

Über den Molekularzustand des Wassers¹

Von

Otto Redlich

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Der erste Überblick über die zahlreichen Untersuchungen, die sich im Laufe des vergangenen halben Jahrhunderts mit der Frage des Molekularzustandes des Wassers beschäftigt haben, liefert, so verschieden auch die einzelnen verwendeten Methoden sind, in den meisten Fällen das gleiche Bild: jede neue Untersuchung baut nicht etwa auf den Resultaten der früheren Forscher weiter, sondern leitet aus einer neuen, mehr oder minder plausiblen, in keinem Falle gesicherten Grundannahme neue Ergebnisse ab. Leider sind die Ergebnisse der verschiedenen Forscher zum größeren Teil untereinander durchaus unvereinbar, ja auch die Zahlen, die verschiedene Autoren aus ungefähr gleichen Daten nach grundsätzlich gleicher Methode erhalten, weichen stark voneinander ab. Für den Gehalt des Wassers an der bei tiefen Temperaturen beständigen Molekelgattung (Eisform) z. B. werden aus den Volumsanomalien bei verschiedenen Temperaturen die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte gefunden.

Tabelle 1.

Gehalt des Wassers an der eisbildenden Molekelgattung.

Temperatur	Sutherland	Duclaux	Piccard	Richards und Chadwell ²	Tammann
0°	0·375	0·20	0·29	0·39	0·15
20°	0·32	0·12	—	0·28	0·07

Unter diesen Umständen ist ein gewisser Skeptizismus gegenüber all diesen Ergebnissen begreiflich, der wohl auch der Grund sein mag, daß die Lehrbücher der anorganischen und der physikalischen Chemie das vorliegende Problem gänzlich übergehen. Eine nähere Betrachtung lehrt aber, daß dieser Skeptizismus denn doch zu weit geht. Vor allem besitzen wir in qualitativer Hinsicht weitgehende Aufschlüsse, Ergebnisse, die durch Erfahrungstatsachen mit aller wünschenswerten Sicherheit gestützt sind. Aber auch in quantitativer Beziehung finden sich in der Literatur verschiedene Ideen, deren weitere Verfolgung wohl

¹ Nach einem am 14. Mai 1929 an der Technischen Hochschule in Wien gehaltenen Vortrag.

² Unter Mitverwendung einer anderen Methode (Volumsanomalie von Urethanlösungen).

auch einer kritischen Betrachtung standhält. Schließlich liefert die fortschreitende Entwicklung der Physik und der physikalischen Chemie auch neue Methoden, deren Anwendung eine aussichtsreiche Bearbeitung des vorliegenden Problems verspricht. Mit dem eben Gesagten sind auch die Richtlinien für den vorliegenden Aufsatz gegeben, der als Ausgangspunkt einer weiteren Behandlung unter kritischer Verwendung des gesamten vorliegenden Materials einen Überblick über alle zweckdienlichen alten und neuen Methoden liefern soll. Hierbei wird sich zeigen, daß schon vorliegende optische Daten weitergehende Verwertung als bisher finden können und daß die thermodynamisch korrekte Ableitung einiger Formeln erforderlich ist.

1. Qualitative Erklärung der Anomalien des Wassers. Auf eine historische Übersicht, die ein Mehrfaches des zur Verfügung stehenden Raumes einnehmen würde, kann um so eher verzichtet werden, als eine vorzügliche zusammenfassende Darstellung aus jüngster Zeit vorliegt³. Es sollen daher in diesem und dem nachstehenden Abschnitt nur die für das folgende wesentlichen Gesichtspunkte hervorgehoben werden.

Die grundlegende Erklärung für die verschiedenen Anomalien des Wassers wurde an Hand einer an und für sich unzulänglichen Theorie der Kohäsion im Jahre 1884 von Whiting⁴ und im Jahre 1892 in einer das gesamte Material erschöpfenden Darstellung von Röntgen⁵ gegeben. Nach diesen Autoren besteht das Wasser bei Temperaturen in der Nähe des Eispunktes zu einem erheblichen Anteil aus Molekeln jener Form $(\text{H}_2\text{O})_\alpha$, aus welcher sich auch das Eis aufbaut; mit steigender Temperatur vermindert sich der Anteil dieser Molekelgattung zugunsten einer weniger polymeren Form $(\text{H}_2\text{O})_\beta$; die höher polymere Eisform besitzt ein größeres spezifisches Volumen als die dissoziierte Form. Diese einleuchtende Annahme erklärt zwanglos den merkwürdigen Verlauf des Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck, insbesondere das Dichtemaximum bei 4 C° und seine Verschiebung zu tieferen Temperaturen mit steigendem Druck und steigender Konzentration, ferner das Minimum der Kompressibilität bei 50° C, schließlich die Kontraktion bei der Bildung wässriger Lösungen. Von diesen Leistungen abgesehen, ist die Whiting-Röntgensche Hypothese nach

³ H. M. Chadwell, Chem. Rev. 4, 1927, S. 375. Zur Ergänzung seien noch folgende Literaturstellen angeführt: W. D. Bancroft, Journ. Franklin Inst. 187, 1919, S. 249; E. Tomkinson, Chem. News, 122, 1921, S. 205; W. Swietoslowski, Bull. Soc. Chim. Fr. (4) 29, 1921, S. 30, 499, 507; H. Carl, Z. phys. Chem. 101, 1922, S. 238; H. Steinmetz, Z. Krystallogr. 57, 1923, S. 558; J. Errera, Journ. Phys. Rad. (6) 5, 1924, S. 304; F. Schuster, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2183; Z. anorg. Chem. 146, 1925, S. 299; D. B. MacLeod, Trans. Faraday Soc. 21, 1925, S. 145; G. Tammann und E. Schwarzkopf, Z. anorg. Chem. 174, 1928, S. 216; G. Tammann und W. Jellinghaus, ibid. S. 225; G. Tammann, ibid. S. 231; P. Debye, Hdb. Radioaktivität, VI, S. 770.

⁴ Whiting, Dissertation Cambridge, Massachusetts, 1884.

⁵ W. Röntgen, Wied. Ann. 45, 1892, S. 91.

Tammann⁶ sichergestellt durch das Auftreten einer Bande bei 4.7μ im ultraroten Absorptionsspektrum des Wassers, welche bei Wasserdampf fehlt, bei Eis jedoch mit erhöhter Intensität auftritt. Es wäre wohl an der Zeit, daß diese Erklärung auch in die Lehrbücher Eingang finde.

Die Whiting-Röntgensche Annahme kann freilich nur die wichtigsten, nicht alle Anomalien des Wassers erklären. Bei Drucken von einigen tausend *at* ergeben sich nach den Messungen von Bridgman⁷ neue Anomalien, die auf andere molekulare Umwandlungen hindeuten. Auch bei Atmosphärendruck läßt sich in der Nähe des Siedepunktes eine weitere Dissoziation vermuten, insbesondere auf Grund des Verhaltens der spezifischen Wärme bei 80° zwischen 0 und 1000 *at*. Über diese verschiedenen anderen Umwandlungen läßt sich jedoch zurzeit nichts Näheres aussagen.

2. Quantitative Methoden. Dementsprechend wird man sich bei der Behandlung des Problems in quantitativer Hinsicht von vornherein auf die augenfälligste Umwandlung, die der Eisform $(\text{H}_2\text{O})_\alpha$ in die weniger polymere $(\text{H}_2\text{O})_\beta$, beschränken. Es ergibt sich zunächst die Frage nach dem Gehalt des Wassers an der α -Form in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentration gelöster Stoffe, ferner die Frage nach den Molekelgrößen α und β . In der Formulierung der zweiten Frage ist schon die Voraussetzung enthalten, daß man von einer einigermaßen definierten β -Form überhaupt reden kann, daß also tatsächlich im wesentlichen nur zwei Molekelformen in erheblichem Ausmaße vorhanden sind.

Eine große Zahl von Methoden gründet sich an Hand empirischer oder halbempirischer Formeln auf den Temperaturverlauf der Oberflächenspannung, auf die kritischen Daten, auf die Verdampfungswärme, auf die Zähigkeit. Die Unzulänglichkeit dieser Methoden in quantitativer Hinsicht ist wiederholt ausführlich erörtert worden⁸, ohne daß diese Diskussionen zu einem positiven Ergebnis geführt hätten. Die theoretischen Grundlagen sind undurchsichtig, die Resultate untereinander vielfach widersprechend, so daß eine Weiterentwicklung im gegenwärtigen Zeitpunkt wenig Erfolg verspricht.

Günstiger steht es mit jenen Methoden, die sich auf die Annahme aufbauen, daß die verschiedenen Molekelarten eine ideale Lösung bilden, und den Verlauf des Volumens und des Wärmehaltes zur Untersuchung heranziehen. Diese Voraussetzung ist wenigstens klar formulierbar, ihre näherungsweise Gültigkeit ist von vornherein plausibel, der durch sie eingeführte Fehler kann ungefähr abgeschätzt werden. Sutherland⁹,

⁶ G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1926, S. 282. Vgl. auch J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Am. 3, 1924, S. 1; Phil. Mag. (7) 3, 1927, S. 618.

⁷ P. W. Bridgman, Proc. Am. Ac. Sc. 47, 1912, S. 441; 48, 1913, S. 310.

⁸ Vgl. z. B. A. Batschinski, Z. phys. Chem. 75, 1911, S. 665; 82, 1913, S. 85.

⁹ W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 50, 1901, S. 460; (6) 12, 1906, S. 1; Trans. Faraday Soc. 6, 1910, S. 104.

D u c l a u x¹⁰ und neuerdings T a m m a n n¹¹ haben in gedankreichen Untersuchungen diesen Weg beschritten. Die Ergebnisse weichen allerdings stark voneinander ab (vgl. Tab. 1), doch wird dies weniger der Methode zuzuschreiben sein als der Unsicherheit der Hilfsannahmen, deren Einführung sich notwendig erweist; geht man etwa von den Volumsanomalien aus, so muß man zunächst die spezifischen Volumina der beiden Molekelarten festlegen, die unmittelbar nicht bestimmbar sind; die hiebei unvermeidliche Willkür ist es, die in den Abweichungen der oben wiedergegebenen Werte für den Gehalt des Wassers an der Eisform zutage tritt. Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze für die ideale Lösung wird man jedoch als wesentlich unbedenklich ansehen.

Man wird also vor allem nach Methoden suchen, durch welche die Willkür in der Bestimmung derartiger Größen wie der spezifischen Volumina der beiden Molekelgattungen nach Möglichkeit verringert wird. Eine vorteilhafte Möglichkeit bietet sich durch die Heranziehung jener Eigenschaften dar, die der Molekel zuzuschreiben sind, also optische, magnetische, elektrische Eigenschaften. Die besten Aussichten eröffnet die Heranziehung des Absorptionskoeffizienten im Ultrarot in der Abhängigkeit von der Temperatur. Schon Collins¹², von dem Messungen des Absorptionskoeffizienten in dem Bereich $0.7\text{--}2.1\mu$ zwischen 0 und 100°C stammen, hat die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur qualitativ durch die molekulare Umwandlung erklärt und insbesondere auf die Verschiebung der Absorptionsmaxima hingewiesen. Die Messungen von Collins lassen sich jedoch, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, quantitativ auswerten, sofern man das Augenmerk nicht auf die Lage der Absorptionsmaxima, sondern auf die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei einer bestimmten Wellenlänge richtet; man gelangt zu Resultaten, denen man zwar keine besondere Genauigkeit, aber doch wohl einen verhältnismäßig hohen Grad von Sicherheit zuschreiben darf.

Zu wertvollen Aufschlüssen führt auch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität; der Zusammenhang mit der molekularen Umwandlung ist von Piccard¹³ an Hand der Messungen von Weiß und Piccard¹⁴ quantitativ erörtert worden. Auch diese Messungen werden im nächsten Abschnitt herangezogen werden.

Andere optische und elektrische Eigenschaften erweisen sich zur Behandlung des vorliegenden Problems weniger geeignet. Die

¹⁰ J. Duclaux, *J. chim. phys.* 10, 1912, S. 73.

¹¹ G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* 158, 1926, S. 1.

¹² J. R. Collins, *Physical Rev.* (2) 26, 1925, S. 771.

¹³ A. Piccard, *Compt. rend.* 155, 1912, S. 1497.

¹⁴ P. Weiß und A. Piccard, *Compt. rend.* 155, 1912, S. 1234.

Brechungsindizes (Chéneveau¹⁵, Tamman¹⁶) der beiden molekularen Formen sind zu wenig voneinander verschieden, als daß sie einen hinreichend empfindlichen Indikator abgeben könnten. Die Dielektrizitätskonstante, die Rotation im elektrischen Drehfeld und im Zusammenhang hiemit das Dipolmoment, ferner die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes im magnetischen Felde sind wohl zu komplexe Erscheinungen, als daß sich eine einigermaßen sichere Auswertung durchführen ließe.

Zahlreiche Versuche verschiedener Autoren zur Aufklärung der molekularen Zusammensetzung des Wassers gehen von den merkwürdigen Eigenschaften der wässerigen Lösungen aus; auch diese Gruppe von Methoden zeichnet sich durch verhältnismäßig einfache und durchsichtige Annahmen aus, doch kompliziert das Hinzutreten eines neuen Stoffes die Verhältnisse dermaßen, daß ein Aufschub in ihrer erschöpfenden Auswertung gerechtfertigt sein dürfte, so lange, bis die Eigenschaften des reinen Wassers hinreichend sichere Aufschlüsse über seine molekulare Zusammensetzung geliefert haben.

3. Der Gehalt des Wassers an Eismolekeln. Die Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit des Mischungsverhältnisses der beiden Molekelgattungen $(\text{H}_2\text{O})_\alpha$ und $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ aus dem Temperaturverlauf des Absorptionskoeffizienten des ultraroten Lichtes¹⁷ und der Suszeptibilität sind nicht nur die einfachsten, sie beruhen auch auf den am besten gesicherten Grundlagen und liefern untereinander vorzüglich übereinstimmende Ergebnisse. Als Annahme wird zugrunde gelegt, daß die gemessenen Absorptionskoeffizienten k bzw. Suszeptibilitäten χ nach der Mischungsregel anzusetzen sind, und daß die Werte k_α , k_β , χ_α , χ_β für die beiden Molekelgattungen von der Temperatur unabhängig sind¹⁸. Bezeichnet man also mit c den Gehalt des Wassers an der Eisform $(\text{H}_2\text{O})_\alpha$ [$g (\text{H}_2\text{O})_\alpha$ auf $1g$ Wasser], so folgt für den (auf die Masseneinheit bezogenen) Absorptionskoeffizienten

$$k = k_\alpha c + k_\beta (1 - c) \quad (1)$$

und eine analoge Beziehung für χ .

Setzt man vorläufig den Betrag von c für 100°C zu Null an und läßt man den Wert c_0 für 0°C zunächst noch offen, so erhält man (k_0 ist für k bei 0° gesetzt, $k_{100} = k_\beta$):

¹⁵ C. Chéneveau, Compt. rend. 157, 1913, S. 1972.

¹⁶ G. Tamman, Z. anorg. Chem. 158, 1926, S. 1.

¹⁷ Die Möglichkeit dieser Berechnung trat in einem Gespräch mit Herrn Dr. P. Rosenfeld zutage, dem auch an dieser Stelle für seine freundliche Anteilnahme bestens gedankt sei.

¹⁸ Eine prinzipielle Unsicherheit experimenteller Natur, deren Einfluß zwar nicht bedeutend, aber immerhin merklich sein kann, ist durch die endliche Spaltbreite des Monochromators und die hierdurch verursachte Unreinheit des Lichtes bedingt.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{k_{\beta} - k}{k_{\beta} - k_0} \quad (2)$$

und natürlich eine ebensolche Gleichung für χ . In Tabelle 2 sind die Absorptionskoeffizienten für vier Wellenlängen angeführt, die aus den Diagrammen 3 und 4 der oben erwähnten Untersuchung von Collins abgelesen wurden, ferner die von Weiß und Piccard für die Suszeptibilitäten gefundenen Werte.

Tabelle 2.

Absorptionskoeffizienten und Suszeptibilitäten.						
t	1°	16°	30°	51°	72°	96°
Wellenlänge						
0·970 μ	0·409	0·458	0·520	0·562	0·601	0·629
0·975 μ	0·420	0·468	0·523	0·557	0·587	0·613
t	0°	18°	58°	95°		
Wellenlänge						
1·171 μ	1·131	1·179	1·356	1·424		
1·250 μ	1·190	1·159	1·033	0·987		
t	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$-10^6 \chi$	0·71744	0·71927	0·72081	0·72178	0·72222	0·7228

Die letzten Stellen in dieser und den folgenden Tabellen sind nur als Rechenstellen anzusehen. Es sind hier drei Wellenlängen vertreten, bei denen die dissoziierte Form, eine Wellenlänge, bei welcher die Eisform stärker absorbiert. Nach der Beziehung (2) wurden aus den graphisch ausgeglichenen Werten die in Tabelle 3 angeführten Werte für c/c_0 berechnet.

Tabelle 3. c/c_0

Berechnungsgrundlage	20°	40°	60°	80°
0·970 μ	0·682	0·420	0·221	0·066
0·975 μ	0·669	0·397	0·211	0·070
1·171 μ	0·708	0·434	0·202	0·064
1·250 μ	0·694	0·421	0·202	0·064
Suszeptibilität	0·659	0·372	0·190	0·108
Mittel aus den optischen Werten	0·688	0·418	0·209	0·066
Gesamtmittel	0·673	0·395	0·200	0·087

Bei der Bildung des Gesamtmittels wurde den vier optischen Werten dasselbe Gewicht beigemessen wie dem magnetischen Wert, da die magnetische Methode genauer ist und überdies als unabhängiger Weg größeren Wert besitzt als eine optische Einzelmessung.

Die sehr befriedigende Übereinstimmung der aus den Collinschen Messungen gewonnenen Ergebnisse mit den nach

dem Vorgange von Piccard aus magnetischen Daten¹⁹ gefundenen verleiht dem Resultat, soweit nur der Temperaturverlauf des Gehaltes c an Eismolekeln in Betracht kommt, erhebliche Sicherheit. Wesentlich ungünstiger steht es mit den Absolutwerten. Zur Bestimmung des Wertes von c_0 kann man grundsätzlich jede Eigenschaft heranziehen, von der man voraussetzen darf, daß sie den polymeren Molekeln $(H_2O)_n$ im flüssigen und im festen Zustande im gleichen Maße zukommt. Aus den Volumsanomalien erhält man nach Tabelle 1 für c_0 je nach der Art der Berechnung Werte zwischen 0.15 und 0.39. Daß die eben erwähnte Annahme für den Absorptionskoeffizienten des ultraroten Lichtes nicht zutrifft, kann man auf folgende Weise zeigen: Bei verschiedenen Wellenlängen ist der Absorptionskoeffizient des Wassers temperaturunabhängig²⁰; bei 1.083μ etwa ergibt sich nach Collins $k_\alpha = k_\beta = 0.16$, bei 1.193μ ist $k_\alpha = k_\beta = 1.24$; für den Absorptionskoeffizienten des Eises folgen jedoch aus den Messungen von Plyler²¹ die Werte 0.40 bzw. 0.56. Ähnliches ergibt sich für andere Wellenlängen. Die Heranziehung des Absorptionskoeffizienten des Eises zur Bestimmung von c_0 ist also unzulässig. Man kann jedoch aus den Collins'schen Messungen als untere Grenze für c_0 den Betrag 0.37 ableiten; mit kleineren Beträgen ergeben sich nämlich bei 0.970 und 0.975 μ negative Werte für k_α , ein offenbar unmögliches Resultat.

Aus der Differenz der Suszeptibilitäten von Eis und Wasser bei 0° hat schon Piccard unter Verwendung einer (von ihm angegebenen) gelegentlichen Messung von Foëx²² den Betrag $c_0 = 0.24$ gefunden; diese Zahl, die mit einer experimentellen Unsicherheit von 0.05 behaftet ist, steht nach dem oben Gesagten in Widerspruch mit den optischen Messungen.

Bei dieser Sachlage wurde der von Richards und Chadowell angegebene Wert $c_0 = 0.39$, der im wesentlichen auf der Volumsanomalie von Urethanlösungen beruht, herangezogen, ein Wert, der mit den optischen Messungen verträglich ist, für die Suszeptibilität der Eismolekel im Wasser allerdings den Wert $-0.7085 \cdot 10^{-6}$ gegenüber dem für Eis (mit einem Fehler von einigen Promille) gefundenen Wert $-0.7002 \cdot 10^{-6}$ liefert. Die Unsicherheit der Grundlagen läßt es natürlich durchaus für mög-

¹⁹ Es ist zu bemerken, daß die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Wassers von B. Cabrera und A. Duperier (Journ. Phys. Rad. [6], 6, 1925, S. 121) sehr wesentlich von den älteren Messungen von Weiß und Piccard abweichen; da der Grund der Differenzen nicht aufgeklärt ist, sind in diesem Aufsätze eben im Hinblick auf die Übereinstimmung mit den optischen Messungen nur die Angaben dieser letzteren Autoren verwendet worden.

²⁰ Daß sich die Absorptionskurven für die verschiedenen Temperaturen bei manchen Wellenlängen sämtlich in einem Punkte schneiden, ist übrigens — nach einer bekannten Regel — ein Zeichen dafür, daß die Absorption innerhalb der durch die Meßgenauigkeit gegebenen Grenzen nur durch zwei Molekelgattungen bewirkt wird; dies bildet also eine experimentelle Stütze einer früher (zu Beginn des Abschnitts 2) erwähnten grundlegenden Voraussetzung.

²¹ C. K. Plyler, Journ. Opt. Soc. Am. 9, 1924, S. 545.

²² Vgl. auch Tables Annuelles 4, S. 662.

lich erscheinen, daß der wahre Wert für c_0 merklich unter, jedoch nicht über dem gewählten Betrag liegt.

Mit $c_0 = 0.39$ ergeben sich die in Tabelle 4 verzeichneten Werte für c ; diese wurden nach einem im folgenden Abschnitte geschilderten thermodynamischen Verfahren ausgeglichen. Mit Hilfe der ausgeglichenen Werte wurden sodann die Suszeptibilitäten bzw. Absorptionskoeffizienten zurückgerechnet, wobei die willkürlichen Konstanten χ_α und χ_β , bzw. k_α und k_β aus den bei 0° und 60° gemessenen Werten bestimmt wurden. In den Abbildungen 1—5 sind die rückgerechneten Werte durch die Kurven,

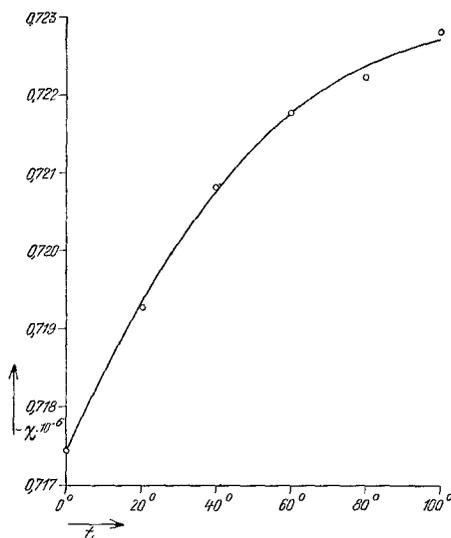


Fig. 1.
Suszeptibilität.

die experimentell gefundenen durch Kreise gekennzeichnet; die gute Übereinstimmung zeigt an, daß der Temperaturverlauf der Messungsergebnisse durch die ausgeglichenen Werte für c tatsächlich sehr befriedigend dargestellt wird; eine Bestätigung für die Absolutwerte ist damit jedoch nicht gegeben.

Tabelle 4.
Gehalt c des Wassers an Eismolekeln.

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
c	(0.390)	0.262	0.154	0.078	0.034	0.000
c (ausgeglichen)	(0.390)	0.262	0.163	0.093	0.052	0.028

4. Spezifische Wärme und Polymerisationswärme. Die Gedankengänge dieses und des folgenden Abschnittes finden sich im wesentlichen bei einigen oben erwähnten Autoren, insbesondere bei T a m m a n n. Eine kurze Wiedergabe der Ableitungen erscheint deshalb angezeigt, weil die strengere

thermodynamische Ausrechnung zu etwas anderen Formeln führt, als sie von früheren Autoren angegeben werden. Vorausgesetzt wird wieder, daß das Wasser aus nur zwei Molekelgattungen besteht, welche eine ideale Lösung bilden. Für die Polymerisation

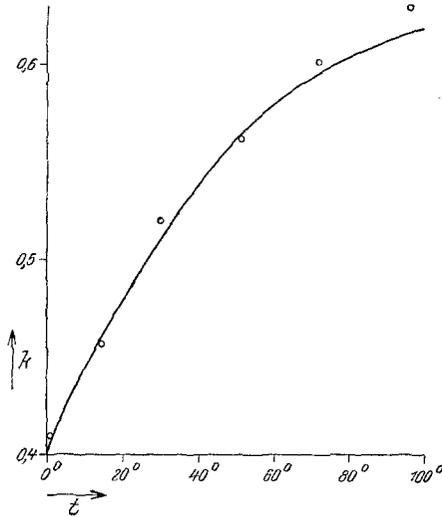


Fig. 2.
Absorption bei 0.970μ .

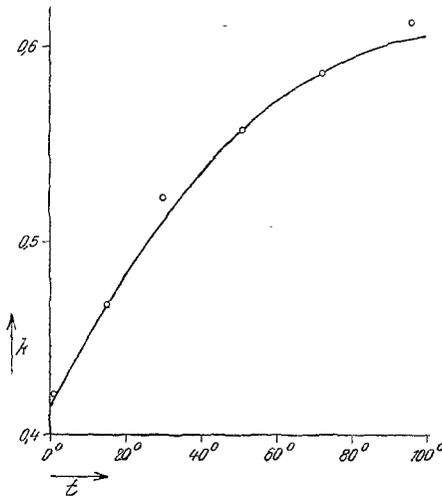


Fig. 3.
Absorption bei 0.975μ .

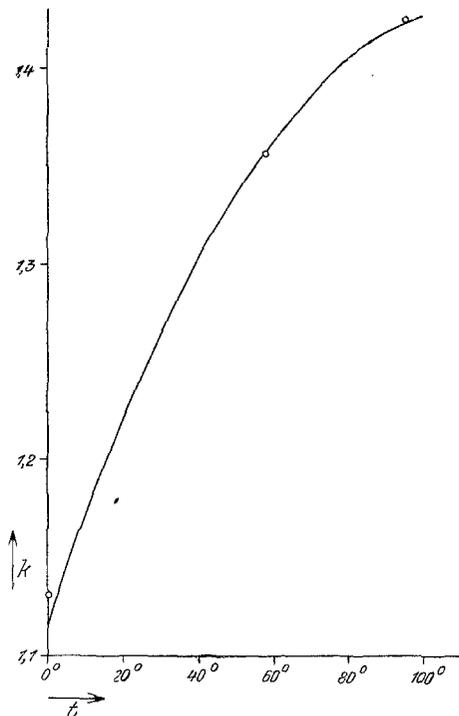


Fig. 4.
Absorption bei 1.171μ .

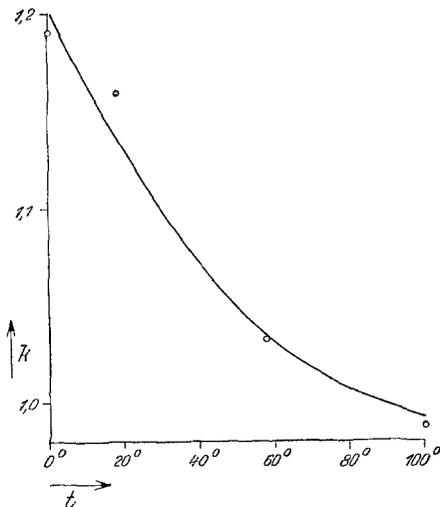
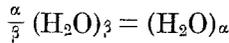


Fig. 5.
Absorption bei 1.250μ .



sei die Abnahme des Wärmehaltes mit $18.02 \alpha h$ bezeichnet; h bedeutet die Polymerisationswärme, bezogen auf 1 g. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich, wenn die Molenbrüche der beiden Formen mit N_1 und N_2 bezeichnet werden, zu

$$K = \frac{N_1}{N_2} \frac{\alpha}{\beta} = \frac{c}{1-c} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{c}{1-c} \right)^{\frac{\alpha}{\beta} - 1} \quad (3)$$

unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$N_1 = \frac{\frac{c}{\alpha}}{\frac{c}{\alpha} + \frac{1-c}{\beta}}; N_1 + N_2 = 1. \quad (4)$$

Die Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{c(1-c)^2} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \frac{c}{1-c} \right) \cdot \frac{dc}{dT} = - \frac{18.02 \alpha h}{RT^2} \quad (5)$$

läßt sich nun kombinieren mit dem Ansatz für die spezifische Wärme (auf 1 g bezogen)

$$C_p = C_{p_2} - c(C_{p_2} - C_{p_1}) - h \frac{dc}{dT}, \quad (6)$$

worin C_{p_1} und C_{p_2} die spezifischen Wärmen der beiden Molekelgattungen bedeuten. Unter Eliminierung von h ergibt sich:

$$C - c(C_{p_2} - C_{p_1}) = C_p - \frac{RT^2}{18.02 \alpha} \cdot \frac{1}{c(1-c)^2} \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \frac{c}{1-c} \right) \left(\frac{dc}{dT} \right)^2. \quad (7)$$

In dieser Gleichung bleiben nicht weniger als vier Konstanten offen, nämlich α , β , C_{p_1} und C_{p_2} . Der Wert von β ist unter den gegebenen Umständen ($\beta/\alpha \leq 1/2$; $c < 1/2$) von geringem Einfluß; umgekehrt kann man natürlich weder aus dieser Gleichung noch aus der analogen Beziehung, die aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante folgt, irgendwie auf die Größe β schließen. Aber auch α läßt sich nicht mit einiger Sicherheit bestimmen; die folgenden Rechnungen wurden mit $\alpha = 9$ ausgeführt²³, es geben jedoch auch andere Werte, z. B. $\alpha = 6$, noch

²³ Eine endgültige Entscheidung über die Molekelgröße α könnte die Strukturbestimmung des Eises erbringen; vgl. hierzu jedoch R. W. G. Wyckoff, Structure Coryf stals, New York 1924, S. 265.

einigermaßen plausible Resultate für C_{p_1} und C_{p_2} . Mit $\alpha = 9$ und $\beta = 3$ und den in den Internationalen kritischen Tabellen für C_p angegebenen Werten wurde $C_{p_1} = 0.62$; $C_{p_2} = 0.83$ gefunden; der Wert für die spezifische Wärme C_{p_1} der Eisform liegt merklich höher als die spezifische Wärme des Eises 0.484, in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erscheinung, daß die spezifische Wärme im flüssigen Zustande größer ist als im festen.

Man kann nun aus Gleichung (6) unter Benutzung des Kirchhoffschen Satzes

$$h = h_0 + (C_{p_2} - C_{p_1}) t \quad (8)$$

unter Heranziehung der für die verschiedenen Temperaturen vorliegenden Daten die Polymerisationswärme h_0 beim Eispunkt berechnen (Tab. 5).

Tabelle 5.

Polymerisationswärme h_0 beim Eispunkt.

Aus dem Wert für	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°
h_0 (cal)	37.0	35.2	32.9	34.0	32.0	(51.2)	(73.3)

Der große Betrag der Abweichungen bei den höheren Temperaturen ist (vgl. Gleichung 7) darauf zurückzuführen, daß die Größe dc/dT bei höheren Temperaturen nur mit einer sehr geringen relativen Genauigkeit bekannt ist; dennoch hat man in den Abweichungen wohl ein Anzeichen dafür zu sehen, daß bei höheren Temperaturen noch eine andere Umwandlung stattfindet, eine Schlußfolgerung, welche die am Ende des ersten Abschnittes ausgesprochene Vermutung bestätigt. Mit Hilfe des Mittelwertes $h_0 = 34.3$ und des festgehaltenen Wertes $c_0 = 0.39$ wurden nach Gleichung (5) die ausgeglichenen Werte für c berechnet, die in Tabelle 4 angeführt und im vorhergehenden Abschnitt im Hinblick auf die optischen und magnetischen Daten diskutiert worden sind.

5. V o l u m e n. In den Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Volumens

$$V = V_1 (1 + \varepsilon_1 t) c + V_2 (1 + \varepsilon_2 t) (1 - c) \quad (9)$$

gehen wieder vier unbestimmte Konstanten ein. Mit $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0.00107$; $V_1 = 1.091$ (gleich dem spezifischen Volumen des Eises); $V_2 = 0.9416$ erhält man durch Rückberechnung des Volumens die in Tabelle 6 angegebenen Werte.

Tabelle 6.
V o l u m e n.

	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
V(gem.)	1.0001	1.0003	1.0018	1.0043	1.0078	1.0170	1.0290	1.043
V(ber.)	1.0001	1.0010	1.0020	1.0032	1.0072	1.0170	1.0307	1.047

Die befriedigende Übereinstimmung zeigt, daß die aus optischen und magnetischen Messungen für c abgeleiteten Werte zu plausiblen Beträgen für die Volumina und Ausdehnungskoeffizienten der beiden Molekelformen führen, also mit den Volummessungen gut vereinbar sind; eine weitergehende Bestätigung der Berechnungsgrundlagen wird man in der Übereinstimmung nicht erblicken können.

Nach dem Vorgange Tammanns wurden auch die Formeln für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante und des Volumens in Analogie zu den Gleichungen des vorhergehenden Abschnittes abgeleitet. Im Gegensatz zu Tammann, dessen Formeln gewisse Abweichungen gegenüber den hier gebrauchten aufweisen, zeigt sich, daß man auch auf diesem Wege nicht zu einer einigermaßen zuverlässigen Bestimmung der Größe α gelangt, vor allem wegen der Unsicherheit, mit welcher die Druckabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der Molekel $(\text{H}_2\text{O})_3$ behaftet ist. Da für die Bestimmung der Konstanten bei der Diskussion des Druckeinflusses ein noch weiterer Spielraum offen bleibt, soll von einer Wiedergabe der umständlichen Berechnungen an dieser Stelle abgesehen werden.

6. **Schlußfolgerungen.** Den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bildete die Frage, welche Wege zur weiteren Aufklärung des molekularen Zustandes des Wassers sein könnten. Vor allem wird eine Ausdehnung der Messungen, welche die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten betreffen, bis zu größeren Wellenlängen nicht nur zu einer weiteren Sicherstellung des Temperaturverlaufes der Größe c , sondern auch zu einer wesentlichen Verschärfung in der Abschätzung der Absolutwerte führen können. Die Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten könnte vielleicht zuverlässigere Aufklärungen über den Einfluß des Druckes auf das Polymerisationsgleichgewicht beibringen als die Druckabhängigkeit des Volumens und damit eine gute Grundlage für die Bestimmung der Molekelgröße der polymeren Form liefern.

Von großer Bedeutung wäre die Ermittlung der Kristallstruktur des Eises, welche die Größe α sofort ergeben würde, eine Aufgabe, deren besondere Schwierigkeit durch die Neigung des Eises zur Zwillingsbildung bedingt ist. Neue Messungen der Suszeptibilität wären bezüglich des Wassers wegen der Unstimmigkeit der vorliegenden Messungen untereinander, bezüglich des Eises wegen der Unstimmigkeit gegenüber den optischen Messungen wichtig.

Von anderen Messungen, insbesondere der Eigenschaften wässriger Lösungen von Nichtelektrolyten, wird man zu einem späteren Zeitpunkte wesentliche Aufklärungen erwarten können.

Zusammenfassung.

1. Der Temperaturverlauf des Gehaltes c des Wassers an Molekeln der polymeren Eisform $(\text{H}_2\text{O})_n$ läßt sich aus Daten,

welche für die Absorptionskoeffizienten des ultraroten Lichtes vorliegen, in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Suszeptibilitätsmessungen ableiten.

2. Die Absolutwerte der Größe c lassen sich auf Grund von Messungen der Absorptionskoeffizienten, ferner des Volumens von Wasser und von wässerigen Urethanlösungen, allerdings nicht mit besonderer Genauigkeit, abschätzen.

3. Die für den Gehalt des Wassers an Eismolekeln abgeleiteten Werte stehen mit den Messungen der spezifischen Wärme und des Volumens in guter Übereinstimmung.

4. Die thermodynamischen Formeln, welche bei der Behandlung der Frage des molekularen Zustandes des Wassers zu verwenden sind, werden abgeleitet.

5. Die Methoden, welche zur Aufklärung des vorliegenden Problems in Betracht kommen, werden einer Besprechung unterzogen.

Der Verfasser nimmt gern die Gelegenheit wahr, Herrn Prof. Dr. E. Abel für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit herzlich zu danken.
