

Elektronenbeugungsuntersuchung an Flüssigkeiten

III. Wasser¹

Von G. ROTH²

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **18 a**, 520—525 [1963]; eingegangen am 28. Januar 1963)

Der Vergleich von Elektronenbeugungsaufnahmen des Wassers mit solchen mehratomiger Flüssigkeiten führt zu einer direkten Deutung der vier bei Wasser gefundenen Beugungsringe. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die Flüssigkeitsordnung des Wassers aus besonders stabilen Assoziationskomplexen besteht, in welchen die relativen Abstandsschwankungen zwischen benachbarten Wassermolekülen nur etwa 5% betragen. Für die Struktur dieser Komplexe ergaben sich im wesentlichen die von EUCKEN aus thermodynamischen Daten abgeleiteten Formen, die mit entsprechenden Teilbereichen des Eisgitters übereinstimmen. Lediglich der Abstand nächstliegender Nachbarn mußte geringfügig von 2,76 Å auf 2,9 Å vergrößert und die einheitlich 109,5° betragenden Valenzwinkel der Eisstruktur auf 106° und 103° verringert werden. Die Größe der Assoziationskomplexe bewegt sich dabei etwa zwischen zwei und acht Wassermolekülen. Zwischen diesen verschiedenen Assoziationskomplexen konnte kein besonderer Ordnungszustand festgestellt werden. Die mittleren Abstandsschwankungen zwischen solchen Wassermolekülen, welche benachbarten Komplexen angehören und sich bei deren dichter Packung berühren, liegen in der Größenordnung von 20%.

Die Auswertung von RÖNTGEN-Beugungsaufnahmen von Wasser³⁻⁸ war fast ausschließlich mit Hilfe der FOURIER-Methode von ZERNIKE und PRINS⁹ durchgeführt worden. Die Deutung der dabei erhaltenen Molekülverteilungskurven führte im allgemeinen auf eine verwackelte kristalline Struktur der flüssigen Phase des Wassers. Dieses Ergebnis stand in einem gewissen Widerspruch zu physikochemischen Messungen, welche zu der Vorstellung von Assoziationskomplexen geführt hatten. EUCKEN¹⁰ wies darauf hin, daß die aus den RÖNTGEN-Messungen erhaltenen Molekülverteilungskurven keinen schlüssigen Beweis der quasikristallinen Struktur des Wassers darstellten und auch im Sinne von Assoziationskomplexen gedeutet werden könnten. In vorliegender Arbeit kann eine direkte Deutung der einzelnen Wasserbeugungsringe gegeben werden. Sie führt wieder auf die Vorstellung von besonders stabilen Assoziationskomplexen.

1. Meßergebnisse

Bei vorliegender Untersuchung wurden Elektronenbeugungsaufnahmen von freitragenden Wasser-

folien in Durchstrahlung gemacht. Über die dabei benutzte Technik der Druckdrosselung, um derartige Objekte mit relativ hohem Dampfdruck in einer Elektronenbeugungsapparatur untersuchen zu können, wurde in Teil I schon ausführlich berichtet. Die dabei erhaltenen Beugungsaufnahmen enthielten vier Beugungsringe, von denen unter Benutzung der BRAGGSchen Gleichung die zugehörigen BRAGG-Abstände berechnet wurden. Sie sind in Tab. 1 zusammen mit den entsprechenden Werten einer RÖNTGEN-Beugungsuntersuchung³ aufgeführt. Innerhalb der Meßgenauigkeit von 2% besteht Übereinstimmung zwischen den RÖNTGEN- und den Elektronen-Beugungswerten.

MEYER (RÖNTGEN-Beugung)	3,13	2,12	1,34	0,89
eigene Messung (Elektronen-Beugung)	3,11	2,09	1,34	0,88

Tab. 1. Vergleich der mit RÖNTGEN- und mit Elektronen-Strahlen gemessenen BRAGG-Abstände des Wassers (Werte in Å, Meßfehler etwa 2%).

Die Wasserbeugungsringe waren dabei alle verhältnismäßig breit und intensitätsschwach und hatten deshalb Ähnlichkeit mit den intramolekularen

¹ 3. Teil einer Dissertation (D 188, 1961), durchgeführt am I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin. — 1. Teil: Z. Naturforschg. **17 a**, 1022 [1962]; 2. Teil: Z. Naturforschg. **18 a**, 516 [1963], voranstehend.

² KFA Jülich, Institut für Reaktorwerkstoffe.

³ H. H. MEYER, Ann. Phys., Lpz. **5**, 701 [1930].

⁴ E. AMALDI, Phys. Z. **32**, 914 [1931].

⁵ G. W. STEWART, Phys. Rev. **37**, 9 [1931].

⁶ S. KATZOFF, J. Chem. Phys. **2**, 841 [1934].

⁷ J. MORGAN u. B. E. WARREN, J. Chem. Phys. **6**, 666 [1938].

⁸ G. W. BRADY u. W. J. ROMANOW, J. Chem. Phys. **32**, 306 [1960].

⁹ F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

¹⁰ A. EUCKEN, Z. Elektrochem. **52**, 255 [1948].



Interferenzen der in Teil I und II behandelten Flüssigkeiten. Dies war insofern überraschend, da das einzelne Wassermolekül wegen der geringen Streuamplitude der Wasserstoff-Atome keine intramolekularen Interferenzen ergibt. (Darüber lagen schon RÖNTGEN-Beugungsmessungen vor, und auch die mit Elektronen gemachten Kontrollaufnahmen von Wasserdampf zeigten keine Beugungsringe. Somit müssen alle beim flüssigen Wasser beobachteten Beugungsringe intermolekularen Ursprungs sein.) Die dieser Beobachtung zugrunde liegenden Aufnahmen waren mit 70 kV-Elektronen gemacht worden. Um sicher zu gehen, daß sie nicht durch zu starke Mehrfachstreuung verfälscht waren, wurden zur Kontrolle auch Aufnahmen mit 500 kV-Elektronen gemacht. Die Möglichkeit hierzu bot sich an einem VAN-DE-GRAAFF-Generator mit kombinierter Elektronenbeschleunigungsröhre. Obwohl bei diesen Versuchen auf Grund der größeren Beschleunigungsspannung die Mehrfachstreuung um mindestens eine Größenordnung zurückgegangen sein mußte, ergab sich dabei der gleiche Sachverhalt. Damit war gezeigt, daß die breite Form der Wasserbeugungsringe reell und nicht durch erhöhte Mehrfachstreuung nur vorge-täuscht war.

2. Deutung der Meßergebnisse

a) Die drei äußeren Beugungsringe

Die Beobachtung, daß die Wasserbeugungsringe das Aussehen von intramolekularen Interferenzen haben, legte es nahe, zu prüfen, inwieweit sie auf „intramolekulare“ Interferenzen einzelner Assoziationskomplexe zurückzuführen sind. (Die Assoziationskomplexe werden dabei als „Übermoleküle“ aufgefaßt, in welchen die einzelnen Wassermoleküle die Rolle der atomaren Streuzentren übernommen haben.) EUCKEN¹⁰ hatte auf Grund thermodynamischer Berechnungen schon weitgehende Aussagen über Größe und Gestalt solcher Wasserassoziationskomplexe gemacht. Danach treten bevorzugt Zweier-, Vierer- und Achterkomplexe auf (Abb. 1), wobei deren zahlenmäßige Zusammensetzung temperaturabhängig ist. Tab. 2 gibt für zwei Temperaturen an, wie viele der Wassermoleküle jeweils nicht-assoziiert ($m=1$) bzw. in Zweier-, Vierer- und Achterkomplexen enthalten sind.

Es wurde nun für das 20 °C-Gemisch von Assoziationskomplexen die reine Partikelstreuung (Assoziationskomplex = Partikel) berechnet, d. h. es wurde

	$m=1$	$m=2$	$m=4$	$m=8$
0 °C	4	31	28	38
20 °C	6	39	30	25

Tab. 2. Prozentuale Verteilung der Wassermoleküle bei 0 °C und 20 °C auf die verschiedenen Assoziationskomplexe (nach EUCKEN¹⁰).

so getan, als läge ein entsprechendes „Gas“ von Assoziationskomplexen vor, in welchem auf Grund der geringen Packungsdichte interpartikuläre Interferenzen vernachlässigt werden können. Es braucht dann

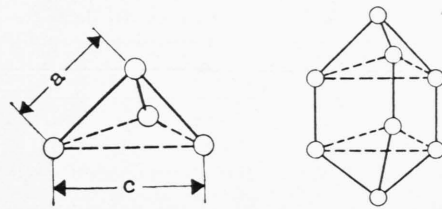


Abb. 1. Viererkomplex $(\text{H}_2\text{O})_4$ und Achterkomplex $(\text{H}_2\text{O})_8$ des Wassers nach EUCKEN. Die Kreise bezeichnen dabei die Mittelpunkte der einzelnen H_2O -Moleküle, welche längs der ausgezogenen gezeichneten Linien über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die gleichen Molekülanordnungen treten auch im Tridymitgitter des Eises auf und haben hier folgende Abmessungen: Abstand benachbarter Moleküle (a) 2,76 Å, Abstand übernächster Moleküle (c) 4,50 Å.

nur auf jede Sorte von Assoziationskomplexen die DEBYESche Formel für Gasinterferenzen angewendet zu werden:

$$I(\vartheta) = \sum_{i,k} f_i f_k \frac{\sin x_{ik}}{x_{ik}}, \quad (1)$$

[$x_{ik} = 2\pi r_{ik} \cdot b$ mit $b = (2 \sin \vartheta/2)/\lambda$, wobei ϑ der Streuwinkel ist].

Damit wurden für die einzelnen Komplexe die zugehörigen Streukurven berechnet und diese dann entsprechend den prozentualen Häufigkeiten von Tab. 2 zu einer resultierenden Streukurve zusammengesetzt. Dabei wurden folgende Vernachlässigungen gemacht: a) Vernachlässigung der Streuung der H-Atome, b) Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren [d. h. es wurden nur die $(\sin x)/x$ -Terme berechnet]. Für die inneren Abmessungen der Assoziationskomplexe wurden zunächst folgende Werte benutzt: Für den Abstand der über Wasserstoffbrücken miteinander verbundenen O-Atome wurde nicht der entsprechende Wert des Eisgitters (2,76 Å) benutzt, sondern der Wert, der sich einheitlich bei allen FOURIER-Analysen von RÖNTGEN-Streukurven⁶⁻⁸ als der kleinste bevorzugte Molekülabstand ergeben hatte, nämlich 2,9 Å. Für

den Valenzwinkel an der Pyramidenspitze des Viererkomplexes wurde zunächst der im Eisgitter auftretende Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ beibehalten. Mit diesen beiden Annahmen waren dann alle Abstände r_{ik} innerhalb der verschiedenen Assoziationskomplexe festgelegt. In Tab. 3 sind die b -Werte der so berechneten Beugungsmaxima den experimentell beobachteten Beugungsringen gegenübergestellt.

berechnet	0,268	—	0,449	0,730	1,11
gemessen	—	0,321	0,475	0,746	1,13

Tab. 3. Lage der Maxima der berechneten Streukurve für ein Gemisch von Assoziationskomplexen in der durch den 20°C -Wert der Tab. 2 gegebenen Zusammensetzung, verglichen mit den gemessenen Werten. Angegeben sind die b -Werte [$b = 2(\sin \vartheta/2)/\lambda$] in \AA^{-1} .

[Dabei sind die b -Werte das Reziproke der zugehörigen BRAGG-Abstände, wie sich aus den Definitionsgleichungen $b = 2(\sin \vartheta/2)/\lambda$ und $2 \cdot d_{\text{BRAGG}} \sin \vartheta/2 = \lambda$ ergibt.] Für die gemessenen b -Werte wurden dabei die Mittelwerte aus den in Tab. 1 angegebenen Resultaten von MEYER und den eigenen Messungen aufgeführt.

Die Übereinstimmung bei den drei äußeren Beugungsringen ist schon so gut, daß die Deutung dieser Beugungsringe als intrapartikuläre Interferenzen von Assoziationskomplexen berechtigt erscheint. Die Diskrepanzen bei kleineren b -Werten werden durch die bei der flüssigen Phase des Wassers offenbar nicht mehr zu vernachlässigenden interpartikulären Interferenzen erzeugt, worauf später noch eingegangen werden wird. Hier soll zunächst noch von zwei geringfügigen Abänderungen innerhalb der Vierer- und Achterkomplexe berichtet werden, wodurch die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Werte noch verbessert werden konnte:

Als erstes erwies es sich als günstig, den Valenzwinkel an der Spitze der Pyramide, welche im Vierer- und Achterkomplex auftritt, von $109,5^\circ$ auf 103° zu verringern. Ebenso erwies es sich als zweckmäßig, die beiden Pyramiden, aus denen der Achterkomplex zusammengesetzt ist, um etwa 30° gegeneinander zu verdrehen (Abb. 2). Dabei verringern sich dann die Valenzwinkel der sechs mittleren

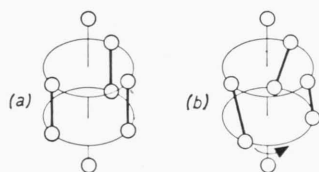


Abb. 2. (a) unverdrillter, (b) verdrehter Achterkomplex.

O-Atome von $109,5^\circ$ auf 106° . In Tab. 4 sind die neuen b -Werte aufgeführt, welche sich für die berechneten Beugungsmaxima der verbesserten Assoziationskomplexe ergeben.

alte Form	0,268	—	0,449	0,730	1,11
neue Form	—	—	0,464	0,740	1,14
gemessen	—	0,321	0,475	0,746	1,13

Tab. 4. Lage der Maxima berechneter Streukurven für ein Gemisch von Assoziationskomplexen. Bei den Werten der ersten Zeile haben sie „Eisform“, bei den Werten der zweiten Zeile sind die oben näher beschriebenen Veränderungen vorgenommen (angegeben die b -Werte in \AA^{-1}).

Zunächst kann festgestellt werden, daß die äußeren drei Beugungsringe der Wasseraufnahmen als intrapartikuläre Interferenzen von Assoziationskomplexen gedeutet werden konnten. Dabei ergaben sich geringfügige Abweichungen von den entsprechenden Teilbereichen des Eisgitters. Diese bestehen in einer Abstandsvergrößerung benachbarter Moleküle von $2,76 \text{\AA}$ auf $2,9 \text{\AA}$ und in einer Verringerung der Valenzwinkel von $109,5^\circ$ auf 106° und 103° . Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß MECKE¹¹ für den (H—O—H)-Winkel des H_2O -Moleküls 105° gefunden hat. Trotz der Vergrößerung des Abstandes zwischen benachbarten Molekülen bleibt der Abstand zwischen übernächsten Molekülen wegen der gleichzeitigen Verringerung der Valenzwinkel im wesentlichen unverändert und liegt wie im Eisgitter bei $4,5 \text{\AA}$.

b) Bestimmung der Abstandsschwankungen

Die Abschätzung der Abstandsschwankungen, welche innerhalb der Assoziationskomplexe auftreten, wurde folgendermaßen vorgenommen: Bei der Berechnung der Streukurven können nach DEBYE¹² Abstandsschwankungen berücksichtigt werden, indem die einzelnen $(\sin x)/x$ -Terme der Gl. (1) noch mit Faktoren $\exp\{-(g_{ik} x_{ik})^2/2\}$ versehen werden. Dabei stellen die g_{ik} die mittleren relativen Abstandsschwankungen der Molekülabstände r_{ik} dar. Die g_{ik} wurden nun solange vergrößert, bis der Intensitätsabfall in den berechneten und den gemessenen Streukurven übereinstimmte. (Da bei den Elektronenbeugungsversuchen keine Intensitätsmessungen möglich waren, wurde hierfür die von

¹¹ H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren, Band I, Springer-Verlag, Berlin 1952, S. 539.

¹² P. DEBYE, J. Chem. Phys. **9**, 55 [1941].

KATZOFF⁶ gemessene RÖNTGEN-Streukurve herangezogen.) Die verschiedenen g_{ik} waren hierbei folgendermaßen aufeinander abgestimmt: Die g_{ik} aller benachbarter Moleküle wurden gleichgroß angenommen, die g_{ik} übernächster Moleküle dem flüssigkeitsstatistischen Charakter der Struktur entsprechend um den Faktor $\sqrt{2}$ größer, zwischen drittnächsten um den Faktor $\sqrt{3}$ größer. Die so bestimmten Abstandsschwankungen lagen für benachbarte Moleküle bei 5%.

Bemerkenswert ist, daß auch für diese kleinsten parakristallinen Bereiche der Assoziationskomplexe die HOSEMANNSche Formel zur Abschätzung der Abstandsschwankungen

$$g = 0,2/n \quad (2)$$

(g : mittlere relative Abstandsschwankungen, n : höchste beobachtbare Interferenzordnung) noch gilt: Die numerische Berechnung der Streukurven hatte ergeben, daß im wesentlichen gebildet wird der Beugungsring bei dem b -Wert

0,475 durch die 2. Ordnung der Interferenz zwischen übernächsten Molekülen (mittlerer Abstand 4,5 Å),

0,746 durch die 3. Ordnung der gleichen Interferenz und durch die 2. Ordnung der Interferenz zwischen benachbarten Molekülen (mittlerer Abstand 2,9 Å),

1,13 durch die 3. Ordnung dieser Interferenz.

(Die 1. Ordnungen dieser beiden Interferenzen kompensieren sich gegenseitig.) Die intrapartikularen Interferenzen der Assoziationskomplexe sind demnach bis zur 3. Ordnung zu beobachten. Nach der HOSEMANNSchen Formel (2) liegen deshalb die Abstandsschwankungen bei 7%. In Anbetracht des Umstandes, daß mit Gl. (2) nur die ungefähre Größe der Abstandsschwankungen angegeben werden kann, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Werten sehr gut.

c) Der innerste Wasserbeugungsring

Zunächst sei noch einmal an die Interferenzeffekte erinnert, die bei mehratomigen Flüssigkeiten beobachtet worden waren (Teil I und II). Hier gab es einmal die intramolekularen Beugungsringe, die durch die innere Ordnung der einzelnen Moleküle zustande kamen und die den bisher besprochenen

intrapartikularen Interferenzen der einzelnen Assoziationskomplexe vergleichbar sind. Zum anderen gab es intermolekulare Interferenzen. Diese hatten ihre Entstehungsursache in der mehr oder weniger geordneten dichten Packung der einzelnen Moleküle. Der innerste Wasserbeugungsring konnte nicht durch intrapartikuläre Interferenzen gedeutet werden. Es liegt deshalb nahe, ihn analog als interpartikuläre Interferenzen zwischen einzelnen Assoziationskomplexen aufzufassen. Allerdings erscheint es von vornherein als unwahrscheinlich, ihn ebenso als parakristallinen Reflex deuten zu können, wie es bei den anderen Flüssigkeiten möglich gewesen war. Denn dort waren die Flüssigkeits-„Bausteine“ durch die einzelnen Moleküle gegeben, waren also von einheitlicher Form, was zu ausgesprochenen Vorzugslagen – z. B. der Parallelorientierung stäbchenförmiger Moleküle – führte. Die Assoziationskomplexe sind dafür von zu unterschiedlicher Größe und Gestalt. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwischen ihnen besondere Ordnungszustände ausbilden können, erscheint recht gering. Sinnvoller ist es, diese Interferenz analog den von HOSEMAN und JOERCHERL¹³ an polydispersen Haufwerken nachgewiesenen Interferenzen als Packungseffekt aufzufassen (je dichter ein System gepackt ist, desto geringer werden die Spielräume der einzelnen Teilchenabstände, desto stärker treten interpartikuläre Interferenzen in Erscheinung). Wie bei den intramolekularen Interferenzen von Gasen, ergibt sich auch bei dieser Art von Interferenzen die Streuintensität aus einer Reihe von $(\sin x)/x$ -Funktionen. Dementsprechend liegt es nahe, nicht den BRAGG-Abstand selbst, sondern den um etwa 25% größeren Wert als zugehörigen mittleren Teilchenabstand zu werten (s. Teil I). Aus dem gemessenen BRAGG-Abstand von 3,1 Å (Tab. 1) ergibt sich so ein Abstandswert von 3,9 Å. Von gleicher Größe ist der mittlere Durchmesser des H₂O-Moleküls: Für den gaskinetischen Durchmesser ergibt sich je nach Meßmethode 4,5 Å bzw. 3,9 Å¹⁴; eine Abschätzung auf Grund von GOLDSCHMIED-Radien liefert 3,5 Å. Der gemessene 3,9 Å-Abstand deutet deshalb darauf hin, daß bei dieser Interferenz der mittlere Teilchenabstand durch den Durchmesser des H₂O-Moleküls bestimmt wird. Daraus muß gefolgert werden, daß dieser Beugungsring nicht als Interferenz zwischen ganzen Assoziationskomplexen,

¹³ D. JOERCHERL, Z. Naturforschg. **12a**, 123 [1957]; **12a**, 200 [1957].

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN 6. Aufl., Band I, 1, S. 369 und 373.

sondern zwischen *einzelnen* Wassermolekülen zustande kommt. Diese Vermutung wird bestätigt durch das Ergebnis einer Auswertung nach dem Ästeverfahren von HOSEMANN (dargestellt z. B. in ¹³). Bei dieser Auswertung muß der Intensitätsverlauf in der Umgebung des Beugungsringes bekannt sein. Da die eigenen Messungen nur dessen Lage ergaben, wurde hierzu wieder die RÖNTGEN-Streukurve von KATZOFF herangezogen. Der Wert dieses Verfahrens liegt darin, daß man damit voraussetzungslos den mittleren effektiven Durchmesser d_{eff} der an der Interferenz beteiligten Partikel bestimmen kann. (Dieser effektive Durchmesser ist definiert durch den Durchmesser derjenigen homogen geladenen Kugel, die in dem zur Auswertung gelangenden Winkelbereich den gleichen Streuintensitätsverlauf aufweist wie das Realteilchen.) Für die beobachtete Wasserinterferenz ergab sich: $d_{\text{eff}} = 1,84 \text{ \AA} \pm 5\%$. Der effektive Durchmesser des Wassermoleküls kann aus seinem Molekülformfaktor durch Bestimmung der GUINIERSchen Näherung im gleichen Winkelbereich, in dem die Wasserbeugungsaufnahmen ausgewertet wurden, ermittelt werden. Dabei ergab sich: $d_{\text{eff}} = 1,74 \text{ \AA} \pm 5\%$. Die Übereinstimmung beider Werte innerhalb der durch die Auswertegenauigkeit bedingten Fehlergrenzen zeigt erneut, daß es sich bei der beobachteten interpartikularen Interferenz nicht um eine solche zwischen ganzen Assoziationskomplexen handeln kann, sondern nur um die zwischen einzelnen Wassermolekülen. Da bei Zimmertemperatur der größte Teil der Wassermoleküle Assoziationskomplexen angehört (Tab. 2), ergibt sich daraus folgende Vorstellung von der Wasserstruktur:

Die verschiedenen Assoziationskomplexe sind dicht gepackt. So berühren sie sich längs der Wirkungssphären ihrer einzelnen Moleküle (Abb. 3). Dabei kommt es im wesentlichen immer nur zwi-

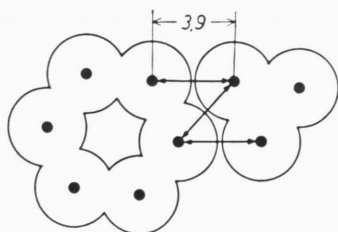


Abb. 3. Ausbildung definierter Abstände zwischen einzelnen Wassermolekülen, die verschiedenen Assoziationskomplexen angehören, bei deren dichter Packung.

schen sich direkt gegenüberstehenden Wassermolekülen zur Ausbildung definierter Abstände, welche durch den Moleküldurchmesser bestimmt sind. Dies führt dann zu der beobachteten interpartikularen

Interferenz. Da davon nur die 1. Ordnung auftritt, ergibt sich nach (2) für die zugehörigen relativen Abstandsschwankungen ein Wert von etwa 20%. Demnach ist die ausgeprägte Ordnung der Wassermoleküle auf die kleinen Bereiche der Assoziationskomplexe beschränkt (dort betragen nach Kapitel 2 b die relativen Abstandsschwankungen nur 5%). Die Abstandsstatistik $P(r)$ der Wasserstruktur sieht deshalb etwa folgendermaßen aus (Abb. 4): Auf Grund

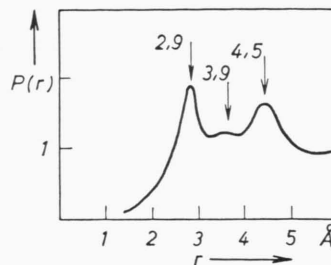


Abb. 4. Abstandsstatistik der Wasserstruktur (schematisch).

der definierten Molekülabstände innerhalb der Assoziationskomplexe entstehen bei 2,9 Å und 4,5 Å ausgeprägte Maxima (2,9 Å: Abstand benachbarter, 4,5 Å: Abstand übernächster Moleküle). Dazwischen gibt es bei 3,9 Å ein drittes, weniger gut ausgebildetes Maximum, das von Abständen herrührt, die bei der dichten Packung der Assoziationskomplexe zwischen gegenüberliegenden Molekülen benachbarter Komplexe bestehen. Die durch FOURIER-Analysen der RÖNTGEN-Streustrahlung gewonnenen Abstandsstatistiken stimmen damit prinzipiell überein. So ergab sowohl die FOURIER-Analyse von KATZOFF ⁶ als auch die von MORGAN und WARREN ⁷ zwei ausgeprägte Maxima bei 2,9 Å und 4,5 Å. Außerdem ist in beiden Fällen zwischen diesen Maxima noch die Andeutung eines dritten zu erkennen – bei KATZOFF für 3,9 Å, bei MORGAN und WARREN für 3,6 Å.

3. Ergebnis der Elektronenbeugungsuntersuchung von Wasser

Zum Schluß seien noch einmal die Ansichten von BERNAL und FOWLER (als Repräsentanten für die RÖNTGEN-Beugungsuntersuchungen) einerseits und EUCKEN andererseits über die Wasserstruktur charakterisiert und mit den Befunden der eigenen Untersuchung verglichen. Nach BERNAL und FOWLER ¹⁵ besteht das Wasser aus Molekülschwärmen unbestimm-

¹⁵ J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 [1933].

ter Größe, aber deutlicher — wenn auch verwackelter — Kristallstruktur, die in Form eines Tridymit- bzw. Quarzgitters angenommen wird. EUCKEN¹⁰ hingegen sieht Molekülassoziationen $(\text{H}_2\text{O})_m$ mit m -Werten zwischen zwei und acht für die Sonderstellung des Wassers als ausschlaggebend an. Bei vorliegender Elektronenbeugungsuntersuchung ergaben sich einerseits Gründe, die quasikristallinen Molekülschwärme *unbestimmter* Größe nach BERNAL und FOWLER durch EUCKENS Assoziationskomplexe zu ersetzen. Andererseits konnte in diesen *kleinsten Bereichen* eine ganz beträchtliche Ordnung nachgewiesen werden, die weit über das für Flüssigkeiten übliche Maß hinausgeht und näherungsweise mit Teil-

bereichen des Tridymitgitters übereinstimmt. Somit will es scheinen, als wäre der Widerspruch zwischen der Vorstellung einer quasikristallinen Wasserstruktur und der von Assoziationskomplexen beseitigt, indem nachgewiesen werden konnte, daß die EUCKENSchen Assoziationskomplexe ganz die Eigenschaften von quasikristallinen Molekülschwärmen besitzen und somit mit diesen identifiziert werden können.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. LASSEN für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. R. HOSEMANN für wertvolle Diskussionen.

Herrn Dipl.-Ing. H. JAKSCHICK danke ich für seine tatkräftige Mitarbeit bei den Experimenten am VAN-DE-GRAAFF-Generator.

The Infra-red Spectrum of the Thiocyanate Group in the Pyridine Complexes of Cu(II), Ni(II) and Co(II)

By C. J. H. SCHUTTE

Chemical Physics Group of the National Chemical and Physical Research Laboratories, C.S.I.R., Pretoria, South Africa

(Z. Naturforschg. **18 a**, 525—530 [1963]; eingegangen am 23. Juli 1962)

The compounds $\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$ and $\text{Ni}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$ were synthesized and their I.R. spectra recorded. The assignment of the vibrational frequencies is given with reference to the crystal structure of these compounds.

$\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ can be determined gravimetrically by precipitation with pyridine and thiocyanate as $\text{Co}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$ ^{1, 2}, $\text{Ni}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$ ³ and $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{NCS})_2$ ⁴. These compounds are stable in vacuum for a few hours, but are readily decomposed by heat. The infra-red spectra of these compounds and their decomposition products were recorded. To help in the identification of the pyridine bands of the complexes, $\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$ and $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ were synthesized and their infra-red spectra recorded. The powder-diffraction and infra-red data for $\text{Co}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$ and $\text{Ni}(\text{Py})_4(\text{NCS})_2$ show that these compounds are isomorphous.

General

The "free" NCS^- ion has three fundamental vibrational modes, all of which are active in the infra-red. The C—N stretching mode (ν_1) occurs at ca.

2060 cm^{-1} , the doubly degenerate bending mode (ν_2) at ca. 480 cm^{-1} and the C—S stretching mode (ν_3) at ca. 750 cm^{-1} (see refs. 5–7).

Several possibilities arise when the NCS^- ion is part of a complex:

1) The ion is *outside* the co-ordination sphere [in complexes of the type $(\text{MX}_n)(\text{NCS})_m$]. The vibrational frequencies of the NCS^- ion would then approximate those of the "free" ion.

2) The ion is part of the complex and is co-ordinated through the nitrogen atom. Two possibilities arise here for the C—N and C—S stretching vibrations in complexes of the type $\text{MX}_4(\text{NCS})_2$ and $\text{MX}_2(\text{NCS})_2$, depending on whether the NCS^- ions are *cis* or *trans* to each other (or otherwise expressed, on whether the angle between the two NCS groups is 180° or smaller than 180°).

¹ G. SPACU and J. DICK, Z. anal. Chem. **71**, 97 [1927].

² A. I. VOGEL, Quantitative Inorganic Analysis, 2nd Ed. Longmans Green, London 1951 p. 463.

³ G. SPACU and J. DICK, Z. anal. Chem. **71**, 442 [1927].

⁴ G. SPACU and J. DICK, Z. anal. Chem. **71**, 185 [1927].

⁵ L. H. JONES, J. Chem. Phys. **25**, 1069 [1956].

⁶ A. TRAMER, C. R. Acad. Sci., Paris **249**, 2531 [1959].

⁷ A. TRAMER, C. R. Acad. Sci., Paris **249**, 2755 [1959].