

VON PROF. DR. R. BRILL

FRITZ-HABER-INSTITUT DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT, BERLIN-DAHLEM

Die Kristallstrukturen einiger Eis-Modifikationen und die Rolle der Wasserstoffbrückenbindung im Eis werden besprochen. Ferner wird die Fähigkeit des Eises, mit anderen Stoffen Mischkristalle zu bilden, behandelt.

Einleitung

Nach Untersuchungen von G. Tammann [1] und P. W. Bridgman [2] sind vom Eis sieben Modifikationen bekannt, deren Existenzbereiche in Abb. 1 angegeben sind.

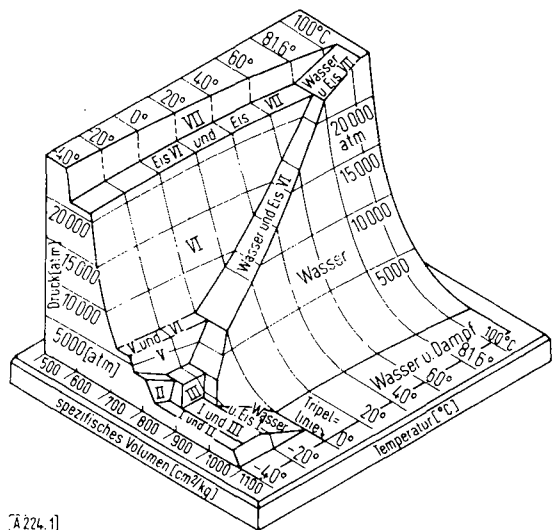


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Eises (aus Zemansky: Heat and Thermodynamics. McGraw-Hill, New York 1957)

Außerdem gibt es eine achte Modifikation, die als Ic bezeichnet wird, und die unterhalb  $-80^{\circ}\text{C}$  metastabil und erst unter  $-120^{\circ}\text{C}$  beständig ist. Ihr Existenzbereich fällt also aus dem Rahmen der Abb. 1 heraus. Von diesen Modifikationen kennen wir Eis I und Eis Ic am besten.

Tabelle 1. Kristallographische Daten einiger Eismodifikationen

Modifikation	Kristallsystem	Dimensionen des Elementarkörpers
I (H)	hexagonal	$a = 4,523 \text{ \AA} (0^{\circ}\text{C})$ $c = 7,367 \text{ \AA}$
I (D)	hexagonal	$a = 4,526 \text{ \AA} (0^{\circ}\text{C})$ $c = 7,369 \text{ \AA}$
Ic (H)	kubisch	$a = 6,350 \text{ \AA} (-130^{\circ}\text{C})$
Ic (D)	kubisch	$a = 6,351 \text{ \AA}$
II (H)	kubisch	$a = 11,25 \text{ \AA} (-190^{\circ}\text{C})$
III (H)	tetragonal [3]	$a = 6,75 \text{ \AA} (-190^{\circ}\text{C})$ $c = 6,79 \text{ \AA}$

[1] Ann. Physik 2, 1 (1900).  
[2] Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 47, 441 (1912); J. chem. Physics 3, 597 (1935); 5, 964 (1937).  
[3] W. B. Kamb u. S. K. Datta, Nature (London) 187, 140 (1960).

Das erstere ist das „gewöhnliche“ Eis, das man beim Abkühlen von Wasser unter dem Gefrierpunkt bei Atmosphärendruck erhält. Die Modifikation Ic bildet sich aber nicht aus I durch Abkühlen. Sie kann vielmehr nur aus dem Dampf oder aus amorphem Eis [\*] erhalten werden und geht oberhalb  $-80^{\circ}\text{C}$  irreversibel in Eis I über. Soweit die kristallographischen Daten der Eismodifikationen bekannt sind, sind sie in Tabelle 1 zusammengestellt. Die in Klammern gesetzten Indizes (H) und (D) stehen für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . Die Kristallstruktur der Modifikation II ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt. In allen anderen Strukturen ist das Bauprinzip das gleiche: Jedes Sauerstoffatom der Wassermoleküle ist von vier anderen tetraedisch umgeben. Die Tetraeder sind in sehr guter Näherung regulär. Nur bei dem unter Druck erhaltenen Eis III mit dem spezifischen Gewicht 1,14 sind sie etwas deformiert [3]. Die Abb. 2 und 3 zeigen die Gitterstrukturen von Eis I und Eis Ic (nur die Sauerstoffatome sind gezeichnet). Die Ähnlichkeit beider Strukturen ist evident. In beiden Fällen dokumentiert sich die wenig dichte Packung der Moleküle durch große Hohlräume, die sich durch das

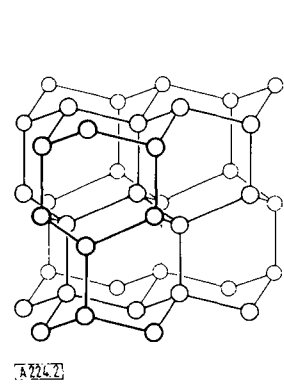


Abb. 2. Struktur von Eis I

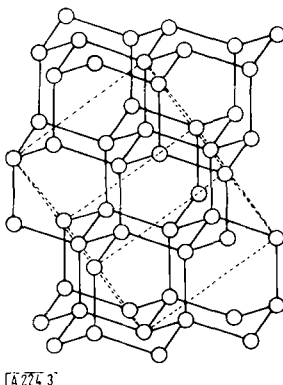


Abb. 3. Struktur von Eis Ic

Gitter hindurchziehen. Der Abstand zweier Sauerstoffatome ist bei gleichen Temperaturen im hexagonalen und im kubischen Eis I gleich. Er beträgt bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in beiden Fällen  $2,75 \text{ \AA}$  und beim hexagonalen Eis in der Gegend des Schmelzpunktes  $2,76 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist charakteristisch für eine Wasserstoffbrücke und führt zu der Annahme, daß die Wasserstoffatome zwischen den Sauerstoffatomen liegen. Diese Annahme ist durch

[\*] Amorphes Eis erhält man durch Kondensation von Wasserdampf unterhalb  $-140^{\circ}\text{C}$ .

Neutronenbeugung bestätigt [4], neuerdings jedoch wieder eingeschränkt worden [5]. Die Neutronenbeugung läßt demnach sowohl eine Lage der H-Atome auf der Verbindungslinie zweier O-Atome (Valenzwinkel am O-Atom  $109,5^\circ$ ) als auch etwas neben dieser Verbindungslinie (Valenzwinkel am O-Atom  $104,5^\circ$  wie bei gasförmigem Wasser) zu.

## Wasserstoffbrücken

Die Wasserstoffbrückenbindungen im Eis sind gerichtet. Nach *Schneider* [6] führt die Bindung der H-Atome an das O-Atom zu einer tetraedischen Elektronenwolke um das O-Atom. Jede Tetraederecke entspricht dann einem Elektronenpaar entsprechend der schematischen Formulierung



Da an zwei Tetraederecken H-Atome gebunden sind, ist das Tetraeder nicht regulär. Die Deformation kann gekennzeichnet werden durch die Lage der Schwerpunkte der Elektronenladung  $-2e$  zwischen Zentrum und Tetraederecken (Abb. 4).

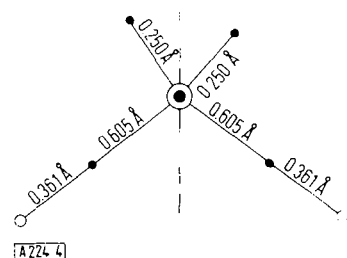


Abb. 4. Lage der Ladungsschwerpunkte von je zwei Valenzelektronen (schwarze Kreise) im Wassermolekül. Die Wasserstoffatome sind durch offene Kreise, das Sauerstoffatom durch den offenen Kreis mit schwarzem Kern gekennzeichnet

*Schneider* [7] benutzte dieses Modell, um die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei im Abstand von  $2,76 \text{ \AA}$  benachbarten Molekülen in Abhängigkeit von der Orientierung zu berechnen. Dabei ergab sich als stabilste Konfiguration die, bei der ein H-Atom auf der Verbindungslinie zwischen zwei O-Atomen liegt. Von den in Abb. 5 gezeichneten Möglichkeiten der Anordnung ist also die in der zweiten Zeile energetisch bevorzugt[\*].

Die Wasserstoffbrückenbindung ist für die abnormen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Eises und des Wassers verantwortlich. Sie verursacht, daß die Dichte des Eises bei  $0^\circ\text{C}$  kleiner ist, als die des Wassers und daß die Dichte des Wassers bis  $4^\circ\text{C}$  zunimmt. Die durch die Wasserstoffbrückenbindung verursachte te-

traedrische Umgebung eines jeden Wassermoleküls mit vier anderen bewirkt nämlich eine sehr locker gepackte Struktur. Beim Schmelzen wird ein Teil der Wasserstoffbrückenbindungen gelöst. Die Moleküle können sich

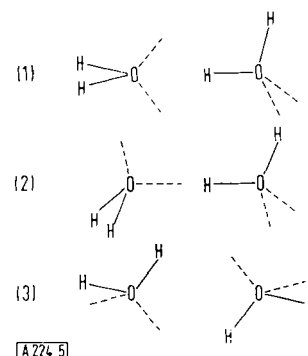


Abb. 5. Mögliche Anordnungen benachbarter Wassermoleküle im Eis

also dichter packen, und so steigt die Dichte an. Da jedoch beim Schmelzen keine Einzelmoleküle gebildet werden, kann die Packung durch weiteres Aufbrechen von H-Brücken noch dichter werden, bis die Dichtezunahme durch die thermische Ausdehnung überkompensiert wird.

In Tabelle 2 sind die Abstände von Sauerstoffatomen angegeben, die durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Diese Abstände sind ein Maß für die Stärke der

Tabelle 2. Abstände von Sauerstoffatomen, die durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind

Verbindung	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Nickel-dimethylglyoxim	2,43
Maleinsäure	2,47
Palladium-dimethylglyoxim	2,49
Kaliumdihydrogenphosphat	2,49
Harnstoffoxalat (starke Bindung)	2,50
Oxalsäuredihydrat (starke Bindung)	2,52
Natriumhydrogencarbonat	2,55
N-Acetylglucosamin	2,56
Bernsteinsäure	2,64
Adipinsäure	2,68
Resorcin	2,68
Pentaerythrit	2,69
Eis	2,76
Harnstoffoxalat (schwache Bindung)	2,8
1-Hydroxyprolin	2,82
Oxalsäuredihydrat (schwache Bindung)	2,87

Wasserstoffbrücken. Die Tabelle zeigt, daß die Wasserstoffbrücke im Eis nicht sehr stark ist, obwohl sie für die Eisstrukturen so wesentlich ist. Dies wird aber dadurch kompensiert, daß jedes Molekül durch vier Wasserstoffbrücken mit seinen Nachbarn verknüpft ist.

## Kristallstruktur

Nehmen wir die Existenz von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen im Eis und von Wasserstoffbrücken zwischen ihnen als gegeben an, so müßte ein vollkommen geordnetes Gitter mit vier nächsten Nachbarn, schematisch und in einer Ebene dargestellt, aussehen, wie es Abb. 6 zeigt. Eine derartige

[4] E. O. Wollan, W. L. Davidson u. C. G. Shull, *Physical Rev.* 75, 1348 (1949); S. W. Peterson u. H. A. Levy, *Acta crystallogr.* 10, 70 (1957).

[5] R. Chidambaram, *Acta crystallogr.* 14, 467 (1961).

[6] W. G. Schneider, *J. chem. Physics* 23, 26 (1955).

[7] W. G. Schneider, *J. chem. Physics* 23, 26 (1955).

[\*] Bei dieser Rechnung sind nur elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt, was jedoch in erster Näherung ausreichend ist.

Anordnung liegt im Eis jedoch nur ausnahmsweise und dann auch nur kurzzeitig vor. Das ergibt sich einerseits aus der Tatsache, daß z. B. Kristalle von Eis I normalerweise keine Polarität in Richtung der c-Achse erkennen

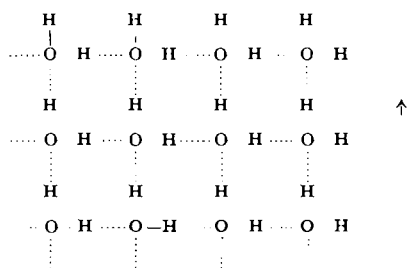


Abb. 6. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in einem idealen Eiskristall

lassen. (Die Anordnung der Abb. 6 müßte z. B. in Richtung des Pfeiles polar sein. Der Pfeil hätte die entgegengesetzte Richtung, wenn die jetzt oberhalb der O-Atome gezeichneten H-Atome unterhalb der O-Atome lägen.) Andererseits zeigt die Neutronenbeugung von Eis I an Stelle des einen H-Atoms auf der Verbindungslinie zwischen zwei O-Atomen zwei halbe H-Atome, jeweils 1 Å vom nächsten O-Atom entfernt [4]. Dieser Befund ist am einfachsten mit der Paulingschen Annahme einer statistischen Verteilung der H-Atome im Eis zu erklären. Danach ist die Atomanordnung lediglich durch die Bedingung gekennzeichnet, daß jedes O-Atom im Eis mit zwei H-Atomen eine Hauptvalenz bildet und mit zwei anderen durch eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft ist, und daß sich auf jeder Verbindungslinie zwischen zwei O-Atomen nur ein H-Atom befinden kann [8]. Eine schematische Darstellung dieser Unordnung zeigt Abb. 7. Eine derartige beschränkte Unordnung

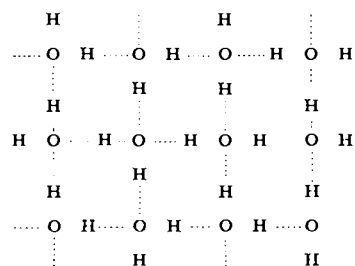


Abb. 7. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse im realen Eiskristall: die Anordnung der H-Atome ist unregelmäßig

führt auch recht exakt zur Nullpunktsentropie des Eises von 0,8 Clausius. Eine solche Unordnung findet sich nicht nur bei Eis I, sondern auch bei Eis Ic. Abb. 8a zeigt das Ergebnis einer Untersuchung der Elektronenbeugung an dieser Modifikation [9]. In der linken unteren und der rechten oberen Ecke befindet sich je ein O-Atom. Die beiden halben H-Atome zwischen den Sauerstoffatomen sind deutlich sichtbar. In Abb. 8b sind die Beiträge der O-Atome subtrahiert, um den Effekt deutlicher zu machen. Eine entsprechende Untersuchung anderer Eismodifikationen liegt noch nicht vor.

Der Grund für die Unordnung im Eisgitter scheint die von M. Eigen gefundene außerordentlich große Beweg-

[8] L. Pauling: Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

[9] G. Honjo u. K. Shimaoka, Acta crystallogr. 10, 710 (1957).

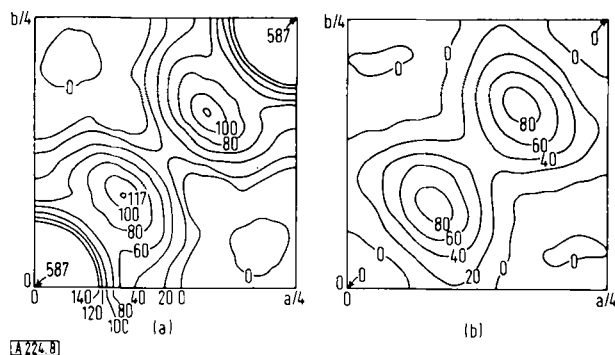


Abb. 8. Fourier-Projektion von Eis-Ic (siehe Text)

lichkeit der Protonen zu sein, die natürlich genau wie im Wasser als  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, jedoch in erheblich geringerer Konzentration vorliegen. Eins der drei in einem  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion vorhandenen Wasserstoffatome wird leicht als Proton an ein benachbartes Molekül weitergegeben, von diesem zum nächsten usw. Da jedes der drei H-Atome die gleiche Chance des Wanderns besitzt, wandern die Protonen unregelmäßig über das Gitter, und so entsteht die statistische Verteilung. Infolgedessen sind auch fast alle Versuche fehlgeschlagen, beim Eis einen Piezoeffekt zu finden, der auftreten sollte, wenn die c-Achse polar ist, wie es bei regelmäßiger Anordnung der H-Atome gefordert wird (Abb. 6). Neuerdings konnten Deubner und Mitarbeiter [10] bei hexagonalem Eis einen Piezoeffekt parallel zur c-Achse nachweisen. Sie untersuchten dünne Blättchen, die sie aus schwach unterkühltem Wasser erhielten. Der Piezoeffekt verschwand mit zunehmendem Alter der Kristalle. Auch bei  $-20^\circ\text{C}$  war er spätestens nach drei bis vier Tagen nicht mehr nachweisbar. Dieser Befund demonstriert den Effekt der Protonenwanderung im Eis.

In Abb. 9 ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten des hexagonalen Eises I von der Temperatur dargestellt. Man sieht, daß zwischen leichtem ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und schwerem

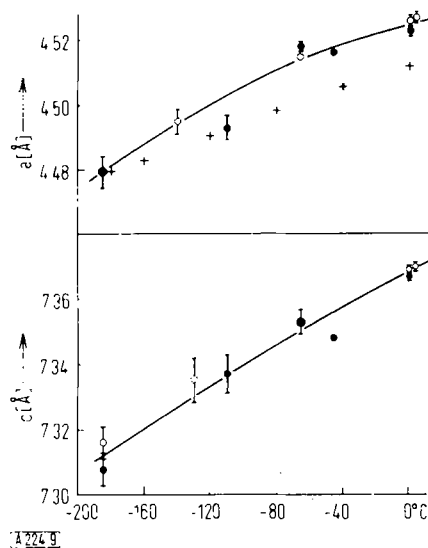


Abb. 9. Gitterkonstanten von Eis I in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Messungen von H. D. Megaw, L. Vegard u. S. Hilles sowie von M. Blackman u. N. D. Lisgarten). (●)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (○)  $\text{D}_2\text{O}$ ; (+) a c/1,633

[10] A. Deubner, R. Heise u. K. Wenzel, Naturwissenschaften 47, 600 (1960).

(D<sub>2</sub>O) Eis keine Unterschiede vorhanden sind. Jedoch liegen die durch die verschiedene Schwingungsamplitude von D und H verursachten Abweichungen in der Größenordnung von einigen Tausendsteln Å [11], also innerhalb der Meßfehlergrenze der in Abb. 9 wiedergegebenen Daten. Von besonderem Interesse sind die in der oberen Hälfte der Figur gezeichneten Kreuze. Sie geben die Länge der a-Achse an, die auftreten müßte, wenn das Achsenverhältnis im Eis gleich dem idealen Achsenverhältnis der dichtesten Kugelpackung  $c/a = 1,6330$  wäre. Dieses Achsenverhältnis ist zu erwarten, wenn alle O–O-Abstände im Eisgitter gleich sind. Das scheint nach diesen Messungen nur bei ganz tiefen Temperaturen der Fall zu sein. Im Widerspruch hierzu stehen Befunde von *S. La Placa* und *B. Post* [12], nach denen das Achsenverhältnis zwischen 0 und –180 °C von der Temperatur unabhängig ist. Zusätzliche Experimente sind erforderlich, um zu entscheiden, welche Ergebnisse als richtig angesehen werden können. Unter diesen Umständen erscheint es gegenwärtig unzumutbar, auf die Folgerungen aus älteren Messungen einzugehen. Von Interesse ist jedoch die Tatsache, daß die neueren Ergebnisse mit den älteren insofern übereinstimmen, als bei höheren Temperaturen das Achsenverhältnis sicher vom idealen Wert abweicht. Diese Abweichung kann entweder bedeuten, daß zwar immer noch alle vier Wasserstoffbrücken zwischen einem Molekül und seinen Nachbarn gleich lang sind, daß aber die Bindungswinkel an den O-Atomen nicht mehr dem idealen Tetraederwinkel (109,47 °) gleichen [13], sondern um  $\pm 0,16^\circ$  davon abweichen, wobei das negative Zeichen für die zur c-Achse parallelen Bindungen und das positive für alle anderen gilt. Zusätzlich muß der Parameter  $z = 1/16$ , der die Lagen der Sauerstoffatome im Elementarkörper definiert, um 0,0004 verkleinert werden. Anderenfalls müssen Unterschiede in den Bindungslängen angenommen werden. Dann bleibt der Parameter  $z = 1/16$ , und die Bindungswinkel an den O-Atomen weichen vom idealen Tetraederwinkel nur um  $0,05^\circ$  ab. Die Abstände zwischen zwei Sauerstoffatomen parallel zur c-Achse sind dann 2,76 Å, während die übrigen 2,77 Å lang sind. Diese zweite Deutungsmöglichkeit hat größere Wahrscheinlichkeit für sich. Senkrecht zu den Bindungen, die parallel zur c-Achse liegen, herrscht nämlich bezüglich der Bindungsrichtungen an den O-Atomen Spiegelsymmetrie, bei der sich eine Konfiguration einstellen kann, die sich vor allen anderen durch eine besonders hohe Bindungsenergie auszeichnet [\*]. Das unterscheidet die zur c-Achse parallelen Bindungen von den übrigen, bei denen Zentrosymmetrie herrscht und bei denen sich dieser Zustand daher nicht einstellen kann [\*\*]. Infolgedessen sollten

[11] Vgl. z. B. *L. S. Bartell, K. Kuchitsu u. J. D. Neui*, J. chem. Physics 35, 1211 (1961). Die beim festen Methan gefundenen Verhältnisse lassen sich wegen der praktischen Gleichheit der Schwingungszahlen der Valenzschwingung auf das Eis übertragen.

[12] *S. La Placa u. B. Post*, Acta crystallogr. 13, 503 (1960).

[13] Vorausgesetzt, daß die H-Atome exakt auf der Verbindungslinie O–O liegen.

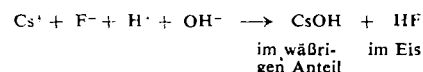
[\*] Es ist das die Konfiguration der Abb. 5 (2).

[\*\*] In diesem Fall bleibt die Bindung O··H··O unverändert, jedoch sind die beiden O-Atome mit ihren anderen Bindungen um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht, wodurch eine leichte Abschwächung der elektrostatischen Wechselwirkung verursacht wird.

die Sauerstoffabstände parallel zur c-Achse etwas kleiner sein, als in den anderen Richtungen.

## Mischkristalle

Wasser bildet viele Einschlußverbindungen, wozu es wegen seiner Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken prädestiniert ist. In diesem Zusammenhang taucht die Frage auf, ob das Wasser im festen Zustand auch Substitutionsmischkristalle zu bilden vermag. Man könnte z. B. daran denken, ein H<sub>2</sub>O-Molekül im Eis durch eine OH-Gruppe zu ersetzen und durch den Einbau von kleinen positiven Ionen in die Hohlräume des Gitters für einen Ladungsausgleich zu sorgen. Das kleinste Ion, das hierfür in Frage kommt, ist Li<sup>+</sup>. Wenn man jedoch Eis aus Lösungen von LiOH kristallisieren läßt, es von der Mutterlauge trennt und abwäscht, so zeigt das durch das Schmelzen dieser Kristalle erhaltene Wasser nicht die geringste Flammenfärbung. Der Versuch verläuft also negativ. Ähnlich läßt sich zeigen, daß die H<sub>2</sub>O-Moleküle im Eis auch nicht spurenweise durch NH<sub>3</sub> ersetzt werden können. Positive Resultate erhält man mit HF und NH<sub>4</sub>F. Vom HF werden nur sehr kleine Mengen aufgenommen. Die Mischkristallbildung kann man mit einem einfachen Versuch nachweisen: Man löst ein wenig CsF in viel Wasser, friert die Hälfte des Wassers und trennt das Eis vom Wasser. Nach dem Auftauen reagiert der gefrorene Anteil sauer. Das nicht-gefrorene Wasser ist alkalisch [14]:



Viel leichter lassen sich zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle durch ein (isoelektronisches) NH<sub>4</sub>-Molekül ersetzen [15]. Das Zustandsdiagramm zeigt Abb. 10. Dielektrische Messungen

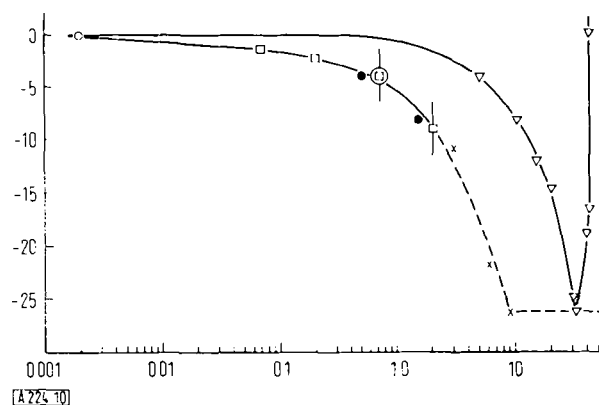


Abb. 10. Zustandsdiagramm des Systems H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>F (Ausschnitt). Untere Kurve: Soliduskurve; obere Kurve: Liquiduskurve  
Ordinate: Schmelzpunkt [°C]  
Abszisse: Gew.-% NH<sub>4</sub>F

an solchen Mischkristallen ergaben, daß NH<sub>4</sub>F die Aktivierungsenergie für die Rotation der molekularen Dipole im Eis erheblich herabsetzt (von 13,5 auf etwa

[14] *R. Brill u. H. Ender*, Nature (London) 176, 925 (1955).

[15] *R. Brill u. S. Zaromb*, Nature (London) 173, 316 (1954); J. chem. Physics 24, 895 (1956).

4 kcal/mol). Wie das Ammoniumfluorid ins Eis eingebaut sein kann, zeigt schematisch Abb. 11.

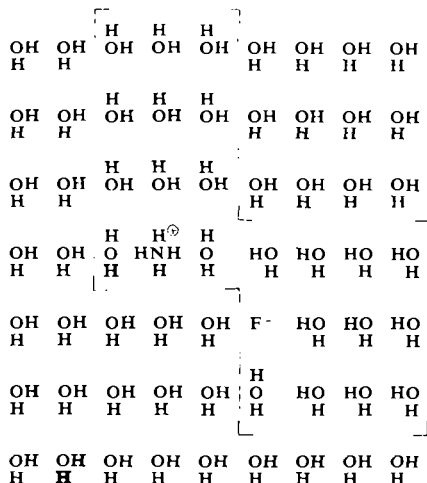


Abb. 11. Schematische Darstellung des Einbaues von  $\text{NH}_4\text{F}$  in Eis. Das Prinzip, daß immer nur ein H-Atom zwischen zwei andersartigen Atomen oder Ionen liegen kann, ist aufrechterhalten. Die Ordnung der H-Atome könnte noch mehr im Sinne von Abb. 7 gestört werden (so daß auch  $\text{NH}_3$  und  $\text{HF}$  im Gitter vorkommen)

Die im Gitter dieser Mischkristalle vorhandenen Ionen wirken mit ihren starken Feldern auf die benachbarten Wasser-Dipole ein und erzeugen in ihrer Umgebung Gitterstörungen, die dann in einiger Entfernung ausheilen. Im Zwischenzustand zwischen dem gestörten und dem ausgeheilten Gitter sind die Dipole leichter beweglich, benötigen also eine geringere Aktivierungsenergie für eine Rotation [16]. Selbstverständlich wird nicht die Aktivierungsenergie aller Dipole in gleicher Weise erniedrigt. Die Aktivierungsenergien werden sich vielmehr „spektral verteilen“, wobei die maximale Aktivierungsenergie die ist, die man bei reinem Eis findet. Diese spektrale Verteilung läßt sich wie folgt nachweisen: Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon$ ) kann man in einem konstanten oder in einem mit der Frequenz  $\nu$  wechselnden elektrischen Feld messen. (Der erste Fall ist im zweiten mit  $\nu = 0$  enthalten.) Ganz allgemein gilt  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ , wobei  $\epsilon'$  der reelle und  $\epsilon''$  der imaginäre Anteil der Dielektrizitätskonstante ist. Die Größe beider Anteile hängt von der Frequenz ab. Sie lassen sich getrennt messen. Für  $\nu = 0$  wird  $\epsilon'' \rightarrow 0$ , und der imaginäre Anteil verschwindet. Cole und Cole [17] haben gezeigt, daß in einem Diagramm mit den Achsen  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  alle Meßpunkte auf einem Halbkreis liegen müssen, dessen Mittelpunkt sich auf der  $\epsilon'$ -Achse befindet, sofern man es mit nur einer Relaxationszeit  $[\tau]$  für die Dipolrotation zu tun hat. Liegt jedoch ein Spektrum von Relaxationszeiten vor, so liegt der Mittelpunkt des Halbkreises nicht mehr auf, sondern unterhalb der  $\epsilon'$ -Achse. Das ist nun bei den Eis- $\text{NH}_4\text{F}$ -Mischkristallen der Fall, nicht jedoch bei reinem Eis (siehe Abb. 12). Der reziproke Wert der dielektrischen Relaxationszeit ( $\tau$ ) der Mischkristalle,

[16] R. Brill, H. Ender u. A. Feuersanger, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1071 (1957).

[17] K. S. Cole u. R. H. Cole, J. chem. Physics 9, 341 (1941).

[\*] Relaxationszeit  $\tau = \frac{1}{\omega}$ , wobei  $\omega$  die Frequenz ist, bei der  $\epsilon''$  ein Maximum hat. Sie ist ein Maß für die Trägheit, mit der ein Dipol dem elektrischen Feld folgt.

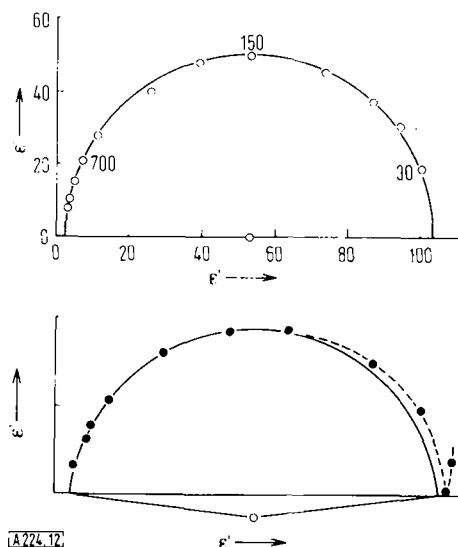


Abb. 12. Cole-Diagramm von Eis (oben) und Eis/Ammoniumfluorid (unten). Das Zentrum des Halbkreises liegt oben auf und unten unter der Abszisse. Die Abweichung einiger Meßpunkte vom Halbkreis, angedeutet durch die gestrichelte Linie, rührt von der Polarisation bei niedrigen Frequenzen her. Die Zahlen am Halbkreis der oberen Figur geben die zu den Meßpunkten gehörenden Frequenzen [Hz] an. Im unteren Teil der Abbildung sind die Achsen nicht kalibriert, weil  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  nicht absolut gemessen wurden, sondern eine für beide gleiche Proportionalitätskonstante enthalten.

entspricht einer Geschwindigkeitskonstante. Seine Temperaturabhängigkeit folgt daher einer Arrhenius-Gleichung

$$\frac{1}{\tau} \sim \nu = k e^{-Q/RT}$$

und dem Spektrum der Relaxationszeiten läßt sich ein Spektrum von Aktivierungsenergien  $Q$  zuordnen. Diese Tatsache drückt sich darin aus, daß die Konstante  $k$  von  $Q$  abhängt (Kompensationseffekt). Man kann daher  $1/\tau$  durch die gleiche Formel beschreiben, die nach E. Cremer [18] für Katalysatoren mit einer Verteilung der Aktivität der „aktiven Zentren“ gilt. Nur ist man beim Eis in der Lage, alle auftretenden Konstanten quantitativ durch physikalisch definierte Größen wiederzugeben. Es gilt nämlich für die Relaxationszeit im Konzentrationsbereich von 0 bis 0,7 %:

$$\frac{1}{\tau} = \nu \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{Q' - Q}{RT_0}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

( $\nu$  – Eigenfrequenz der Rotationsschwingung der Wassermoleküle im Eis;  $\Delta S$  = mit der Rotation verbundene Entropie-Änderung ( $\Delta S \approx 9$  Clausius);  $Q'$  und  $Q$  – Aktivierungsenergie für die Rotation der Dipole in reinem Eis bzw. in den Mischkristallen;  $T_0$  – Schmelzpunkt des Eises;  $T$  = Temperatur, bei der die Messung ausgeführt wurde). Man findet also nicht nur den bei Katalysatoren so häufig beobachteten Kompensationseffekt, sondern die virtuelle Temperatur  $T_0$  entspricht auch hier der höchsten Temperatur, die die Substanz bei ihrer Herstellung gehabt hat. Da für reines Eis  $Q' \rightarrow Q$  ist, so entfällt in diesem Falle das  $T_0$  enthaltende Glied in obiger Formel. Der Kompensationseffekt verschwindet damit.

[18] E. Cremer: Advances in Catalysis and Related Subjects. Academic Press, New York 1955, Bd. VII, S. 73.

Der Wert von Q hängt von der Herstellungsart der Mischkristalle ab (z. B. von der Kristallisationsgeschwindigkeit). Da aber  $T_0$  von der Herstellungsart unabhängig ist, kommt man zu dem Schluß, daß die Statistik der Verteilung der „Zentren“ mit verschiedener Aktivierungsenergie von der Herstellungsart nicht abhängt.

Diese Ausführungen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Wenn sie dazu beigetragen haben, dem mit der Materie weniger Vertrauten einen Einblick in die Struktur und einige damit zusammenhängende Probleme einer so „bekannten“ Substanz, wie es das Eis ist, zu vermitteln, so haben sie ihren Zweck erfüllt.

Eingegangen am 26. April 1962 [A 224]

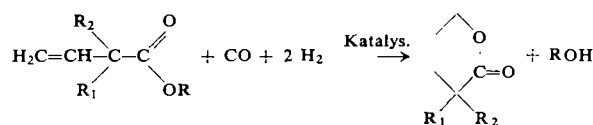
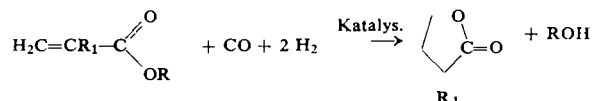
## ZUSCHRIFTEN

### Lactone aus ungesättigten Carbonsäureestern durch Hydroformylierung

Von Dr. J. Falbe und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung G.m.b.H.,  
Schloß Birlinghoven/Siegbreis

Aliphatische und alicyclische  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Carbonsäureester liefern in Gegenwart katalytischer Mengen Dikobaltoctacarbonyl, Raney-Kobalt oder Kobaltsalze als Katalysator mit CO/H<sub>2</sub> zwischen 200 und 350 °C und 100 bis 300 atm in Ausbeuten von 70–90 % gesättigte mono- und bicyclische Lactone. In einigen Fällen kann man auch von den ungesättigten Carbonsäuren ausgehen. Aus Acrylsäureestern werden  $\gamma$ -Butyrolactone und aus Vinylacrylsäureestern  $\delta$ -Valerolactone erhalten.

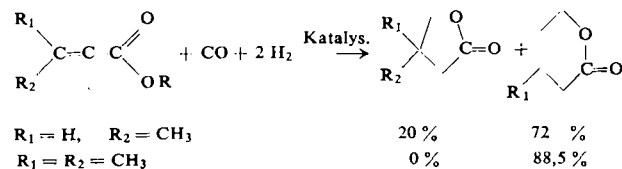


R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>

Bei länger-kettigen Carbonsäureestern tritt unter den Reaktionsbedingungen teilweise Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung ein und es entstehen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern auch  $\delta$ -Lactone neben  $\gamma$ -Lactonen. So ergibt Crotonsäuremethylester  $\delta$ -Valerolacton in 72 % Ausbeute neben 20 %  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -butyrolacton, während im Falle des  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureesters vollständige Isomerisierung in 88,5 % Ausbeute ausschließlich zu  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -valerolacton führt.



Die ungesättigten Ausgangssubstanzen können durch Alkyl-, Alkylen-, Carbäthoxy- und andere funktionelle Gruppen substituiert sein. Alicyclische ungesättigte Carbonsäureester wie Cyclohexen-, Cyclopenten- und Cyclohepten-isobuttersäureester führen zu Homologen des Iridomyrmecins [1].

Überraschenderweise gelang es, auch Zimtsäureester durch Arbeiten mit stöchiometrischen Katalysatormengen in 34 %

Ausbeute zu  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -butyrolacton umzusetzen. Dieser Ester sollte nach Literaturangaben [2] keiner Hydroformylierungsreaktion zugänglich sein und nur Hydrierungsprodukte geben.

Eingegangen am 13. Juni 1962 [Z 359]

Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] F. Korte, J. Falbe u. A. Zschocke, Tetrahedron 6, 201 (1959).

[2] M. Orchin: Advances in Catalysis 5, 385 (1953); R. Hasek, Organic chemical bulletin 27, 1955 (published by the Research Laboratories of the Eastman Company).

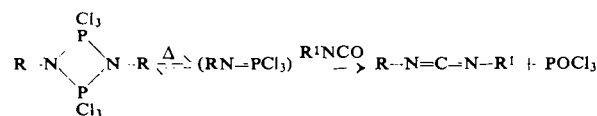
### Reaktion von dimeren Phosphazenen mit Isocyanaten. Eine neue Carbodiimid-Synthese

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. Sayigh

The Carwin Company, North Haven, Connecticut (USA)

Wir haben gefunden, daß dimere Phosphazene, die aus primären Aminen und Phosphorchloriden erhalten werden können, leicht mit polarisierten Doppelbindungen reagieren. Da die Reaktionen erst oberhalb 150 °C eintreten, ist anzunehmen, daß vor der Reaktion Dissoziation in die monomeren Phosphazene eintritt.

Erhitzt man dimeres N-Methyl-trichlorphosphazen (I) mit Phenylisocyanat in o-Dichlorbenzol (175–180 °C), so werden Methyl-phenyl-carbodiimid (II) (Kp<sub>4</sub> = 128 °C; Ausb. 51 %) und Phosphoroxchlorid erhalten. Die Reaktion mit Isocyanaten ist nicht auf die aliphatischen Phosphazene beschränkt. N-Phenyl-trichlorphosphazen (III) reagiert mit Phenylisocyanat unter Bildung von Diphenylcarbodiimid (IV) (Kp<sub>0,7</sub> = 119 °C; Ausb. 34 %).



I: R = CH<sub>3</sub>

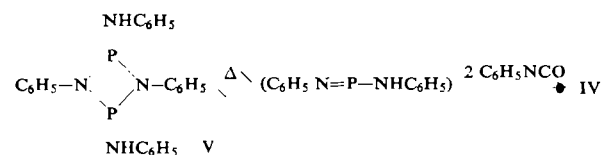
II: R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

III: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

IV: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

In gleicher Weise reagieren I und III mit CS<sub>2</sub> und Kohlendioxid unter Bildung von Isothiocyanaten und Isocyanaten, wie durch IR-Untersuchungen sichergestellt wurde.

Die thermische Depolymerisation und Reaktion mit Isocyanaten erfolgt auch im Falle von Phenyl-phosphazonoanilid (V). So wurde aus Phenyl-phosphazonoanilid und zwei Molen Phenylisocyanat in siedendem o-Dichlorbenzol IV in 41 % Ausb. erhalten.



NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> V