebt alle Besonderheiten der beiden Wassersorten hervor; der Maßstab ist willkürlich gewählt, um stets die ins Auge gefaßten Effekte zu betonen.

Auch das Verhalten der Dampfvolumina fügt sich unserer bisherigen Interpretation ein. Die kinetische Theorie der Dampfdichten (*H. Eyring*<sup>26</sup>), (*E. Cremer*<sup>27</sup>)) führt zu dem Schluß, daß das Molvolumen des gesättigten Dampfes um so größer ist, je größer die zwischenmolekularen Kräfte in der Flüssigkeit sind. Das größere Molvolumen des D<sub>2</sub>O-Dampfes bei Temperaturen unter 225° C entspricht also dem schon im 2. Abschnitt gezogenen Schluß, daß im schweren Wasser die zwischenmolekularen Kräfte insgesamt größer als im leichten sind, weil infolge der langsameren Rotation die gerichtete Wasserstoffbindung sich stärker auswirken

<sup>26)</sup> Das Molvolumen von  $H_2O$  in flüssiger und gesättigt-dampfförmiger Phase findet man für alle Temperaturen z. B. in *D'Ans u. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer-Verlag 1943.

<sup>27)</sup> Z. physik. Chem. 193, 287 [1946].

kann. Dies war ja auch der Grund für seine größere Eisähnlichkeit. Oberhalb 225° C sollten die Kräfte in der Flüssigkeit zwischen den D<sub>2</sub>O-Molekeln kleiner sein. Dies hatten wir auch aus den kritischen Daten geschlossen. Alle Schlüsse stützen also einander.

Lediglich bei den Flüssigkeitsvolumina läßt der Mangel an Meßdaten in dem Gebiet, in welchem die zwischenmolekularen Kräfte sich im eben besprochenen Sinne ändern, die Möglichkeit offen, daß die kleiner werdenden Kräfte im Verein mit den kleineren Kernabständen in der D<sub>2</sub>O-Molekel dazu führen, daß in einem begrenzten Temperaturbereich doch das Molvolumen des flüssigen D<sub>2</sub>O kleiner als das des H<sub>2</sub>O wird.

### 5. Zusammenfassung

Wir können also schließlich sagen, daß die Hauptfragen, auf die wir gestoßen sind, — nämlich weshalb die weniger dichte Tridymitstruktur im Eis die stabilere ist, weshalb das Molvolumen des schweren Wassers größer als das des leichten ist, weshalb seine kritische Temperatur die tiefere ist, und endlich weshalb die Dampfolumenunterschiede bei 225° C ihr Vorzeichen wech-

seln, — ebenso wie die bekannten anderen Anomalien des Wassers — stets auf die Frage nach den zwischen den Wassermolekeln wirkenden Kräften führten. Ihr Hauptteil rührt von den stark gerichteten Wasserstoffbindungen her. Bei tieferen Temperaturen wirken sie zwischen den langsamer rotierenden D<sub>2</sub>O-Molekeln stärker als in H<sub>2</sub>O. Ist die Rotation bei hoher Temperatur hoch angeregt, so werden die Kräfte zwischen den D<sub>2</sub>O-Molekeln die kleineren. Die Volumenvergrößerung des Eises folgte daraus, daß eine besonders stabile Wasserstoffbindung entsteht, wenn die Wasserstoffatome auf den geraden Verbindungslinien zwischen den O-Atomen liegen.

Die bekannten, mit der Struktur zusammenhängenden, merkwürdigen physikalischen Eigenschaften des Wassers sind also in erster Linie eine Folge der zwischenmolekularen Wasserstoffbindungen. Sie zeichnen die H<sub>2</sub>O-Molekel vor anderen ähnlich gebauten Molekeln, wie z. B. H<sub>2</sub>S, aus, deren kondensierte Phase sich ja völlig anders verhält und nichts von der strukturellen Verwandtschaft mit der Wassermolekel verrät.

Eingeg. 10. Februar 1947. [A 23]

## Über die Ramanspektren einiger alkyl-substituierter Benzole

Von H. FROMHERZ und H. BUEREN, Heidelberg\*)

Bei unseren raman-analytischen Untersuchungen des Aromatenanteils von Benzin traten wiederholt in den Spektren besonders der höher siedenden Fraktionen Frequenzen auf, die zu keinem Kohlenwasserstoff mit bereits bekanntem Spektrum gehörten. Auf Grund der Gesetzmäßigkeiten des Ramanspektrums und des Siedebereiches der Fraktionen ließen sich in jedem Falle mit großer Wahrscheinlichkeit diejenigen Kohlenwasserstoffe angeben, welche für diese Frequenzen verantwortlich waren<sup>1)</sup>. Zur Bestätigung solcher Voraussagen mußten aber diese Stoffe synthetisiert und ihre Ramanspektren vermessen werden. Da die in diesem Zusammenhang gewonnenen Spektren von praktischem und theoretischem Interesse sind, werden sie hier mitgeteilt, kurz diskutiert und die Gewinnung der Reinsubstanzen, die sich am zweckmäßigsten erwiesen hat, so beschrieben, daß die Beschreibung als Darstellungsvorschrift dienen kann.

Durch die Ermittlung dieser Spektren ist es nunmehr möglich, die vollständige Ramananalyse von Aromatenmischungen bis hinauf zur Siedegrenze von ca. 190°C. auszuführen. Eine Gesamtanalyse von noch höher siedenden Mischungen ist schon allein durch die große Zahl ähnlicher Isomeren fast unmöglich.

Zur Aufnahme bildeten wir nach dem Vorbild der französischen Schule den luftgekühlten Hg-Brenner mit Hilfe von Kondensorlinsen und Hohlspiegel in das Ramanrohr ab und zerlegten das Streulicht im Dreiprismen-Spektrographen von Zeiß. Durch Verwendung eines NaNO<sub>2</sub>-Filters ergab sich ein einfaches, nur von Hg 4358 angeregtes Ramanspektrum. Die Substanzen wurden vor der Aufnahme im CO<sub>2</sub>-Strom über Tierkohle destilliert und lieferten gute Spektren. Die Belichtungszeit betrug bei Verwendung von Agfa-Spektral-Blau-Ultrarapid-Platten 2 Stunden. Die Ausmessung erfolgte mit dem Abbe-Komparator von Zeiß. Die Dispersionskurve war mit Hilfe des Cu-Bogenspektrums ermittelt worden und wurde auf jeder Platte durch Aufnahme eines die halbe Spaltbreite erfüllenden Cu-Bogens nachgeprüft bzw. korrigiert. Für die Frequenzen der scharfen Linien ist eine Genauigkeit von 1 bis 2 cm<sup>-1</sup> anzunehmen. Von jeder Substanz wurden 2 Spektren gemessen und die Werte gemittelt. Die C-H-Frequenzen um 3000 cm<sup>-1</sup> wurden nicht bestimmt, weil sie für die analytische Aufgabe ohne Bedeutung waren. Eine nachträgliche, in Hinsicht auf die Publikation erwünschte Bestimmung war aus äußeren Gründen nicht mehr möglich.

In Tabelle 1 sind die Spektren von 10 disubstituierten Benzolkohlenwasserstoffen verzeichnet. Die Zahlen in Klammer bedeuten geschätzte, relative Intensitäten, d bedeutet diffuse, b breite Linie. Bei der Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Molekelschwingungen hielten wir uns an K. W. F. Kohlrausch<sup>2)</sup>.

Hierbei bedeutet allgemein:

ν Valenzschwingung, d. h. Beanspruchung der Federkräfte in Richtung der chemischen Bindung (Dehnung),

δ Deformationsschwingung in Richtung der Molekelebene,

γ Deformationsschwingung senkrecht zur Molekelebene.

Die beiden Deformationsschwingungen bedingen eine Beanspruchung der Federkräfte senkrecht zur chemischen Bindung (Biegung).

ν (C—C) zeigt eine Valenzschwingung einer C—C—Bindung im Substituenten an.

δ (C—C) zeigt eine Deformationsschwingung einer C—C—Bindung im Substituenten an.

δ (CH<sub>3</sub>) zeigt eine C—H Deformationsschwingung im Substituenten an.

δ (C—H) zeigt eine C—H Deformationsschwingung des Benzolkerns in seiner Ebene an.

Die C-Gerüstschwingung des Benzolkerns und der unmittelbar am Benzolkern substituierten C-Atome werden üblicher Weise unabhängig davon, ob es sich um Valenz- oder Deformationsschwingungen handelt — mit ω<sub>1</sub> bis ω<sub>13</sub> durchnummeriert; jede einzelne dieser Schwingungen stellt eine charakteristische, genau beschreibbare Schwingung dar. Sie sind alle für Benzol, Toluol und für die drei Xylole in der oben zitierten Abhandlung von Kohlrausch auf Seite 69 anschaulich abgebildet; z. B. stellt ω<sub>4</sub> die totalsymmetrische Schwingung dar, die eine Polarisation der zugehörigen Ramanfrequenz bedingt.

ω<sub>4</sub>, ω<sub>5</sub>, ω<sub>6</sub>, ω<sub>7</sub>, ω<sub>8</sub>, ω<sub>9</sub>, ω<sub>11</sub>, ω<sub>13</sub> sind ν (Valenz)-Schwingungen, ω<sub>3</sub>, ω<sub>10</sub>, ω<sub>12</sub> sind δ (Deformations)-Schwingungen.

Ein mehrfacher Index an einem ω, z. B. ω<sub>7,8,9</sub>, bedeutet, daß ω<sub>7</sub>, ω<sub>8</sub>, und ω<sub>9</sub> die gleiche Frequenz besitzen (also miteinander entartet sind).

Tabelle 1  
Raman-Spektren von 10 Alkyl-disubstituierten Benzolen

Schwingung	m-Äthyltoluol	m-n-Propyltoluol	m-Diäthylbenzol	m-tert. Butyltoluol
ν	214 (6)	212 (2)		135 (10b)
		236 (1)		211 (8)
	262 (1)	273 (1)		221 (8)
δ (C—C)	310 (2d)	312 (2)	295 (1)	295 (1)
	414 (1d)		413 (1)	324 (1)
			448 (2)	464 (1)
ω <sub>1</sub>	505 (3)	505 (1)	508 (4)	525 (3)
ω <sub>2</sub>	523 (7)	526 (7)	545 (2)	544 (6)
	580 (2)	600 (1d)		585 (2)
ν (C—C)	718 (10)	715 (5)	714 (9)	689 (12)
		736 (5)		
	786 (1)			
ν (C—C)		850 (1)	842 (1)	
		886 (1)	859 (1)	
	896 (2)		898 (2)	892 (2)
			964 (5)	928 (2)
ω <sub>3</sub>	999 (12)	1000 (10)	1004 (10)	1002 (14)
	1062 (3)	1036 (3)	1066 (5)	
δ (C—H)	1094 (3)	1099 (3)	1102 (3)	1095 (2)
	1168 (2)	1169 (2)	1173 (4)	1179 (2)
ω <sub>5</sub>	1245 (6)	1248 (5)	1235 (7)	1205 (8)
	1286 (1)	1288 (3)		1279 (3)
	1324 (3)	1336 (3)	1328 (5)	
δ (CH <sub>3</sub> )	1376 (5)	1378 (4)	1377 (2)	1378 (2)
	1446 (6)	1447 (6)	1447 (6)	1440 (2)
				1465 (2)
	1589 (6)	1594 (5)	1596 (4)	1589 (1)
ω <sub>7,8,9</sub>	1607 (7)	1609 (6)	1611 (7)	1607 (4)

\*) Unter Mitarbeit von L. Thaler.

<sup>1)</sup> H. Fromherz (gemeinsam mit H. Bueren u. L. Thaler), Z. Elektroch. angew. physik. Chem. 49, 444 [1943].

<sup>2)</sup> Physik. Z. 37, 58f. [1936].