Fortschr. chem. Forsch., Bd. 4, S. 653—781 (1964)

Über die Assoziation des flüssigen Wassers*

Von

WERNER LUCK

Mit 95 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 653
A. Struktur des Eises 654
B. Strukturvorstellungen über das flüssige Wasser 661
Oligomerenhypothesen 661
Netzwerkhypothese 663
Röntgenstreuung am H_2O 664
Flüssigkeitstheorien 672
Abschätzung der freien OH-Gruppen am Schmelzpunkt 678
Aussagen der Ultrarotspektren über H-Brückenbindungen 688
Raman- und Ultrarotuntersuchungen am H_2O 699
Assoziationsaussagen aus dem Wasserspektrum 701
Modellvorschlag für H_2O 714
C. Über den Elektrolyteinfluß auf die Wasserstruktur 721
Die sekundäre Hydratation 721
Die negative Hydratation 734
Der Einfluß der Salze auf die H-Brücken des Wassers 737
Salzeffekt im Cluster-Modell 743
Platzwechselvorgänge in H-Brücken 747
Die lyotrope Ionenreihe 757
Zusammenfassung 771
Literatur 771

Einleitung

Die zwischenmolekularen Kräfte im flüssigen Wasser sind für zahlreiche Vorgänge von ausschlaggebender Bedeutung. Sie sind geradezu grundlegend für große Teile der Kolloidchemie und der Biochemie. Unsere Kenntnisse der zwischenmolekularen Überstruktur des Wassers sind demgegenüber leider noch recht unvollkommen.

Es mag daher nicht unangebracht sein, den derzeitigen Stand unseres Wissens auf diesem Gebiet kritisch zusammenzustellen. Hierbei sei gestattet, als Leitfaden die eigenen Untersuchungen zu benutzen, um das umfangreiche Material in einem engeren Rahmen halten zu können. Als Ausgleich gegen diese gewisse Einseitigkeit sei die Lektüre der guten Darstellung von SAMOILOW (*1*) über die gleiche Materie empfohlen. Dieses während unserer Arbeiten erschienene Buch behandelt die vorliegenden Fragen mehr vom Standpunkt der Platzwechselvorgänge.

* Anmerkung bei der Korrektur s. S. 877

A. Struktur des Eises

Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenstellung der bisherigen Erfahrungen. Aus den IR-Spektren des Wasserdampfes wissen wir (*2*), daß im H_2O-Molekül die beiden Protonen in einem Abstand von 0,96 Å zum Sauerstoff liegen, und mit diesem einen Winkel von 105° 3′ bilden (s. Abb. 1). Nach Neutronenbeugungsversuchen an D_2O-Eis wird letzterer im festen Zustand mit 109,1° zum beinahe exakten Wert des Tetraederwinkels verschoben (O—O—O-Winkel im Eis 109,5°) (*3*). Die Protonen rücken im Eis etwas nach außen, so daß der O—H-Abstand dort 0,99 Å beträgt. Der in Abb. 1 eingezeichnete Kreis-

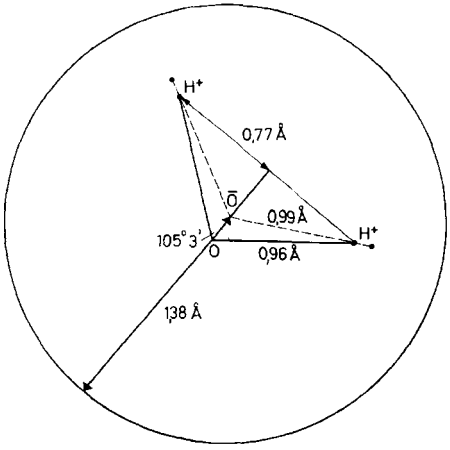


Abb. 1. H_2O-Molekül-Modell (*4*). O Sauerstofflage im Dampf; Ō Sauerstofflage im Eis

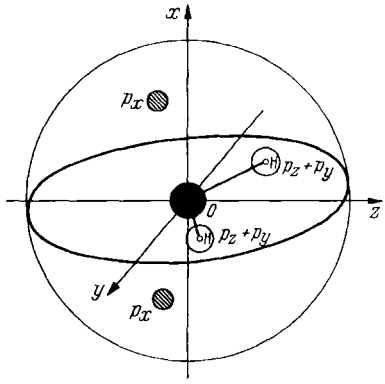


Abb. 2. Ladungsanordnung im H_2O (*4*)

radius stellt den halben Sauerstoffabstand im Eis von 1,38 Å dar (*4*). Nach den Molekülvorstellungen der Wellenmechanik treten am Sauerstoffatom noch zwei nicht valenzmäßig gebundene freie Elektronenpaare P_x auf (*5*). Sie liegen in einer Ebene, die senkrecht steht auf der H—O—H-Ebene (vgl. Abb. 2). Auch diese beiden freien Elektronenpaare P_x bilden mit dem O-Atom einen Tetraederwinkel. Für das H_2O-Molekül wäre demnach eine Koordinationszahl 4 im Gitter zu erwarten; gerade dies zeigen auch die Röntgen- und Neutronenbeugungsbefunde. Die normale Eismodifikation kristallisiert in einer Tridymitstruktur. Ein Modell der Lage *der O-Atome* in der Tridymitstruktur ist in Abb. 3a gegeben. Abb. 3b zeigt das gleiche Modell, von oben betrachtet. Die Abb. 3b läßt die hexagonale Symmetrie des Tridymitgitters erkennen, deren Ursache letzten Endes in der Anordnung der O-Atome zu Sechsringen liegt. Abb. 4 zeigt die hexagonale Symmetrie an makroskopischen Schneekristallen (*6*). Diese weichen je nach den Wachstumsbedingungen mehr oder weniger von der Gleichgewichtsform ab. Bei kleinerer Übersättigung treten die hexagonalen Flächen auf (untere Reihe der Abb. 4).

Ein bevorzugtes Wachstum der Ecken und Kanten tritt bei stärkerer Übersättigung auf, das unter Umständen (vgl. mittlere Reihe der Abb. 4) teilweise ausheilen kann.

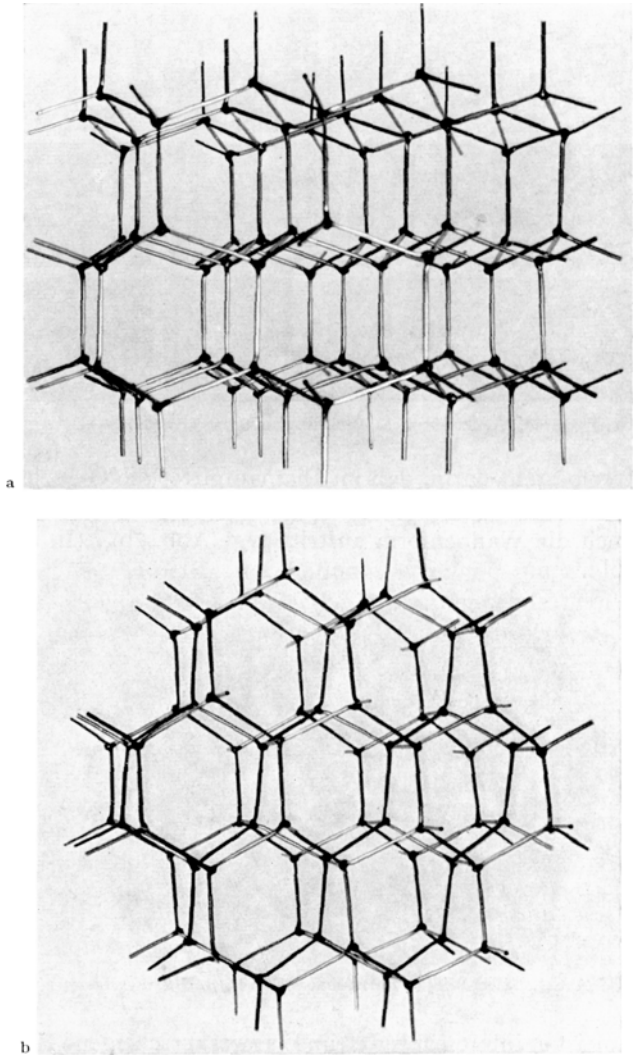


Abb. 3 a u. b. a Tridymitgittermodell für Lage der O-Atome. b Tridymitgittermodell für Lage der O-Atome

Die stark betonten Richtungen der Kraftfelder zwischen den H_2O-Bausteinen verursachen starke Hohlräume im Gitter, die dann zur Dichteanomalie des Wassers und zu anderen Erscheinungen — wie die Bildung von Gashydraten — führen können. Die Größe dieser Hohlräume

ist an Hand von Stuart-Kalotten in Abb. 5 zu erkennen. Der Tetraederwinkel mit der typischen Viererkoordination der Bausteine kommt ebenfalls im kubischen Diamantgitter vor (vgl. Abb. 6). Der Unterschied

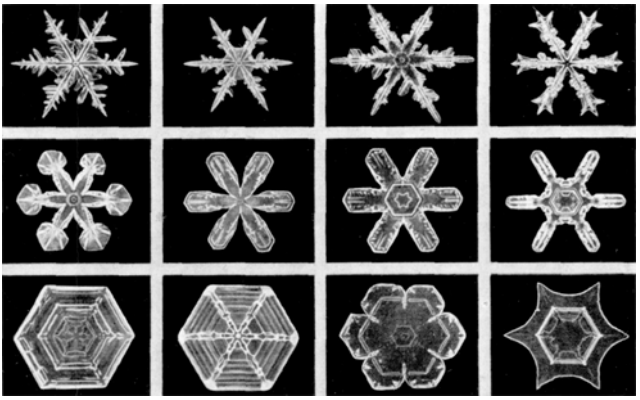


Abb. 4. Mikroskopische Aufnahmen an Schneekristallen (*6*)

beider Gitter besteht darin, daß im Diamantgitter die O-Sechsringe alle in der Sesselform vorliegen (Abb. 7a), während im Tridymitgitter daneben auch die Wannenform auftritt (vgl. Abb. 7b). (In diesem Zu-

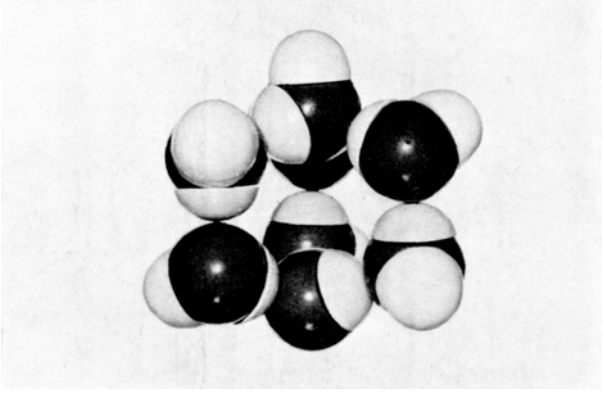


Abb. 5. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des H_2O-Achter-Aggregates

sammenhang ist es interessant, daß im Eis zwei verschiedene H-Bindungslängen längs der *c*-Achse angegeben werden; 2,76 Å und 2,77 Å) (*7*, *8*). Beide Formen unterscheiden sich im Stuart-Modell dadurch, daß bei einem Sechsring die Sesselform keine Schwingungen um die O—O-Abstände zuläßt, während in der Wannenform eine gute Beweglichkeit um die O—O-Achse vorliegt. Wenn die thermische Bewegungsenergie die Wannenform erzwingen sollte, wäre zu erwarten, daß bei tiefen Tempera-

turen die Sesselform stärker vorkommen kann. In der Tat wird bei tiefen Temperaturen, um $-100°$ C, eine Eismodifikation vom Diamanttyp beobachtet (*7*, *8*).

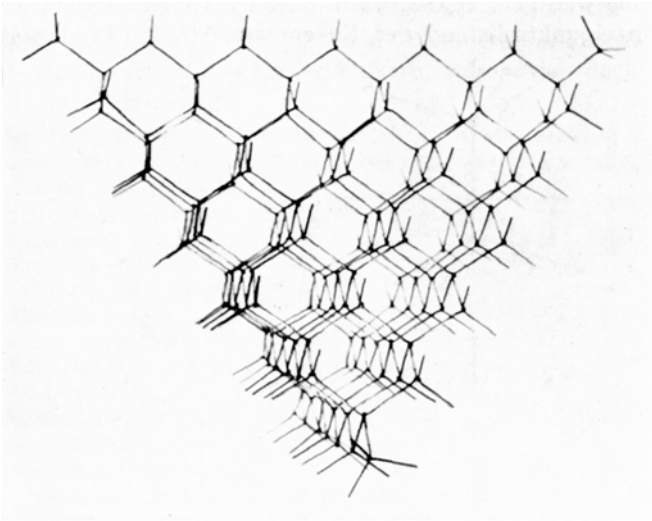
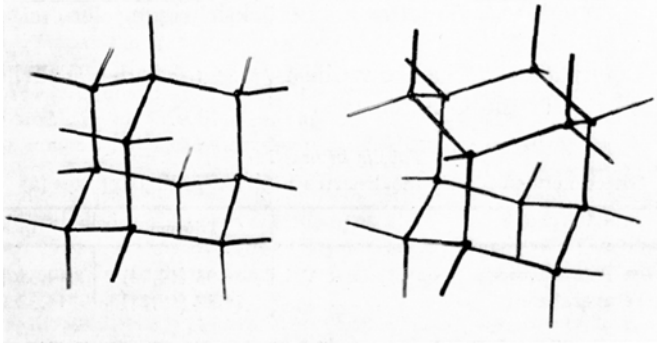


Abb. 6. Modell des kubischen Diamantgitters

Aus der Unsymmetrie der Ladungsverteilung innerhalb der H_2O-Molekeln versuchte BJERRUM (*9*) die Bevorzugung des Tridymitgitters gegenüber einem diamantähnlichen Gittertyp abzuleiten. Beim Tri-



a b

Abb. 7a u. b. a Segment des Diamantgitters — alle Sechsringe in Sesselform. b Segment des Tridymitgitters — Sechsringe in Sessel- oder Wannenform

dymitgitter liegen zwei verschiedene Sauerstoffebenen in bezug auf die O-Atome entweder zentralsymmetrisch (vgl. Abb. 8, *I*) oder spiegelsymmetrisch (8, *II*), wobei die zentralsymmetrische Stellung mit 75% und die spiegelbildliche Stellung mit 25% beteiligt sind. Beim Diamant-

typ kommt dagegen nur die zentralsymmetrische Stellung vor. BJERRUM versuchte nun durch ein vereinfachtes elektrostatisches Modell Energieunterschiede zwischen den beiden Fällen aufzufinden. Hierbei beschreibt er näherungsweise ein H_2O-Molekül durch ein reguläres Tetraeder mit einem Mittelpunktsabstand der Ecken von 0,99 Å. In dessen Ecken

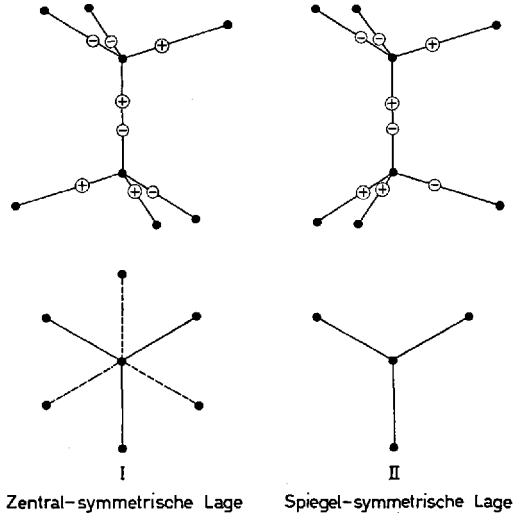


Abb. 8. Elektrostatisches Eismodell nach BJERRUM (*9*). Anordnungsmöglichkeiten der Sauerstoffatome

liegen effektive Ladungen von $\pm 0{,}171$ e. Aus der elektrostatischen Energie $(0{,}171\text{ e})^2 \sum_1 \frac{1}{r_i}$ findet er bei Berücksichtigung der erstnächsten und der zweitnächsten Nachbarn die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte für die Gitterenergie.

Tabelle in kcal/Mol
Gitterenergien für ein idealisiertes Eisgitter nach BJERRUM (*9*)

	Tridymit	Diamant
Für niedrige Temperaturen	14,93 (14,04)	14,51 (13,88)
Für hohe Temperaturen	14,32 (13,21)	14,32 (13,23)

Die Zahlen in Klammern bedeuten die Gitterenergien, wenn nur erstnächste Nachbarn berücksichtigt werden. Aus den Energieunterschieden zwischen den beiden Formen glaubt BJERRUM die Bevorzugung des Tridymitgitters deuten zu können. — Die Verkürzung des O—O-Abstandes bei spiegelsymmetrischer Lage um 0,5 % (*7*) würde mit diesem Ergebnis in Einklang stehen. — Das Bjerrum-Modell ist insofern stark vereinfacht, als die Abstände vom O-Atom für die effektiven Ladungen

der freien Elektronenpaare und für die effektiven Protonenladungen gleich gewählt werden (vgl. Modell der Abb. 46). Im Ergebnis ist unbefriedigend, daß der bei tiefen Temperaturen beobachtete Modifikationswechsel zu einer diamantähnlichen kubischen Form nicht erscheint. Der obige Vorschlag, die verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten der Wannen- und Sesselform in beiden Gittern, wäre daher doch vielleicht einer näheren Diskussion wert.

Eis ist ein Musterbeispiel, wie die gerichteten Kräfte zwischen Kristallbausteinen den Gittertyp bestimmen können. Bei völlig kugelsymmetrischen Kräften ist zunächst die kubisch dichteste Kugelpackung zu erwarten. Ein einfaches und leicht übersichtliches Modell hierfür sind monodisperse Kunststofflatices. Kunststoffkugeln im Größenbereich 0,1 bis 1 μ lassen sich bei Beherrschung der Kinetik leicht mit Hilfe der Emulsionspolymerisation mit recht enger Teilchengrößenverteilung herstellen. Derartige Systeme bilden in wäßriger Dispersion bei genügender Konzentration geordnete Bereiche in kubisch dichtester Anordnung (*10*). Letztere ist gegenüber der rein statistisch gleich wahrscheinlichen hexagonalen Anordnung durch eine geringere Oberflächenenergie ausgezeichnet, die offenbar die kubische Packung erzwingt. Diese Vorstellung gilt dann, wenn die kinetische Energie der Wärmebewegung und die potentielle Energie der Bausteine von ähnlicher Größenordnung sind. Beim Kristallisieren aus der Schmelze oder auch aus Lösungen in der Nähe von den Gleichgewichtsbedingungen ist dies meist erfüllt. Durchbricht man diese Bedingung, z.B. durch Abschrecken, so sind entsprechende Störungen des Kristallwachstums zu beobachten. Beim schnellen Abschrecken kleiner Wassertröpfchen auf die Temperatur der flüssigen Luft wird z.B. amorphes „Eis" erhalten (*11*). Hierbei wurde allerdings nur lichtmikroskopisch das Ausbleiben einer Doppelbrechung beobachtet. Auch Röntgenuntersuchungen scheinen Hinweise auf amorphes Eis zu geben (*7*, *12*).

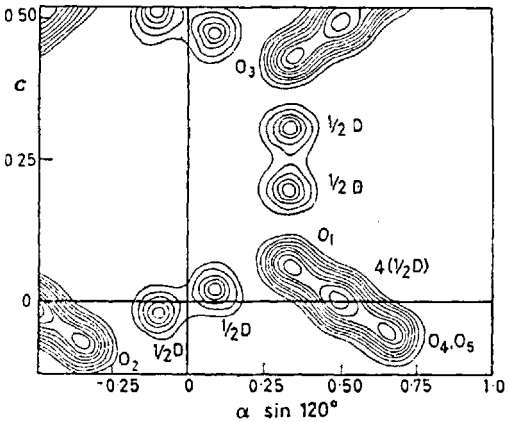


Abb. 9. Neutronenstreudichte in schwerem Eis. Fourier-Projektion auf eine Ebene senkrecht zur *y*-Achse. O-Atom O_1 tetraedrisch von O_2, O_3, O_4 und O_5 umgeben. O_1, O_2 und O_3 in der Projektionsebene. Deuteronendichte: *D* (*3*, *14*)

Viren, die ähnlich wie Latices Kristallgitter bilden, zeigen nichtkubische Gitter dann, wenn die Viren stärker von der Kugelgestalt abweichen (*13*). Ähnlich werden bei der Kristallisation aus atomaren bzw. molekularen Bausteinen bei genügender Symmetrie — wie etwa bei den Edelgasen oder den meisten Metallen — kubische Systeme beobachtet. Andere Kristallsysteme deuten also auf Unsymmetrien der Bausteine.

Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen H_2O-Molekeln im Eis kennen wir heute als sogenannte Wasserstoffbrückenbindung (H-Brückenbindung). Einen interessanten Hinweis auf diese besondere Bindungsart

gibt die Neutronenbeugung am festen D_2O (*3, 14*). Die Dichteverteilung der Deuteronen kann nach der Fourier-Analyse der Neutronenbeugung so aufgefaßt werden, daß im Zeitmittel bzw. im Scharmittel jeweils in

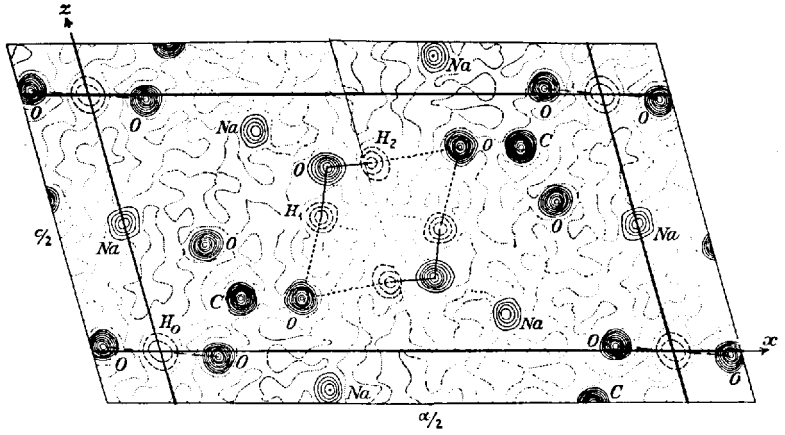


Abb. 10. Neutronendichteprojektion von $NaHCO_3$ auf Ebene senkrecht zur monoklinen Achse (*14, 16*)

der Höhe der vier Tetraederrichtungen der einzelnen O-Atome sich $^1/_2$ Deuteron befindet (Abb. 9). Zwischen zwei O-Atomen liegen demnach zwei Dichtemaxima vom Betrage $^1/_2$. Nach der Neutronenbeugung

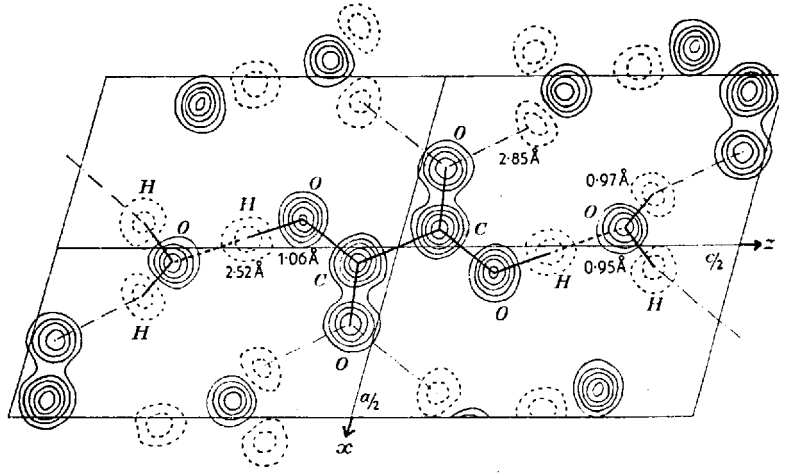


Abb. 11. Projektion der Oxalsäuredihydrat-Struktur mit zwei Sorten H-Brücken. Kürzere H-Brücke (2,52 Å) zwischen COH und OH_2, längere H-Brücke (2,85 Å) zwischen C=O und H_2O (*14, 17*)

bleibt es natürlich offen, ob diese Halbierung der Deuteronen statisch oder dynamisch ist. Dieser Befund erscheint daher durch einen ständigen Platzwechsel der Deuteronen infolge der H-Brückenbindung verständlich.

Man kann davon absehen, etwa anzunehmen, daß das Ergebnis der Abb. 9 durch die Voraussage einer derartigen Dichteverteilung durch PAULING (*15*) induziert wurde, zumal auch eine weitere Bestätigung durch andere Autoren vorliegt (*8, 14*). PAULING hatte aus der ungewöhnlich hohen Entropie des Eises auf diesen Freiheitsgrad des Protonenplatzwechsels geschlossen.

Bei Hydraten wurde eine derartige Aufteilung der Protonendichte bisher nicht beobachtet (*14, 16*). Abb. 10 und 11 zeigen zwei weitere Fourier-Analysen der Neutronenbeugung. Beim Oxalsäuredihydrat (*17*) ist zwar die Entstehung eines H_3O^+-Ions über eine H-Brückenbindung leicht zu erkennen, die Protonen spalten jedoch nicht in zwei Maxima auf. Nach dem Stand der bisherigen Neutronenbeugungsversuche muß also geschlossen werden, daß die Wechselwirkung zwischen H_2O-Molekeln im Kristallzustand besonders stark ist und leicht zu einem Platzwechsel der Protonen führen kann.

B. Strukturvorstellungen über das flüssige Wasser

Oligomerenhypothesen

Schon im vorigen Jahrhundert wurde versucht, die besonderen Erscheinungen des flüssigen Wassers durch die Annahme einer Mischung verschiedener Arten von Wassermolekeln zu erklären (*19, 20, 21*). RÖNTGEN drückte die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung dieser Mischung durch die Worte aus:

„Die Molecüle erster Art, welche wir auch Eismolecüle nennen wollen, da wir ihnen gewisse Eigenschaften des Eises beilegen werden, gehen durch Wärmezufuhr in Molecüle zweiter Art über; wird dagegen dem Wasser Wärme entzogen, so wird ein entsprechender Theil Eismolecüle wieder zurückgebildet. Wir halten das nicht unterkältete Wasser für eine bei jeder Temperatur gerade gesättigte Lösung von Eismolecülen, welche um so concentrierter ist, je niedriger ihre Temperatur ist."

Während WHITING (*19*) und RÖNTGEN (*20*) diese Deutung nur allgemein und qualitativ als Arbeitshypothese formulierten, setzte dann ein etwa 25 Jahre langer Zeitabschnitt ein, in dem versucht wurde, durch genauere Hypothesen über das Molekulargewicht dieser verschiedenen Wassermolekeln thermodynamische Beobachtungen quantitativ zu deuten (*22—37*). Hierbei fällt auf, daß im Laufe der Jahre der Mut stieg, immer größere Aggregate im flüssigen Wasser anzunehmen. Diesen Sachverhalt zeigt die Abb. 12. Hier ist die Größe der von den verschiedenen Autoren angenommenen Wasseraggregate in Abhängigkeit vom Erscheinungsjahr der betreffenden Arbeit aufgetragen. Die obere Grenze für den angenommenen H_2O-Assoziationsgrad steigt bis etwa

zum Jahre 1915 ungefähr linear an, wobei im allgemeinen niedere Assoziate angenommen werden. Für diese Aggregate sei die Abkürzung „Oligomere" gestattet. Hemmend für die Annahme größerer Aggregate scheint die Vorstellung gewesen zu sein, daß auch das Eis aus „polymeren H_2O-Molekeln" aufgebaut wird. Für den „Polymerisationsgrad" des Eises wurden etwa Werte von 9 bis 12 (*32*, *33*) angenommen. Diese Darstellung der Eigenschaften des Wassers durch die Annahme gekoppelter Gleichgewichte zwischen verschiedenen „Oligomeren" hat eine gewisse Perfektion durch EUCKEN (*35*, *36*) erreicht. Aus der thermischen Zustandsgleichung schätzte er zunächst den mittleren Asso-

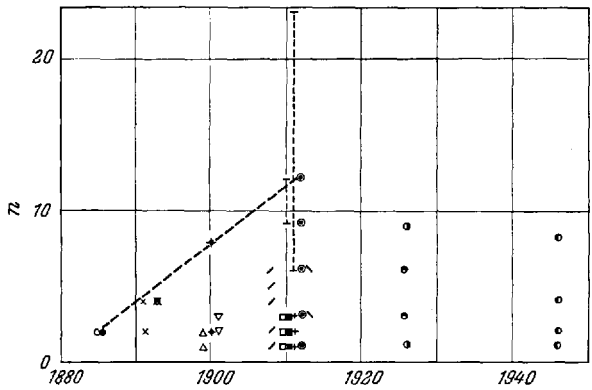


Abb. 12. Assoziationsgrad von H_2O im Laufe der Jahre

ziationsgrad zu 7,7 ab. Hieraus schloß er, daß ein Achteraggregat für H_2O eine besondere Rolle spielt. Die Darstellung der Molwärme als Funktion der Temperatur gelang nicht unter der Annahme von nur zwei verschiedenen Assoziaten. Mit gutem Erfolg versuchte EUCKEN dann den Verlauf der Molwärme durch die Annahme von Einer-, Zweier-, Vierer- und Achter-Aggregaten darzustellen. Kritisch gesehen, bedeutet die Euckensche Näherung: Nachdem keine direkten experimentellen Hinweise über die vorhandenen Aggregate vorliegen, werden die integralen thermodynamischen Eigenschaften versuchsweise durch die Annahme von möglichst einfachen und möglichst wenigen Aggregaten dargestellt. Die Euckensche Näherung besagt, daß viele Eigenschaften des Wassers durch die Anpassung von drei Konstanten darstellbar sind (in seinem Fall die drei Gleichgewichtskonstanten). Bei dem Versuch, die Schallgeschwindigkeit des H_2O als Funktion der Temperatur mit seinem Modell darzustellen, stieß EUCKEN auf Schwierigkeiten (*36*). Er mußte zusätzlich annehmen, daß die Molvolumina seiner Aggregate temperatur- und druckabhängig sind, also mehr als drei Konstanten einsetzen.

Diese Auffassung trifft mehr oder weniger alle in Abb. 12 zusammengefaßten Arbeiten. Sie erklärt auch die verschiedenen Auffassungsmöglichkeiten einzelner Autoren.

Netzwerkhypothese

Der Schnitt in der historischen Entwicklung der Vorstellungen über das Wasser um das Jahr 1915 (nach Abb. 12) fällt ziemlich gut mit dem Erscheinen der fundamentalen Arbeiten LANGMUIRs (*38*) zusammen. LANGMUIR nimmt gegen die Beschreibung der Flüssigkeit mit einer „Oligomerenhypothese" Stellung, indem er die Flüssigkeit mit den Worten charakterisiert:

"Every atom (or group molecule) is combined chemically (or adsorbed) to all adjacent ones. The molecular weight is, therefore, a term that has very little significance in the case of a liquid."

Bei der Bewegung einer Flüssigkeit spricht LANGMUIR von einem Platzwechsel der relativen Anordnung, der einer Änderung von tautomeren Formen ähnelt. Diese Vorstellung, daß die Viscosität des H_2O nicht durch das Vorhandensein von besonderen Komplexen bedingt sei, sondern durch die Umwandlungsfähigkeit derselben, geht schon auf DRUCKER zurück (*39*).

In den folgenden Jahren werden dann häufiger Vorstellungen von größeren Aggregaten der Flüssigkeiten benutzt. Auf diese wollen wir im folgenden etwas näher eingehen, da wir bei unseren eigenen Untersuchungen auf unerwartet hohe Assoziationsgrade des Wassers gestoßen sind, die ohne die vielen Hinweise in der Literatur sicher nicht ohne weiteres akzeptiert würden. Die „Polymerenhypothese" bedeutet eigentlich einen Kompromiß zwischen der extremen Vorstellung LANGMUIRs und den früheren „Oligomeren"-Hypothesen. So sprechen LATIMER und RODEBUSH von größeren Aggregaten, die unter dem Einfluß der Wärmebewegung kontinuierlich aufbrechen und wieder gebildet werden (*40*). Das Verdienst der beiden letzteren Autoren besteht darin, durch Präzisierung des Begriffes der Wasserstoffbrücke (H-Brücke) die Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse klarer erfaßt zu haben. Während bisher nur an zwischenmolekulare Kräfte gedacht war, fehlte ein Anhalt über die besonderen Bindungsverhältnisse im H_2O. ARMSTRONG (*28*) dachte sogar daran, daß im H_2O Molekeln H_2O, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_4$, $(H_2O)_5$ und $(H_2O)_6$ valenzmäßig gebunden vorhanden seien. Diese Vorstellung verteidigte er auch später noch (*41*)[1]. Erst LATIMER u. RODEBUSH (*40*) formulierten klar, daß die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatomes im H_2O auf benachbarte Protonen eine besonders

[1] Diese Vorstellung von valenzmäßig gebundenem $(H_2O)_3$ und $(H_2O)_2$ hat noch 1934 RAO vertreten, der drei verschieden temperaturabhängige Raman-Banden in H_2O beobachtet hat (*42*).

starke Anziehungskraft ausüben, so daß zwei Wassermolekeln hierdurch zusammengehalten werden.

Der Weg war nun frei, auch höhere Aggregate als Charakteristikum des flüssigen Zustandes anzunehmen. So postulierte z.B. ANTONOFF (*43*) Assoziationsgrade der Flüssigkeiten bis zu 10000. Im Falle des Propargylalkohols nannte er einen Assoziationsgrad von 2600, den er aus dem Dichteunterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit ableitete.

Röntgenstreuungen am H_2O

Neue experimentelle Hinweise auf die Struktur der Flüssigkeiten brachte die Untersuchung der Röntgenstrahlstreuung an Flüssigkeiten. DEBYE (*44*) erkannte, daß die Röntgenstrahlstreuung der Flüssigkeiten und besonders des Wassers durch zwischenmolekulare Vorzugsordnungen beeinflußt wird. Selbst für kugelsymmetrische Flüssigkeitsbausteine, wie Hg, CCl_4 und Ga, fanden DEBYE und MENKE Streukurven, aus denen zu folgern ist, „daß selbst in der Flüssigkeit eine Art quasi-kristalliner Struktur vorhanden ist" (*45, 46*). Auch für Kohlenwasserstoffe wurde Koinzidenz zwischen den Maxima der Flüssigkeitsstreuung und denen der Kristall-Röntgenreflexe gefunden (*47, 48, 49*). STEWART (*50*) hat dann am H_2O und am Triphenylmethan die Röntgenstreumethode näher untersucht und hierbei Ähnlichkeiten mit den Festkörperspektren nachweisen können. Hiermit erhielt der Hinweis LANGMUIRS (*51*), daß die Flüssigkeiten den Festkörpern viel ähnlicher seien als den Gasen, neue Impulse. STEWART entwarf aus seinen Erfahrungen folgendes Flüssigkeitsmodell (*50, 52*): Es bestehen einzelne Gruppen aus einer relativ großen Molekelzahl (quasi „Polymereneinheiten"). Diese von ihm so genannten cybotaktischen Gruppen sind gegeneinander unregelmäßig angeordnet, dazwischen liegen ungeordnete Einzelmolekeln. Zwischen diesen Teilen bestehen nach STEWART keine scharfen Grenzen; es bestehen Übergangszonen, außerdem besteht ein dynamisches Gleichgewicht derart, daß aus den Zonen höherer Ordnung Gebiete kleinerer Ordnung entstehen können und umgekehrt. Dieses Modell wurde in letzter Zeit von NÉMETHY u. SCHERAGA (*53*) wieder benutzt. Wir zeigen in Abb. 13 das von ihnen benutzte Bild. STEWART gab keine Wege an, um die Größe der cybotaktischen Bezirke zu bestimmen. Die Molekelanzahl pro Gruppe schätzte er zu einigen Hundert bis einigen Tausend. Diese cybotaktischen Gruppen bzw. Cluster gehen auf eine ältere Arbeit BOSES (*54*) zurück, der darauf hinwies, daß bei Flüssigkeiten aus anisotropen Molekeln Ordnungszustände zu „Schwärmen" zu erwarten seien. Eine besondere Nomenklatur: cybotaktische Gruppen, Cluster oder Schwarmbildung, ist für dieses Modell sicher günstig. Ausdrücke wie Kristallite oder kristallartige Bereiche könnten leicht zu

Mißverständnissen Anlaß geben. Es ist freilich zu erwarten — wie auch die Röntgenbefunde beweisen — daß derartige Aggregate — besonders bei starken Kräften wie bei der H-Brückenbindung — räumliche Ordnungszustände darstellen.

Dies zeigen besonders anschaulich ja auch die Untersuchungen an den beinahe schon makroskopischen monodispersen Kunststofflatices, die räumliche Strukturen bilden (*10*). Die Erscheinung von rein kubisch dichtester Packung bei derartigen Latexpräparaten zeigt, daß hier ein echter Übergang zum Kristallzustand vorliegt. Diese Analogie zu der Kugelpackung der Latices wird dadurch unterbaut, daß in der Debye-Schule gezeigt wurde, daß schon eine reine makroskopische Kugelpakkung im Modell zu ähnlichen Streubildern Anlaß geben würde, wie die Röntgenbefunde aufweisen (*46*).

Im Anschluß an STEWART haben dann BERNAL und FOWLER in einer fundamentalen größeren Arbeit dieser „Polymeren-Bildung" des Wassers neuen Auftrieb gegeben (*4*). Sie unterscheiden drei „Wassersorten":

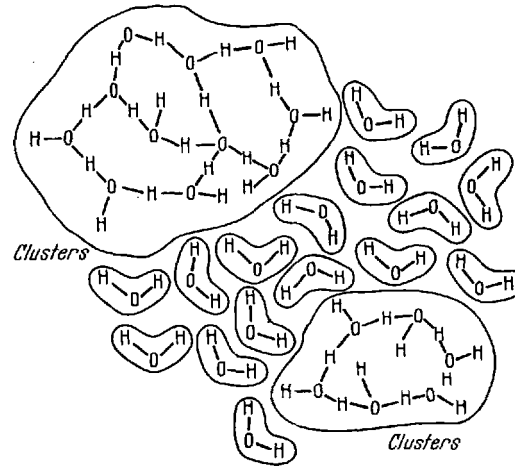


Abb. 13. Cluster-Modell des H_2O (*53*)

1. tridymitähnliche Strukturbereiche (treten im Bereich von 0° bis 4° C auf),

2. quarzähnliche Strukturbereiche (vorherrschend bei gewöhnlichen Temperaturen),

3. dichtest gepackte Molekeln (analog wie bei den meisten Flüssigkeiten).

Die anomalen Wassereigenschaften wurden dann aus dem temperaturabhängig verschiedenen Auftreten dieser drei Komponenten gedeutet. Eine sorgfältige Analyse der H_2O-Röntgenstreuung lieferten MORGAN u. WARREN (*55*). Abb. 14 zeigt die von ihnen angegebene radiale Dichteverteilung um ein H_2O-Molekül im flüssigen Zustand für verschiedene Temperaturen. Die mittlere Molekülzahl in einer Kugelschale zwischen den Abständen r und dr wird durch den Flächeninhalt unter den Kurven der Abb. 14 angegeben. Zahl und Lage der Nachbarn im Eis ist im unteren Teil der Abbildung durch Striche angedeutet. Die Vorstellung des flüssigen Zustandes als gestörten Kristallzustand wird nach Abb. 14 dadurch gestützt, daß an den Stellen der erstnächsten Nachbarn im Eis bei 2,8 Å und der zweitnächsten Nachbarn bei 4,5 Å auch in der

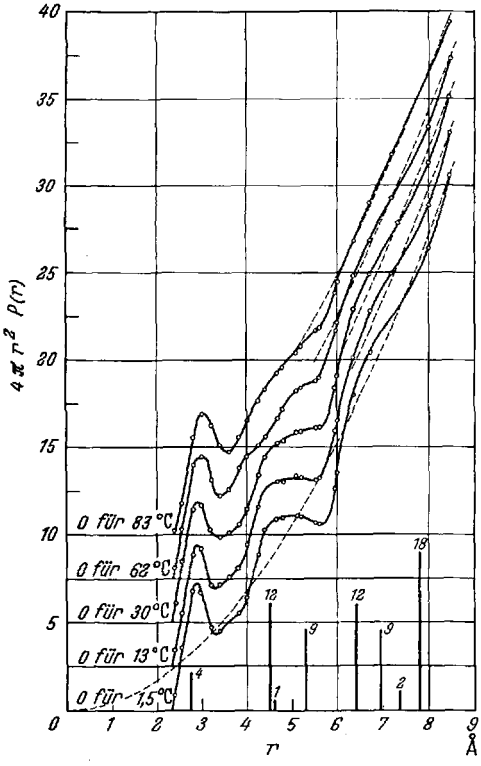


Abb. 14. Radiale Dichteverteilung für H_2O nach MORGAN u. WARREN (55). Vertikale Striche geben Lage und Zahl der Nachbarn im Eis

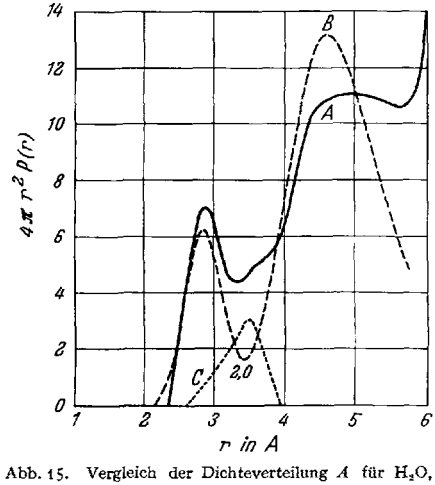


Abb. 15. Vergleich der Dichteverteilung *A* für H_2O, 1,5° C (55), mit mittlerer eisartiger Verteilung *B*; *C* Differenz H_2O-Verteilung *A* mit theoretischem Verlauf *B*

Flüssigkeit Dichtemaxima auftreten. Mit steigender Temperatur nimmt die Schärfe der Extremwerte und damit der Ordnungszustand ab. Die genaue Deutung des Kurvenverlaufes läßt sich unter verschiedenen theoretischen Annahmen durchführen. Die beste Deutung gelang MORGAN und WARREN durch die Vorstellung, daß vier erstnächste Nachbarn vorliegen im Abstand von 2,8 Å des Eisgitters und als zweitnächste Nachbarn nur zehn Partner im geordneten „Gitter" in der Nähe von 4,5 Å vorliegen. Das Minimum zwischen diesen beiden Maxima ist gegenüber der Vorstellung einer streng geordneten Struktur nicht scharf genug. Wenn man nun annimmt, daß die — für eine strenge Ordnung als zweitnächsten Nachbarn fehlenden — zwei Molekeln ungeordnet auf Zwischengitterplätzen im Mittel in einem Abstand von 3,5 Å liegen, so wäre der Röntgenstreubefund hiermit in einfacher Weise gedeutet (vgl. Abb. 15).

Wir können diese Vorstellung von MORGAN und WARREN — "A structure involving partial tetrahedral bonding with continually changing neighbours ..." dazu nutzen, den Anteil der nicht über H-Brücken gebundenen Molekeln quantitativ abzuschätzen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß eine H-Brückenbindung nur in den Raumrichtungen des Tridymit-

gitters streng möglich ist. Nach Abb. 15 liegen um ein Zentralbezugsmolekül vier Molekeln geordnet als erstnächste Nachbarn und zehn Molekeln geordnet als zweitnächste Nachbarn vor, demgegenüber sind zwei ungeordnete Molekeln vorhanden. Das sind zwei ungeordnete Molekeln auf 15 geordnete oder mit anderen Worten: Der Anteil von Molekeln im ungeordneten Zustand beträgt 12%. Auf diese Zahl werden wir im Folgenden noch näher zurückkommen.

Der Anteil an „ungeordneten" Nachbarn nimmt mit steigender Temperatur zu, wie aus der Koordinationszahl im Abstand der erstnächsten Nachbarn zu entnehmen ist (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. *Zahl der erstnächsten Nachbarn im H_2O nach* MORGAN *u.* WARREN (*1, 55*)

	t °C				
	1,5	13	30	62	82
n	4,4	4,4	4,6	4,9	4,9

Die Koordinationszahl 4 ändert sich beim Schmelzen demnach um etwa 10% und bis zum Siedepunkt um insgesamt etwa 22,5%. Die Erhöhung der Koordinationszahl des H_2O entsteht durch Abschwächung der Bedeutung der gerichteten Nebenvalenzwirkung der H-Brücke gegenüber der Temperaturbewegung. Gitter ähnlich der dichtesten Kugelpackung mit der Koordinationszahl 12 erfahren beim Schmelzen eine Abnahme der Koordinationszahl infolge der Zunahme der „Gitterfehlstellen" und infolge der größeren Amplitude der Temperaturbewegungen (Schwingungsvolumen). Die Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung der Koordinationszahlen n_1 im festen Zustand und im flüssigen Zustand n_2 nach SAMOILOW. $\Delta n = n_2 - n_1$ gibt dann die Änderung der Koordinationszahl beim Schmelzen an.

Tabelle 2. *Änderung der Zahl der erstnächsten Nachbarn beim Schmelzen* (*1*)

Stoff	n_1	n_2	Δn	ΔT
Li	14	9,8	−4,2	14
Na	14	9,3	−4,7	2,5
K	14	8,0	−6,0	7,7
Au	12	11	−1,0	37
Zn	12	10,8	−1,2	21
Cd	12	8,3	−3,7	29
Hg	12	6,0 (8)	−6,0 (−4)	0,9
Al	12	10,6	−1,4	41
Ga	7	7,8	+0,8	15
In	12	8	−4,0	10
Tl	12	5,8	−6,2	72
Ge	4	8	+4,0	42
Sn	10	10	0	in der Nähe der Schmelztemperatur
Pb	12	11 (8–9)	−1,0 (−4)	
Bi	6	7–7,5	+1,0–+1,5	
Ar	12	10,2–10,9	−1,8–−1,1	0,4
Xe	12	8,5	−3,5	30

Obwohl die Daten infolge experimenteller Schwierigkeiten und Uneinheitlichkeit der Meßtemperatur in der Schmelze (ΔT = Abstand vom Schmelzpunkt) schwanken, ist deutlich eine Korrelation zwischen n_1 und Δn zu entnehmen. Positive Δn — damit verbunden eine Erhöhung der Dichte beim Schmelzen — werden nur bei Substanzen mit geringer Koordination im Kristallzustand, also bei stark gerichteten Kraftwirkungen, beobachtet.

Die ursprünglich von BERNAL und FOWLER angenommene weitere quarzähnliche Modifikation im H_2O haben MORGAN und WARREN auf Grund ihrer genaueren Analyse aufgegeben.

Die Ergebnisse von MORGAN und WARREN sind kürzlich angezweifelt worden (*56*). BRADY u. ROMANON (*57*) sowie DANFORD u. LEVY (*58*) haben diese daher nochmals überprüft und sehr gut bestätigen können. Eine Kritik der Fehlermöglichkeiten bei der Röntgenstreumethode hat FINBACK gegeben (*59*).

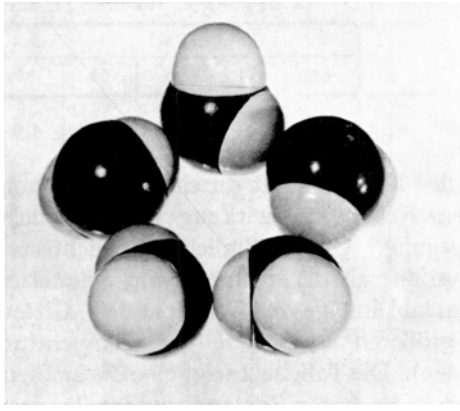


Abb. 16. Gespannter Ring eines H_2O-Fünferaggregates je Stuart-Briegleb-Kalottenmodell

Eine andere Deutung der Röntgenstreubefunde hat in letzter Zeit PAULING (*60, 61*) vorgeschlagen: Neben dem stabilen O-Sechsring der Abb. 6 lassen sich auch mit modifizierten Stuart-Kalotten fünf H_2O-Molekeln zu einem O-Fünfring anordnen, der analog den Kohlenstoff-Fünfringen der organischen Chemie geringe Spannungen hat (vgl. Abb. 16). Dieser „Fünfring" wird nun als aufbauendes Element der sogenannten Gashydrate angenommen, die H_2O mit einer Reihe von nicht H-Brücken bindenden Substanzen, wie Cl_2 oder CH_4, bildet (*62*). Die Wechselwirkung mit derartigen Fremdsubstanzen vermag offenbar die Spannung des „Fünfringes" auszugleichen. Die Struktur dieser festen Gashydrate wird nun nach den Röntgenanalysen aufgebaut aus Pentagondodekaedern (*62, 63, 64*). In den Pentagondodekaedern sind die H_2O-Molekeln über Sauerstoff-Fünfringe analog Abb. 17 angeordnet. Dieses Gebilde zeichnet sich durch einen Hohlraum im Inneren aus. Dieser wird nur durch O-Atome begrenzt. Alle Richtungen der H-Brücken sind auf die Oberfläche dieses Pentagondodekaeders und auf Richtungen nach außen beschränkt. Die gashydratbildenden Fremdatome sitzen im Mittelpunkt dieser Dodekaeder (vgl. Abb. 18). Letztere sind so angeordnet, daß in einer Elementarzelle 46 H_2O-Molekeln sitzen, die über H-Brücken verbunden sind. PAULING machte nun den Vorschlag, das flüssige Wasser nicht als gestörte Tridymitstruktur, sondern als eine

gashydratähnliche Gitterform anzusehen. An Stelle der Fremdatome sollen nun jeweils H_2O-Molekeln sitzen, die nicht über H-Brücken mit anderen Partnern verbunden sind. Auf 46 H_2O-Molekeln im „Gitter" entfallen dann acht H_2O-Molekeln ohne H-Brückenbindung. PAULING behauptet, daß auch mit diesem Modell die Befunde von MORGAN und WARREN erklärt werden könnten, ohne jedoch Einzelheiten mitzuteilen. Die regellose Anordnung des flüssigen Zustandes soll nach PAULING dann durch verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der einzelnen Pentagondodekaeder zustande kommen. Gegen dieses Modell spricht

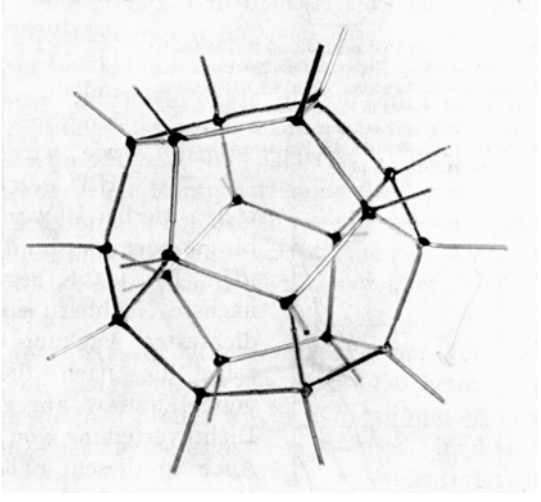


Abb. 17. Pentagondodekaeder-Modell für Lage der O-Atome in Gashydraten

die Tatsache, daß keine Gashydrate zwischen H_2O und Substanzen, die H-Brücken bilden können, bekannt sind. Diese Substanzklasse scheint also auf den Einbau von nicht H-Brücken bildenden Substanzen in das Gitter der H_2O-H-Brücken beschränkt zu sein. Sobald H-Brückenbildner sich innerhalb der Pentagondodekaeder befinden, ist es denkbar, daß die O-Fünfringe aufgebrochen werden und die ganze Struktur zusammenbricht[1]. Außerdem fehlt eine Eigentümlichkeit, die den Unterschied zwischen den festen Hydraten und der Flüssigkeit beschreibt. — DANFORD u. LEVY (*58*) haben in einer neuen Röntgenstreuuntersuchung angezweifelt, daß das Paulingsche Pentagondodekaeder-Modell die Streubefunde am H_2O beschreiben kann. Sie sind der Meinung, daß bei 25° C die Vorstellung von 80% der Molekeln im geordneten Tridymitgitter

[1] Diesen Einwand versuchen FRANK und QUIST durch die Annahme zu entkräften, daß die nicht H-Brücken-gebundenen H_2O-Molekeln über besondere Rotationszustände nicht mehr hydrophil sind (*64a*).

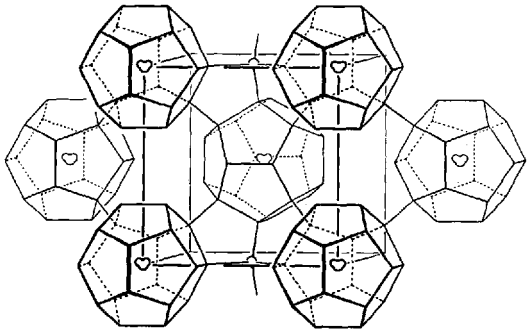


Abb. 18. Gashydratstruktur nach PAULING (*60*). 20 H_2O-Molekeln eines Pentagondodekaeders bilden Komplexe um die Ecken des Einheitswürfels oder um das Würfelzentrum. Zusätzlich 6 H-Brücken gebundene H_2O-Molekeln von denen 2 in Flächenzentren der oberen und unteren Würfelfläche eingezeichnet sind. Nicht H-Brücken gebundene H_2O-Molekeln in den Zentren der Pentagondodekaeder oder anderswo (*60*)

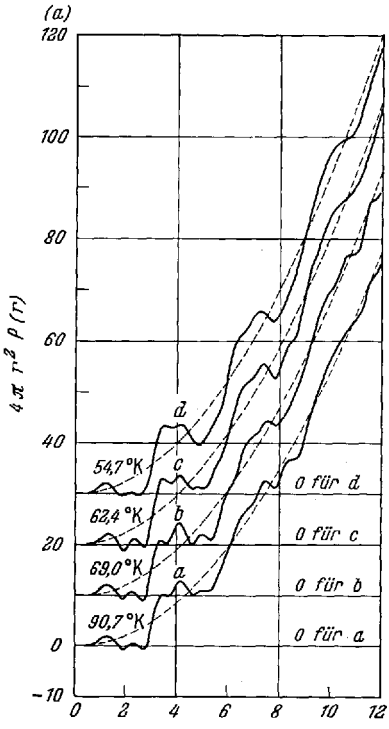


Abb. 19. Radiale Dichteverteilung in flüssigem O_2 (*65*). (Verschobener Nullpunkt *a*—*d*)

und 20% ungeordneter H_2O-Molekeln die Experimente gut darstellt.

Interessant sind neuere Neutronenbeugungsuntersuchungen an flüssigem He (*65*) und flüssigem Sauerstoff (*65*). Auch mit dieser Methode werden für He im Temperaturbereich von 1° K bis 2,3° K sehr ähnliche radiale Dichteverteilungskurven angegeben, wie wir sie oben für H_2O gezeigt haben. Es treten hierbei Maxima und Minima bis zu einem Abstand von 10 Å auf (*65*). Bei 1,9° K liegen 71% erstnächste Nachbarn einer hexagonal dichtesten Packung vor. Abb. 19 zeigt die nach dieser Methode von HENSHAW angegebene radiale Dichteverteilung von flüssigem O_2. Auch in diesem Fall sind Dichte-Maxima und Minima bis zu Abständen von 12 Å nachweisbar (*65*). [Zu der Struktur der Maxima und Minima in Abb. 19 vgl. (*59*).] Ähnliche Ergebnisse liegen für die Atomanordnung in flüssigen Metallen vor. Als Beispiel möchten wir eine Untersuchung der Elektronenbeugung von Metallschmelzen von RICHTER u. BREITLING (*66*) nennen. Für Teilchengrößen <10 Å gilt eine von DEBYE angegebene Streufunktion, während für geordnete Bereiche $\geqq 100$ Å eine Streufunktion nach v. LAUE gilt. Durch Vergleich der experimentell gefundenen Elektronenbeugung geben die Autoren nun folgende Größen für die geordneten Bereiche in Metallschmelzen an:

Bi $\geqq 100$ Å;
Sb Bereiche verschiedener Teilchengröße sowohl im Bereich $\geqq 100$ Å als auch < 10 Å;
Sn Bereiche verschiedener Teilchengröße, viele < 10 Å;
In, Hg, Au und Ag vorwiegend Teilchen < 10 Å.

Hierbei fällt auf, daß die Teilchengröße in der Flüssigkeit eine gewisse Korrelation zur Änderung der Koordinationszahl beim Schmelzen zu haben scheint. Wenn dies richtig ist, würde dies bedeuten, daß bei gerichteten Kräften die Ordnungsbereiche in der Schmelze größer sind als bei kugelsymmetrischen Bausteinen. Dies ist besonders deutlich bemerkbar für die sogenannten flüssigen Kristalle, wo sogar noch zwei Typen von Ordnungszuständen erkennbar sind (nematische smektische Phasen). — Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei diesen beobachteten Ordnungszuständen um eine ganz allgemeine Erscheinung des flüssigen Zustandes handelt. RICHTER u. BREITLING (*67*) haben aus den Erfahrungen der Röntgenstreuung die Vorstellung entwickelt, daß die Kristallisation aus Schmelzen aus Subkeimen erfolgt. Letztere werden durch die Röntgenstreuung erfaßt. Sie haben Größenordnungen von < 20 Å. Beim Sn sind sie noch bis 500° über dem Schmelzpunkt vorhanden.

GINGRICH (*68*) hat die Röntgenstreukurven von 23 Elementen zusammengestellt. Sie zeigen alle das gleiche Erscheinungsbild. Dichtemaxima an den gleichen Stellen wie im Kristall und Ordnungszustände bis an die Grenze des Meßbereiches von 8—10 Å. Im Fall des flüssigen Kaliums werden sogar bis 15 Å Abstand vom Zentralatom Messungen mitgeteilt. Bei 70°, also kurz oberhalb des Schmelzpunktes, wurden für Kalium noch sehr deutliche Ordnungen bis 15 Å beobachtet, die bei der zweiten Meßtemperatur von 395° noch nicht sehr stark abgenommen haben. Auch bei Benzol wurden für Abstände bis zu 15 Å noch Ordnungszustände aus der Röntgenstreuung berechnet (*69*).

Für die Vorstellung der Kristallisation der Schmelze aus vorher geordneten Gruppen hat schon GOETZ (*67a*) auf Grund folgender Beobachtungen plädiert: In der Wismutschmelze bleiben die Thermokräfte noch bis 8° über dem Schmelzpunkt erhalten. Orientierungsphänomene sind noch bis mehrere Grade über dem Schmelzpunkt bei Wismut beim Aufschmelzen und Wiedererstarren nachweisbar. Aus der Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit von Ag wird auf eine Schwarmbildung bis zu Dimensionen von 1000 A geschlossen. Wismutschmelzen sind um so stärker unterkühlbar, je höher sie vorher aufgeheizt worden sind (*67b*). Die gleiche Erscheinung wird auch für H_2O von STAUDE mitgeteilt (*67c*). Nach GOETZ würde bei der Kristallisation oberhalb einer bestimmten Kristallitgröße eine Ausrichtung der Subkeime untereinander erfolgen. — Diese Größe könnte nach GIBBS-THOMPSON durch das Verschwinden des Anteiles von besonderen Oberflächenstrukturen deutbar sein. — Die merkwürdigen Unterkühlungsbeobachtungen sollen durch langsame Orientierungen und Bildungen der Subkeime zu deuten sein. Nachdem nach den heutigen Vorstellungen die in Frage kommenden Relaxationszeiten sehr

viel kleiner sind, bleibt die Interpretation dieser Beobachtungen offen, und es muß untersucht werden, inwieweit es sich hier um ein Ausheizen von Verunreinigungen handeln kann.

Die Unterkühlung von H_2O-Dampf kann durch Ionen und insbesondere negative Ionen nach LOEB herabgesetzt werden (*67d*). Nach LOEB stabilisieren die Ionen die Unterkeime und lassen diese leichter kristallisieren.

Flüssigkeitstheorien

Die experimentellen Hinweise der Röntgenmethode über die Struktur der Flüssigkeiten haben zu einer Reihe von Theorien geführt, die die Flüssigkeit als gestörten Festkörper behandeln. Es sei hier nur kurz auf die Arbeiten von BERNAL, DEVONSHIRE (*70*), EYRING (*71*), FRENKEL (*72*), FÜRTH(*73*), KIRKWOOD (*73*), KRATKY, LANDAU (*73*), LENARD-JONES (*70*), MARK (*73*) und PRINS (*74*) hingewiesen, um nur einige Beispiele zu nennen[1]. Als charakteristisch für diese Arbeitsrichtung möchten wir etwas näher auf die Vorstellungen von FRENKEL eingehen, da eine Erläuterung aller Arbeiten hier zu weit führen würde. Nach FRENKEL (*72*) ist der Unterschied zwischen Festkörper und Flüssigkeit weniger qualitativ, beide unterscheiden sich mehr quantitativ nur im Ordnungsgrad. Vor allem in der Nähe des Schmelzpunktes besitzen Flüssigkeiten „einen erheblichen Grad von lokaler (Nah-) Ordnung in der Anordnung und Orientierung ihrer Molekeln zueinander". Diese Auffassung wird zur Genüge durch folgende experimentelle Hinweise gestützt:

1. Beim Schmelzen tritt meist nur ein unwesentlicher Volumensprung von etwa 10% auf. Das bedeutet nur eine Abstandsänderung der Molekeln von wenigen Prozenten.

2. Die Schmelzwärme der meisten Stoffe ist viel kleiner als die Verdampfungswärme. Für 760 mm Druck ist die Verdampfungswärme etwa 30- bis 40mal höher als die Schmelzwärme. Energetisch ändert sich also beim Schmelzen nur wenig im Verhältnis zum Übertritt in den Gaszustand. (Abb. 20 zeigt einen Vergleich zwischen Sublimationswärme ΔH_{subl} mit der Schmelzwärme ΔH_s. Dieses Verhältnis ist in groben Zügen um so größer, je unsymmetrischer die Elektronenverteilung der Bausteine ist.)

3. Die spezifische Wärme der meisten Substanzen ändert sich beim Schmelzen nicht bedeutend. Die Zahl der Freiheitsgrade wird also nicht wesentlich erhöht.

4. Die Ähnlichkeit der Röntgenstrahlstreuung zwischen Flüssigkeiten und mikrokristallinen Körpern führt zu der Anschauung, daß „die Flüssigkeiten aus einer großen Anzahl ungeordnet orientierter

[1] Besprechung der verschiedenen Theorien vgl. H. BENZLER, Z. Elektrochem. **581**, 482 (1954); vgl. auch H. S. GREEN, The molecular theory of fluids. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1952.

Kriställchen von submikroskopischen Abmessungen bestehen". Gerade diese etwas grobe Vorstellung wurde auch von STEWART selbst eingeführt, der sie dadurch zu mildern versuchte, daß er den Terminus „außerordentlich kleine Kriställchen" durch den verschwommenen Begriff „gleichgeordnete (cybotaktische) Bereiche" ersetzte. Letztere sind als „unscharfe Gebiete zu betrachten, die stetig ineinander übergehen, und an deren Rändern die relative Anordnung der Teilchen oder ihre relative Orientierung einen gewissen Grad von Regelmäßigkeit beibehält".

Wie kann es einen festen Schmelzpunkt geben, wenn Schmelze und Kristall sich lediglich im Ordnungsgrad unterscheiden? Der kooperative

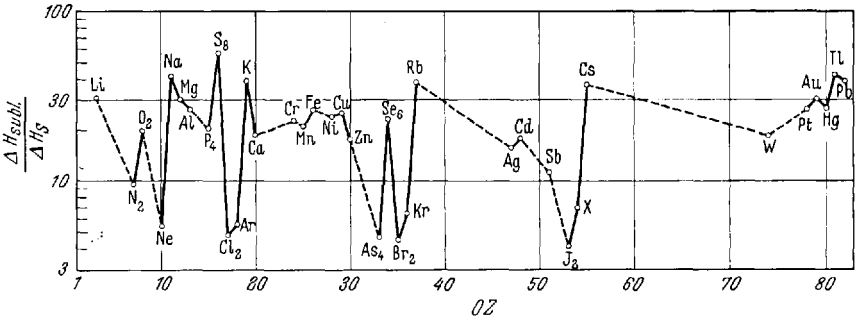


Abb. 20. Quotient aus Sublimationswärme ΔH_{subl} und Schmelzwärme ΔH_S der Elemente

Charakter der Ordnungsstörung kann nach FRENKEL hierüber Auskunft geben (*75*). Die Störung ist selbstbeschleunigend. Je geringer die Ordnung ist, um so geringer der Energieaufwand zu einer weiteren Vergrößerung der Unordnung. Schmelzen erfolgt, sobald die Anzahl von Leerstellen einen gewissen Grenzwert überschritten hat.

Eine mehr quantitative Erfassung dieser Vorstellung hat BRESLER versucht (*76*). Die Energie U' zur Erzeugung einer Leerstelle im Kristall setzt er im Anschluß an BRAGG u. WILLIAMS (*77*) als lineare Funktion des Ordnungsgrades η an:

$$U' = U_0 + U_1 \cdot \eta. \tag{1}$$

Für den Temperaturverlauf des Ordnungsgrades erhält BRESLER mit Gl. (1) und einfachen statistischen Überlegungen dann einen S-förmigen Kurvenverlauf (vgl. Abb. 21). Dieser entspricht der Gestalt der van der Waals-Gleichung beim Phasenübergang Gas/flüssig[1]. FRENKEL hat zwar zu dem speziellen Ansatz der Gl. (1) einige Bedenken angemeldet. Solange die Leerstellenzahl im Kristall klein ist, wäre nach FRENKEL anzuzweifeln, ob eine so starke Erniedrigung der Leerstellenerzeugungsenergie U' diskutabel sei. Er kann sich dies nur vorstellen, sobald die Leerstellen nebeneinander liegen.

[1] Das Gebiet $A'B$ der Abb. 21 entspräche einem Schmelzbereich.

Für den Fall des H_2O erscheint dieses Bedenken jedoch nicht *so* schwerwiegend, daß die Breslersche Näherung nicht als Modell zu diskutieren wäre. Bei dem Bruch einer H-Bindung im Sechsring der Abb. 5 geht die hohe Symmetrie des H-Brückensystems verloren. Im „geschlossenen" Sechsring können z.B. alle Protonen so „in Phase" liegen, daß ein Platzwechsel aller Protonen denkbar ist, ohne daß Ladungen auftreten (*78*). Bei Achter-Aggregaten der Abb. 5 und bei höheren Netzwerken sind mehrere derartige Kombinationen möglich (Klipp-klapp-Mühle. Ein O-Atom im Tridymitgitter ist an zwölf Sauerstoff-Sechsringen beteiligt). Sofern eine Störung an einer Stelle des H-Brücken-Netzwerkes die Winkel an den Nachbarbrücken ändert, sind leicht kooperative Mechanismen vorstellbar. Die Brückenbindungsenergie ist eine Funktion des Winkels der Gruppierung X—H...Y aus der geradlinigen Verbindungslinie. Winkeländerungen durch unbesetzte H-Brücken könnten also die Energie zur Aufhebung weiterer benachbarter H-Brücken herabsetzen. Zur Deutung eines engen Schmelzpunktes wäre nur notwendig, daß Gl. (1) in seiner Nähe annähernd gilt.

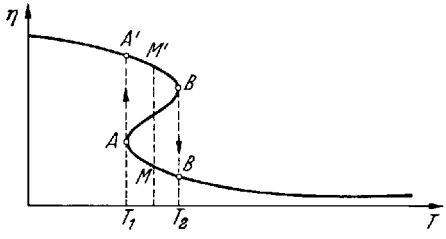


Abb. 21. Ordnungsgrad η als Funktion der Temperatur nach BRESLER (*76, 75*) zur Deutung des Schmelzpunktes

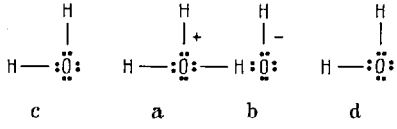


Abb. 22 a—d. Der kooperative Charakter der H-Brücke im H_2O nach FRANK (*79, 80*)

Den kooperativen Charakter des H-Brücken-Netzwerkes haben außerdem FRANK (*79*) und WEN (*80*) schon für den Fall dreier H-Brücken des H_2O auf Grund rein elektrostatischer Überlegungen diskutiert. Sie haben darauf hingewiesen, daß an jeder H-Brücke Ladungsgrenzstrukturen analog der Abb. 22 *a* und *b* beteiligt sind. Diese Struktur *a* und *b* muß aber die Ausbildung zweier weiterer H-Brücken mit *c* und *d* begünstigen (vgl. Abb. 22). Wenn eine H-Brücke geschlossen ist, so werden nach FRANK und WEN einige, vielleicht sogar viele, folgen und Cluster von über H-Brücken gebundenen H_2O-Molekeln ausbilden. Diese Cluster können dann auch kooperativ aufbrechen bzw. sich als Ganzes auflösen (*80*). Die beobachtete dielektrische Relaxationszeit (*81*) von 10^{-10} bis 10^{-11} sec deuten FRANK und WEN als Fluktuation der elektrischen Polarisation auf Grund der Fluktuation des Cluster-Auf- und -Abbaues[1].

[1] JAGODZINSKI, H. [Glastechn. Ber. **35**, 8 (1962), Beiträge zur Physik und Chemie des XX. Jahrhunderts, Braunschweig: Vieweg 1959, S. 188] diskutiert die Bedeutung der Koordinationszahlen bzw. des Gittertyps auf die Kooperation (Rückkopplung).

Zu ähnlichen Auffassungen kommt selbst FRENKEL durch den Hinweis, daß die Volumenänderungen von etwa 10% beim Schmelzen ungefähr der Dehnungsfestigkeit der Festkörper entspricht. Nach FRENKEL ist es daher „naheliegend, daß Flüssigkeiten von Rißflächen durchzogen sind, die infolge mangelnden äußeren Zuges selbstheilend sind". In jedem Zeitpunkt existiert daher in jeder Flüssigkeit eine Menge von Mikrohöhlungen in Form von Rissen, Leerstellen usw. Das sogenannte freie Volumen ist also nicht gleichmäßig verteilt, es sei denn im Zeitmittel. Es entsteht aus einem stetig verteilten Anteil durch Vergrößerung der mittleren Abstände (Schwingungsvolumen) und aus einer unstetigen Verteilung in Form von Leerstellen. (Beim H_2O kommt noch die Lochstruktur infolge der gerichteten Nebenvalenzen der H-Brücken hinzu.) Die verfeinerte Theorie von FRENKEL sowie LENNARD-JONES u. DEVONSHIRE (*70*) paßt daher besonders gut auf das Eisgitter. Hierbei wird nicht von eigentlichen Gitterleerstellen gesprochen, sondern jedes Gitter wird aufgefaßt als binäre Mischung eines geordneten Gitters ohne Leerstellen und der Zwischengitterplätze als vielen Leerstellen. Die Leerstellen können dann platzwechseln zwischen beiden Systemen.

FRENKEL (*72*) versuchte auch eine Größenabschätzung der cybotaktischen Bereiche der Flüssigkeiten, indem er für die Bildungsenergie bei der Zerlegung eines Volumens V in z-Bereiche die zusätzliche Oberflächenenergie:

$$E = \sigma V^{\frac{2}{3}} z^{\frac{1}{3}} \tag{2}$$

einführt. Mit einem entsprechenden Ansatz für die Entropie und Bildung des Minimums für die freie Energie erhält er dann für die mittlere Anzahl g der Molekeln pro Schwarm:

$$g = \frac{N}{z} = n \left(\frac{\sigma}{3 n k T} \right)^3, \tag{3}$$

wobei $n = N/V$ die Anzahl der Molekeln pro Volumeneinheit bedeutet. Er ermittelt dann mit einem Wert für die Oberflächenspannung: $\sigma = 100$ erg/cm^2 und $n = 10^{21}$ cm^{-3}: $g = 1000$. (Der genauere Wert für diese Zahlenwerte wäre $g = 500$.)

Für die uns hier interessierenden kleineren Molekeln ist n jedoch zu niedrig angesetzt. Leider geht σ empfindlich in der 3. Potenz ein. Es ist fraglich, ob hier die makroskopisch gemessenen Werte eingesetzt werden können. Wenn man dies tut, so erhält man folgende Werte:

H_2O (0° C) $g = 0{,}28$; Benzol etc. (20° C) $g = 0{,}286$;

Methanol (20° C) $g = 0{,}03$.

Man sieht also: Die g-Werte kommen nach (*3*) zu klein heraus. Eine so summarische Betrachtung ohne Diskussion der spezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen scheint nicht weiter zu führen. Die Überlegung FRENKELs bringt demnach nicht mehr als schon die Stewartsche Vermutung, daß die Clusters eine Größenordnung von 100 bis 1000 Molekeln haben könnten, wobei auch Gl. (3) keine nähere quantitative Begründung liefern kann.

Die schönen, an sich überzeugenden Theorien der Flüssigkeiten litten bisher an einem Mangel von quantitativen, experimentell nachprüfbaren

Angaben. Daher kam es, daß die „Oligomeren-Hypothesen", die derartige quantitativen Angaben durch Anpassung entsprechender Konstanten machen, in der Literatur nach wie vor eine große Rolle spielen.

Ein Fortschritt auf diesem Gebiet war daher nur durch quantitative Untersuchungen und neue experimentelle Hinweise zu erwarten. Bevor wir hierauf näher eingehen, möchten wir noch kurz auf die Arbeitsgruppe hinweisen, die sich mit den sogenannten flüssigen Kristallen beschäftigt hat (*82—86*). Cybotaktische Bereiche nach STEWART beobachtet man besonders bei organischen Substanzen mit stäbchenförmigen Molekeln wie Paraffine, Fettsäuren und Alkohole. Die Röntgenstreuung findet hierbei besondere Maxima in der Größenordnung der Querabmessungen der Molekeln (ca. 5 Å). Es handelt sich hierbei um Beibehaltung einer Orientierung der Molekeln zu einer Parallellagerung über größere Abstände, wobei allerdings die Ordnung der Schwerpunkte der Molekeln (Orientierung in den übrigen Dimensionen) verloren gegangen sein kann[1]. Bei Molekeln mit stark ausgeprägter Stabgestalt, wie z.B. Azoxyphenoläthern, findet man nun im flüssigen Zustand Ordnungsbezirke in Größenordnungen von 1000 Å bis zu einigen Millimetern[2]. Dieser flüssigkristalline Zustand kann einen eigenen Schmelzbereich haben. FRENKEL spricht daher vom Orientierungsschmelzen und setzt diese Vorgänge in Parallele zu den sogenannten λ-Punkten einiger Kristalle. Die Orientierung in den einzelnen Schwärmen der flüssigen Kristalle wird durch die thermische Bewegung der Molekeln im allgemeinen nicht beeinflußt. Eine Umorientierung der Molekeln ist allerdings durch äußere Kraftfelder leicht möglich (*72*). Eine neue Zusammenfassung von über 1000 Verbindungen, die flüssige Kristalle bilden, hat MAIER angegeben (*86*).

Umwandlungspunkte in einfachen Flüssigkeiten wie Äthylbenzol, Benzol und CCl_4 haben WILLIAMS und DANIEL aus Anomalitäten der spezifischen Wärme gefolgert (*87*). Es erschien den Autoren daher wahr-

[1] K. SCHÄFER weist in einer Zusammenfassung über die Theorie der Flüssigkeiten [Z. Elektrochem. **52**, 247 (1948)] daraufhin, daß bei mehratomigen Stoffen neben der gittermäßigen Ordnung der Molekelschwerpunkte noch die Ordnung bzw. Orientierung der Molekelrichtungen zu beachten ist. Diese Richtungsorientierung kann gleichzeitig mit der Orientierung der Molekelschwerpunkte am Schmelzpunkt verloren gehen oder auch getrennt davon.

Sprünge in den elastischen Eigenschaften der Hochpolymeren, wie sie an Hand vieler Torsionsschwingungsmessungen nachgewiesen worden sind, oder die λ-Punkte einiger Kristalle wären demnach Fälle, bei denen derartige Orientierungen vor dem eigentlichen Schmelzpunkt bzw. Glaspunkt aufschmelzen. Die flüssigen Kristalle bzw. die Ordnungserscheinungen im Schmelzen wären Fälle, bei denen derartige Orientierungen erst oberhalb des Schmelzpunktes langsam aufschmelzen. Man kann vermuten, daß die sehr verschieden großen Temperaturbereiche des flüssigen Zustandes (Edelgase nur wenige Grade) mit dem mehr oder weniger schnellen Aufschmelzen derartiger Molekelorientierungen zusammenhängen.

[2] ORNSTEIN und KAST geben Ausdehnungen von 10^4 bis 10^5 Molekeln an (*86a*).

scheinlich, „daß die Flüssigkeiten einen beweglichen Typ eines kristallinen Gitters besitzen und daß die im Fall des Benzols, Äthylenbenzols und im CCl_4 beobachteten Übergänge ähnlich den Übergängen sind, die sich in Kristallen ereignen" (*87*).

Gegen die Vorstellung der cybotaktischen, geordneten Bezirke in Flüssigkeiten könnte von kristallographischer Seite folgender Einwand erhoben werden. Nach der Gibbs-Thompsonschen Beziehung, der Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Teilchengröße, schmelzen im allgemeinen kleine Kristallite etwas früher als große. Wieso sind die kleineren cybotaktischen Schwärme also oberhalb des Schmelzpunktes noch existent? Es ist daher vielleicht gut nach FRENKEL zu unterscheiden zwischen „homophasigen Fluktuationen" und heterophasigen Fluktuationen. Unter der ersten Sorte versteht er Fluktuationen, die innerhalb der Grenze liegen, „die mit einer Aufrechterhaltung des gegebenen Aggregatzustandes des Systems vereinbar sind". Dagegen Schwankungen, die zur Keimbildung einer anderen Phase führen, werden heterophasig genannt. — Das Aufschmelzen eines Kristalliten von homogener Temperatur erfolgt von der Oberfläche her, da die Oberflächenatome eine kleinere Bindungsenergie gegenüber ihren Nachbarn besitzen. Wird ein Kristall von innen her erwärmt, so kann er viel stärker überhitzt werden (*88*). Die cybotaktischen Gruppen müßten demnach auch von ihren Oberflächen her sich auflösen. Denken wir nun an den Fall einer Schmelze, bei der die cybotaktischen Gruppen eng benachbart liegen, so werden von der Oberfläche abgelöste Bausteine sich leicht an einen benachbarten Schwarm anlagern und im Mittel nichts zum Auflösen der cybotaktischen Struktur beitragen, solange nicht eine besondere „Phase" ungeordneter Bausteine existiert. Es ist außerdem vorstellbar, daß die cybotaktischen Gruppen im strengen Sinne keine eigene Oberfläche, keine Phasengrenze bilden. Die Grenzen eines echten Kristalliten sind „kinetisch" bedingt, d.h. lediglich durch den Mangel an Partnern gegeben; im Gleichgewichtsfalle würde er sonst ständig wachsen. Sobald ein Nachbar in die Nähe kommt, kann er auch eingebaut werden. Die potentielle Energie der Anlagerung ist in den überwiegenden Fällen größer als die Energie der Temperaturbewegung. Die Grenzen der cybotaktischen Bereiche sind dagegen mehr energetischer Art. Für sie ist die potentielle Energie der Anlagerung weiterer Bausteine in der Größenordnung der „Temperaturenergie". Die Zahl der Grenzmolekeln der cybotaktischen Gruppen ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben, nach der ein bestimmter Anteil an Bindungen geöffnet ist. Auch hieraus folgt schon die Möglichkeit des schnellen Platzwechsels der Grenzmolekeln.

Ein kleiner Tropfen von der Größe eines Clusters der Flüssigkeit kann oberhalb des Schmelzpunktes höchstens im Bruchteil einer Sekunde

ein „Kristallit" sein ($\approx 10^{-12}$ sec). Anschließend sind auf Grund der statistischen Energieverteilung auf die einzelnen Molekeln andere Molekeln Grenzmolekeln, d.h. für Zeiten ($\approx > 10^{-12}$ sec) muß dieser Tropfen als ungeordnet (nichtkristallin) angesehen werden.

Eine schöne Bestätigung der Frenkelschen Vorstellungen über die Festkörperähnlichkeit der Flüssigkeiten brachte in letzter Zeit die unelastische Streuung von langsamen Neutronen an Wasser (*89*). Energieverluste von langsamen Neutronen sind vor allem durch Anregung von Gitterschwingungen bei Festkörpern zu erwarten. An flüssigem Wasser fanden nun HUGHES, PALEVSKY, KLEY u. TUNKELO (*89*) überraschend scharfe Energieverluste bei $66 \cdot 10^{-3}$ eV, $26 \cdot 10^{-3}$ eV, $13 \cdot 10^{-3}$ eV und $10 \cdot 10^{-3}$ eV. Diese Werte stimmen recht gut überein mit Raman-Beobachtungen von MAGAT (*90*). Diese Energieänderungen werden Anregungen von Schwingungen geordneter Bereiche zugeschrieben. Aus der Schärfe der Linien bei den Neutronenversuchen wurde nun geschlossen, daß flüssiges H_2O sich nur bei Langzeitversuchen wie eine Flüssigkeit verhält, dagegen entspräche es bei Kurzzeitversuchen einem Festkörper (*89*) (vgl. vorigen Absatz). Zu letzteren gehört also auch der Durchgang von Neutronen. Aus den Versuchen wird abgeschätzt, daß die H_2O-Molekeln etwa 10^{-13} sec auf ihren „Gitterplätzen" verharren. — Diese Zeit könnte sogar noch etwas länger sein; bis zu $4 \cdot 10^{-12}$ sec werden nach anderen Betrachtungsweisen abgeschätzt. — Die Diffusion der Molekeln müßte demnach als Sprungmechanismus gedeutet werden mit Aufenthaltsdauern an bestimmten Plätzen bis zu den angegebenen Zeitwerten. Aus den Experimenten folgt außerdem noch eindeutig, daß die stoßende Masse für Neutronen größer als die Molmasse 18 einer einzelnen Molekel ist (*89*).

Daneben treten außerdem noch kleinere Energiesprünge im Bereich von $5 \cdot 10^{-4}$ eV auf. Vermutlich handelt es sich hier um Rotationsübergänge der H_2O-Molekeln. Diese Beobachtung würde mit der Vorstellung im Einklang stehen, daß neben Gruppen streng geordneter Molekeln auch Molekeln mit freierer Rotation vorhanden sind. Allerdings entsprechen derartige Rotations-Übergänge nicht Vorgängen an freien dampfförmigen Molekeln, die in der obigen Arbeit ebenfalls untersucht wurden (*89*). Nachdem diese „Rotationslinien" weniger intensiv sind, würde kein Widerspruch entstehen wenn wir annehmen, daß derartige Übergänge von Randmolekeln eines Clusters herrühren[1].

Abschätzung der freien OH-Gruppen am Schmelzpunkt

Nachdem die Netzwerkhypothese der Flüssigkeiten so wenig quantitative Angaben liefern kann, wollen wir wenigstens die Aussagen über

[1] Zusatz bei der Korrektur: Vgl. auch H. BOUTIN, G. J. SAFFORD and H. R. DANNER: J. chem. Phys. **40**, 2670 (1964).

den Anteil der nicht über H-Brücken in Wechselwirkung stehenden Molekeln des H_2O beim Schmelzpunkt zusammenstellen.

Die Tabelle 3 zeigt, daß hierfür aus Literaturangaben die verschiedensten Werte zur Auswahl stehen.

Tabelle 3. *Anteil P an freiem OH in flüssigem H_2O bei 0° C*

Autor	P (%)	Methode
1. LITOVITZ u. CARNEVAL	71	Schallabsorption
2. EUCKEN	66	Theorie, Vergleich mit c_p
3. SMITH u. LAWSON	50	Schallabsorption
4. NÉMETHY u. SCHERAGA	47	stat. Theorie, F = Min.
5. EWELL u. EYRING	45	Viscosität
6. CROSS, BURNHAM u. LEIGHTON	<37 [25]	Raman (umgerechnet von 26° auf 0°) [aus der Frequenzverschiebung]
7. EWELL u. EYRING	33	Viscosität
8. HALL	30	Schallabsorption
9. FRANK u. QUIST	18	Theorie (4° C), Vergleich mit Volumen $= f(T)$
10. PAULING	15—16	Schmelzwärme
11. FRUHWIRTH (*91*)	15	DK (umgerechnet von 20° auf 0° C)
12. DANFORD u. LEVY	14,5	Röntgenstreuung (umgerechnet von 25° C auf 0° C)
13. GINELL (*92*)	12,2	Theorie (umgerechnet von 20° auf 0° C)
14. FOX u. MARTIN	12	Schmelz- u. Sublimationswärme
15. (MORGAN u. WARREN)	12	Röntgenstreuung
16. DITTER (*105*)	12	Formel (9) und (10)
17.	$9{,}6<P<16$	Schmelzwärme, korrig. mit Dispersionskräften
18. HAGGIS, HASTED u. BUCHANAN	9	Verdampfungswärme, DK

Im folgenden werden die obigen Angaben noch näher erläutert. Zunächst die Euckensche Vorstellung: Nach EUCKEN (*35*) besteht das Wasser aus den vier Bausteinen der Abb. 23. Sie stehen so im gekoppelten Gleichgewicht, daß sie mit den in Abb. 24 angegebenen Molenbrüchen bei den jeweiligen Temperaturen auftreten. Aus Abb. 23 und 24 kann der Anteil an freien, nicht durch H-Brücken besetzten OH-Gruppen berechnet werden. Der prozentuale Anteil γ' an freiem OH, berechnet aus den Euckenschen Molenbrüchen, ist dementsprechend in Abb. 25 aufgetragen. Für H_2O bei 0° C folgt ein relativ hoher Anteil von 66% an freiem OH.

Die untere Kurve für γ'_{OH} in Abb. 25 bedeutet den Anteil der freien OH-Gruppen, wenn als solche nur die monomeren Molekeln gerechnet werden.

Dieser Wert von 66% steht im Widerspruch zu einer Abschätzung von PAULING (*93*). Er dividierte einfach die Schmelzwärme des Eises

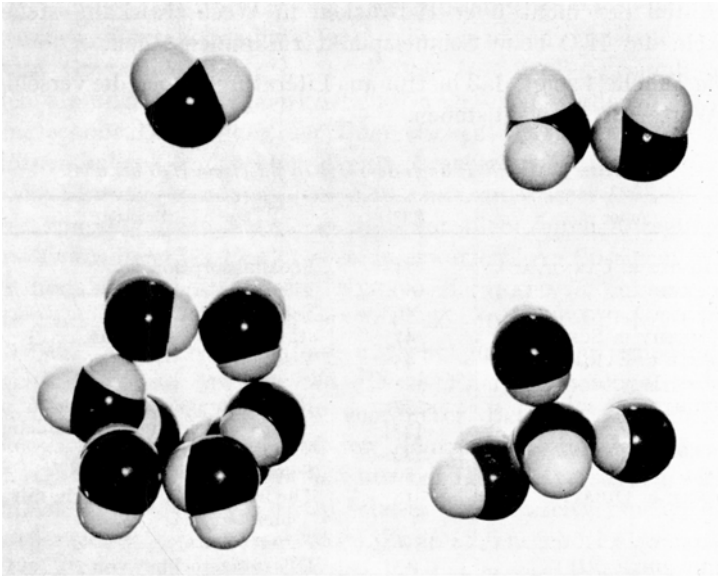


Abb. 23. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell der H_2O-Aggregate im Eucken-Modell

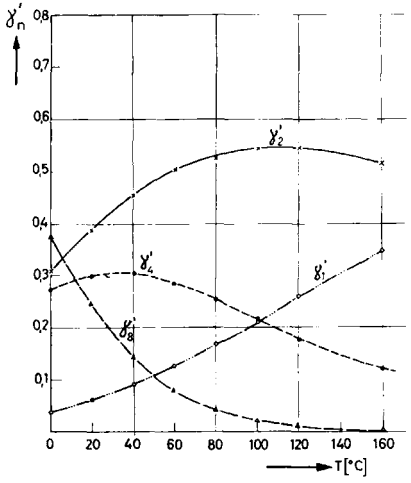


Abb. 24. Molenbrüche der einzelnen Aggregate des H_2O im Eucken-Modell

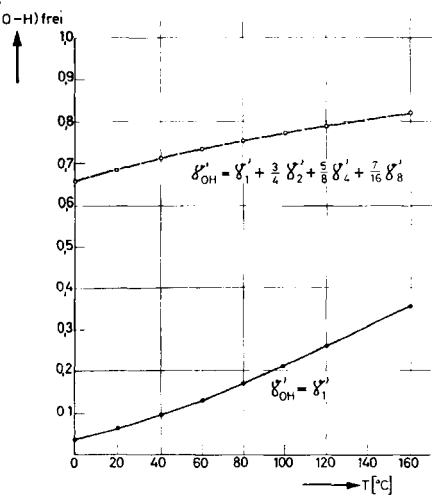


Abb. 25. Freies OH im H_2O nach dem Eucken-Modell berechnet

$\Delta H_s = 1{,}43$ kcal/Mol durch die doppelte Brückenbindungsenergie einer OH-Gruppe von $\Delta H = 4{,}5$ kcal/Mol. Aus

$$\frac{\Delta H_s}{2 \cdot \Delta H} = \frac{1{,}43}{2 \cdot 4{,}5} = 0{,}16 \qquad (4)$$

folgerte er, daß etwa 16% aller im Eis geschlossenen H-Brücken beim Aufschmelzen aufgehen. In späteren Auflagen seines Buches korrigierte PAULING diesen Wert für ΔH auf 15%. Dieser Wert kann mit der Vorstellung der „Gashydrat-Struktur" des flüssigen H_2O in Einklang gebracht werden.

FRANK u. QUIST (*64a*) haben anknüpfend an das „Gashydrat-Modell" nach PAULING eine statistische Behandlung der thermodynamischen Funktionen unter der Annahme zweier Molekelsorten: den Molekeln im Netzwerk und den Molekeln auf Zwischengitterplätzen durchgeführt. Sie konnten das Dichtemaximum bei 4° C gut erklären unter der Annahme, daß bei 4° C 18% monomere „freie" H_2O-Molekeln existieren. Während auch die Kompressibilität nach diesem „Zweier-Modell" gut wiedergegeben werden kann, zeigt diese Theorie keine gute Übereinstimmung bei Berechnung der Molwärmen. FRANK u. QUIST vermuten daher, daß die Berechnung durch Einführung einer dritten H_2O-Sorte verbessert werden könnte. Diese dritte Sorte besteht aus den Bausteinen, die gerade einen geordneten Verband verlassen haben und in einem Übergangszustand vor Anlagerung an einen anderen geordneten Verband sich befinden. Mit anderen Worten, man müßte die Oberflächenatome der Cluster gesondert berücksichtigen.

Die Abschätzung (*4*) vernachlässigt den Anteil an Dispersionskräften beim Schmelzprozeß. Diese Vernachlässigung vermeiden FOX u. MARTIN (*94*), indem sie die Sublimationsenergie des Eises $\Delta H_{\text{subl}} = 11{,}6$ kcal pro Mol mit der Schmelzwärme ΔH_s vergleichen

$$\frac{\Delta H_s}{\Delta H_{\text{subl}}} = \frac{1{,}43}{11{,}6} = 0{,}12. \tag{5}$$

Wenn man annimmt, daß der Anteil der Dispersionskräfte beim Sublimieren der gleiche ist wie beim Schmelzen, würde aus (5) folgen, daß beim Schmelzen 12% der H-Brücken aufgehen. Dies würde mit unserer obigen Abschätzung aus der Röntgenstreuung gut übereinstimmen. Die Paulingsche Abschätzung könnte dadurch verbessert werden, daß als obere Grenze für den Anteil der Dispersionskräfte an der Schmelzwärme des Eises die Schmelzwärme des ähnlich gebauten H_2S mit 0,57 kcal/Mol angenommen wird. Wir würden dann erhalten:

$$\frac{\Delta H_s(\text{Eis}) - \Delta H_s(H_2S)}{2 \cdot \Delta H} = \frac{1{,}43 - 0{,}57}{2 \cdot 4{,}5} = 0{,}096. \tag{6}$$

Nachdem H_2S auch Brücken bilden kann, ist es wohl besser, zur Eleminierung der Disperionskräfte von ΔH_s (Eis) die Schmelzwärme des Methans von 0,233 kcal/Mol abzuziehen. Dann wäre $P = 13\%$.

Einen weiteren Hinweis über den gesuchten Wert gibt die Untersuchung der DK von H_2O bis zur kritischen Temperatur. HAGGIS, HASTED u. BUCHANAN (*95*) konnten die hierbei erhaltenen Meßergebnisse

gut deuten, wenn sie annahmen, daß beim Aufschmelzen von Eis 9% der H-Brücken gelöst werden.

EWELL u. EYRING (*96*) haben aus der Viscosität des H_2O versucht, den Anteil an eisartig geordneten Molekeln abzuschätzen. Die Erfahrung zeigt (*96*), daß für assoziierende Flüssigkeiten die Aktivierungsenergie der Viscosität etwa $^1/_4$ der Verdampfungswärme beträgt. Aus der gemessenen Aktivierungsenergie von etwa 5 kcal/Mol folgern daher EWELL und EYRING: H_2O bei 0° C enthält etwa 55% geschlossene H-Brücken. Bei 100° C wäre dieser Anteil nur noch 12% (*96*). Nachdem den Autoren diese Werte etwas zu klein vorkommen, führen sie eine weitere Abschätzung ein, nach der beim H_2O die Aktivierungsenergie des Fließens nur $^1/_6$ der Verdampfungswärme erfaßt. Unter dieser Annahme wären dann die Anteile an geschlossenen Brücken:

$$(1 - P)\ (H_2O,\quad 0°\ C) = 67\%,$$

$$(1 - P)\ (H_2O,\ 100°\ C) = 26\%.$$

Wenn auch die Annahme des Faktors $^1/_4$ für assoziierende Flüssigkeiten und $^1/_3$ für nichtassoziierende Flüssigkeiten durch eine Reihe verschiedener Stoffe belegt werden konnte, kann diese Abschätzung nur als sehr grob und wenig zuverlässig angesehen werden.

HALL (*97*) hat dann unter ähnlichen Annahmen von nur zwei H_2O-Sorten mit einigem Erfolg die ungewöhnliche Schallabsorption des H_2O beschreiben können. Für den Anteil an nichtgebundenen H_2O bei 0° C gibt er einen Wert von 30% an.

Bei der Messung der Druckabhängigkeit der Schallabsorption kamen freilich LITOVITZ u. CARNEVALE (*98*) zu anderen Ergebnissen. Sie geben für $P(0°\ C) = 71\%$ an. Diese Deutung erscheint allerdings dadurch etwas fraglich, daß diese Autoren im Gegensatz zu HALL annehmen mußten, daß die freie Energie des freien H_2O kleiner als die freie Energie des eisartig gebundenen H_2O ist.

Die Ergebnisse der Schallabsorptionsmessungen sind leider in dieser Hinsicht nicht einheitlich. SMITH u. DAWSON (*99*) geben wiederum etwas andere Werte aus Schallmessungen an:

$$P\quad (0°\ C) = 50\%,$$

$$P\ (100°\ C) = 78\%.$$

Übereinstimmend in den genannten drei Arbeiten ist lediglich die Folgerung, daß im Fall des H_2O eine beträchtliche Einwirkung der Struktur auf die Schallabsorption beobachtet wird. Interessant ist noch, daß nach HALL (*97*) die Relaxationszeit des Überganges zwischen den beiden H_2O-Zuständen nach den Schallabsorptionsmessungen etwa 10^{-12} sec betragen soll. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DK-Messungen und der Neutronenuntersuchungen.

Neben den verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Molekeln haben wir damit in der Struktur-Lebensdauer einen weiteren Freiheitsgrad, der einerseits zu den Mannigfaltigkeiten der Eigenschaften wäßriger Lösungen beiträgt, andererseits unser Verständnis dieser Systeme kompliziert.

Die Möglichkeit der schnellen Protonenwanderung im H_2O aber auch im Eis haben EIGEN u. Mitarb. im Laufe der letzten Jahre ausführlich studieren können (*100*).

Aus der Volumen-Temperaturkurve des H_2O haben GRJOTHEIM u. KRUGH-MOE (*101*) versucht, den Anteil an freien nicht über H-Brücken gebundenen Molekeln abzuschätzen. Sie schlagen folgende Werte vor:

$$P\quad (0°\ C) = 55\%,$$

$$P\ (100°\ C) = 78\%.$$

Auch hierbei werden nur zwei Molekelsorten: die gebundenen und freien vorausgesetzt.

LENNARD-JONES u. POPLE (*102, 103*) stehen freilich auf einem ganz anderen Standpunkt. Sie sind der Ansicht, daß beim Aufschmelzen des Eises überhaupt keine H-Brücken — die sie einsame Elektronenpaarbindung nennen wollen — aufgehen, sondern daß diese Bindung nur gelockert und die Bindungswinkel deformiert werden. Eine starke Änderung der Bindungswinkel führt nach den allgemeinen Erfahrungen zu einer beträchtlichen Schwächung der H-Brücke. LENNARD-JONES und POPLE konnten mit ihren Annahmen die Dielektrizitätskonstante des Wassers im Temperaturbereich von 0° bis 80° C einigermaßen beschreiben. Die berechneten Absolutwerte sind allerdings um etwa 20% zu niedrig.

In Tabelle 3 wird auch eine Arbeit von CROSS, BURNHAM und LEIGHTON erwähnt, die aus Raman-Untersuchungen am H_2O die obere Grenze für den Anteil an freiem OH zu 50% bei 26° C angegeben haben (*104*)[1].

Die Tabelle 3 zeigt wiederum die Notwendigkeit, durch Experimente die widersprechenden quantitativen Ergebnisse zu überprüfen. Etwas weitergehende Hinweise geben schon die DK-Messungen von HAGGIS, HASTED u. BUCHANAN (*95*). Die Temperaturabhängigkeit der DK wurde verglichen mit der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme L. Angenommen wird hierbei, daß L sich additiv zusammensetzt aus einem Energieanteil der normalen van der Waals-Kräfte W und einem Anteil der H-Brückenbindung ΔH. Es wird angesetzt:

$$L(T) = W + \left(1 - \frac{P}{100}\right) 2\Delta H. \tag{7}$$

Es werden die Annahmen eingeführt:

$$\left.\begin{aligned} W &= 2{,}5 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H &= 4{,}5 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}\right\} \text{temperaturunabhängig.}$$

P ist der Anteil an freiem OH, für P (0° C) wird 9% angenommen. Die Autoren erhalten aus (7) dann den in Abb. 26 aufgezeichneten Temperaturverlauf für P. Der Temperaturverlauf der DK des H_2O konnte mit diesen Annahmen recht gut erfaßt werden. Der Vergleich mit derartigen theoretisch berechneten DK-Werten mit experimentell erhaltenen ist in der Abb. 26 miteingezeichnet worden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erfaßt nicht nur einen größeren Temperaturbereich als LENNARD-JONES u. POPLE (*102*), sie ist auch absolut genommen besser[2].

[1] Aus der Temperaturabhängigkeit eigener Ultrarotmessungen würde daraus für 0° C etwa P (0° C) $< 37\%$ folgen.

[2] Die Annahme eines temperaturunabhängigen Anteils W der Waals-Kräfte an der Verdampfungswärme ist freilich mindestens in der Nähe des kritischen Punktes eine zu grobe Näherung. Dort geht bekanntlich die Verdampfungswärme gegen Null.

GINELL (*92*) berechnete aus der Zustandsgleichung den Anteil an Löchern im H_2O bei 20° C zu 13,5 % und bei 100° C zu 18,3 %. Größenordnungsmäßig stimmt dies etwa mit den Werten von HAGGIS, HASTED und BUCHANAN überein. Obigen Abschätzungen liegt meist die Annahme zugrunde, daß im Eis alle H-Brücken geschlossen sind. Diese Annahme ist zwar nur als Näherung statthaft, sie dürfte aber nur kleine Effekte vernachlässigen. In einfacher Weise kann man die Berechtigung zu obigen Abschätzungen wie folgt prüfen (*105*):

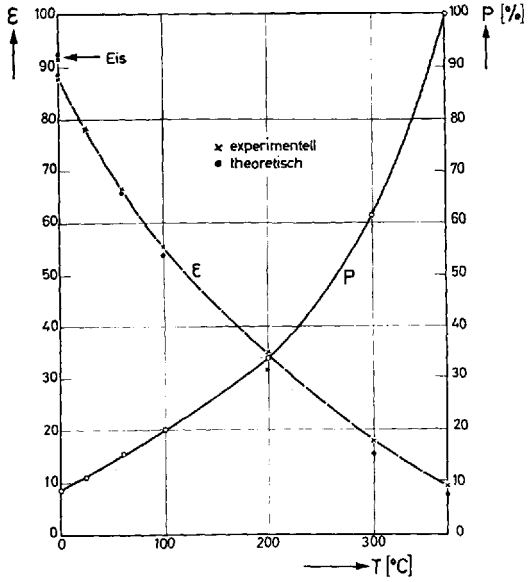


Abb. 26. Verlauf der DK des H_2O nach Messungen von HAGGIS, HASTED u. BUCHANAN (*95*). Temperaturverlauf des Anteiles P an freiem OH

Bei der Überführung der H_2O-Molekeln aus dem Eiszustand bei 0° C in den Dampfzustand am Siedepunkt bei 100° C ist ein Energieaufwand notwendig:

$$E = \Delta H_s + c_p \cdot 100 + L. \tag{8}$$

Zweckmäßigerweise setzt man für $c_p \, \Delta T$ nur den Anteil $c_p' \, \Delta T$ ein, der durch die zwischenmolekularen Kräfte der Flüssigkeit bewirkt wird. c_p' erhält man aus:

$$\left.\begin{aligned} c_p' &= c_p\,(H_2O,\ \text{flüssig}) - c_p\,(H_2O,\ \text{Dampf}) \\ &= 18 - 6{,}8 = 11{,}2\ \text{cal/Mol Grad}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Aus Gl. (8) und (9) folgt:

$$E = 1{,}43 + 1{,}12 + 9{,}7 - 0{,}5 = 11{,}75\ \text{kcal/Mol}. \tag{10}$$

Hierbei wurde die Volumenarbeit $pV = 0{,}5$ kcal/Mol von der Verdampfungswärme $L = 9{,}7$ kcal/Mol abgezogen. Nehmen wir nun an, daß bei allen Vorgängen der Anteil an Dispersionskräften und der prozentuale Anteil der Dispersionskräfte zu den H-Brücken gleich bleibt, so erhalten wir:

$$p \text{ (Schmelzen)} = 12{,}2\,\% = \frac{1{,}43}{11{,}75}, \tag{11}$$

$$p \text{ (flüssig 0° C bis flüssig 100° C)} = 9{,}5\,\% = \frac{1{,}12}{11{,}75}, \tag{12}$$

$$p \text{ (Verdampfen, 100° C)} = 78{,}3\,\% = \frac{9{,}2}{11{,}75}. \tag{13}$$

Dieser Vergleich zeigt, daß die Annahme, daß der Anteil an freiem OH bei H_2O (0° C) mit etwa 10% die richtige Größenordnung liefert und daß weiterhin der Temperaturgang von P zwischen 0° und 100° C nach Abb. 26 einigermaßen richtig wiedergegeben wird.

Sowohl der Wert P (0° C), als auch seine Änderung von 0° C auf 100° C, stehen aber mit dem Euckenschen Modell im Widerspruch.

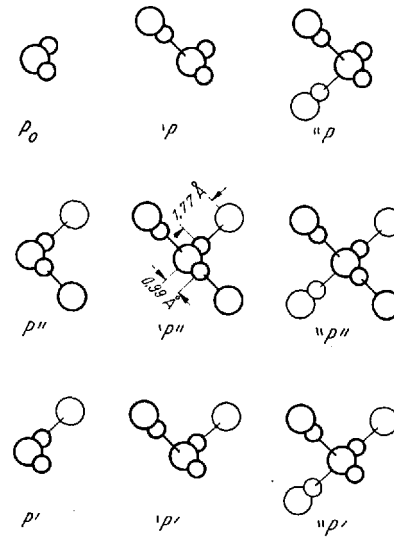


Abb. 27. Verschiedene H-Brücken im H_2O (*104*)

Gierer und Wirtz hatten sich bei Betrachtung der schnellen Protonenleitung im H_2O zunächst des Euckenschen Modells bedient (*106*). In einer späteren Arbeit (*107*) versuchten beide Autoren dann freilich zwischen den beiden verschiedenen Ansichten der Netzwerkvorstellung und der „Oligomeren"-Hypothese zu vermitteln. Sie schlugen vor, den Euckenschen Vorschlag nicht zu wörtlich als die Beteiligung von Einzelassoziaten anzusehen, sondern mehr als die Anteile, mit denen Strukturarten nach Bernal-Fowler beteiligt sind.

In diesem Sinne kann die ausführliche Arbeit von Némethy und Scheraga aufgefaßt werden (*108*). Sie griffen zunächst die Analyse der neun verschiedenen assoziierten H_2O-Molekeln von Cross, Burnham u. Leighton (*104*) auf. In Abb. 27 ist deren Schema wiedergegeben. Wir können unterscheiden: Molekeln ohne H-Brücken P_0, Molekeln mit einer H-Brücke: $'P$ und P'; Molekeln mit zwei geschlossenen H-Brücken:

"P und P'' und 'P'; entsprechend zwei verschiedene Möglichkeiten für Molekeln mit drei geschlossenen H-Brücken und zuletzt eine Molekel — Sorte "P" mit vier geschlossenen H-Brücken.

Nach NÉMETHY u. SCHERAGA bzw. CROSS, BURNHAM u. LEIGHTON gibt es demnach fünf verschiedene Molekelsorten, nämlich Molekeln mit 0, 1, 2, 3 und 4 geschlossenen H-Brücken. Sie nehmen an, daß sich kugelförmige Cluster bilden und können daraus die Anteile $n_0 \ldots$ bis n_4 als Funktion der Cluster-Größe aus rein geometrischen Betrachtungen formelmäßig angeben. Der Energieunterschied zwischen diesen fünf Molekelsorten wird als äquidistant angenommen und dann mit einfachen statistischen Methoden die freie Energie mit Hilfe von elektronischen Rechenanlagen minimisiert. Sie geben dann die in Abb. 28 aufgezeichneten Molenbrüche für die einzelnen Spezies an. Es fällt ein hoher Anteil an Molekeln mit nur einer H-Brücke auf. Außerdem ist der Anteil der nichtgebundenen H_2O-Molekeln sehr hoch. Aus beiden Gründen wird daher nach diesem Rechenverfahren ein beträchtlicher Anteil P offener H-Brücken gefunden. Uns erscheint dieses Ergebnis mit den oben angegebenen energetischen Abschätzungen von P im Widerspruch zu liegen. Ein so hoher Anteil an freien Molekeln würde eigentlich auch einen höheren Dampfdruck und einen niederen Siedepunkt erwarten lassen. Nachdem die Cluster-Größe nach NÉMETHY und SCHERAGA im Gebiet von 0° C und 100° C im Bereich 90 bis 20 Molekeln liegen soll, und nach diesen Rechnungen zwischen den Clusters etwa zwei Schichten monomolekularer H_2O-Molekeln liegen sollten (vgl. Abb. 13), wäre die molare Cluster-Konzentration nicht hoch. Die einschneidende Voraussetzung der vorgeschlagenen Näherungsrechnung ist die Annahme der äquidistanten Energieniveaus. Die Ultrarotspektren sprechen dafür, daß auch H-Brücken mit ungünstigem Bin-

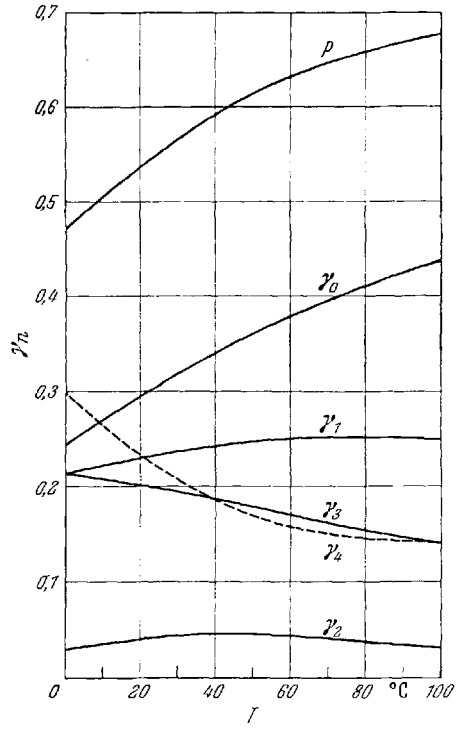


Abb. 28. Molenbrüche der verschiedenen H_2O-Molekelsorten nach den Berechnungen von NÉMETHY u. SCHERAGA (*108*). γ_0 freie Molekeln; γ_1 einfach, γ_2 zweifach, γ_3 dreifach, γ_4 vierfach gebundene Molekeln

dungswinkel mit etwa der halben Bindungsenergie auftreten. Bei eigenen Abschätzungen zur Erklärung unserer Ultrarotergebnisse (*109, 110*) sind wir von dieser Störquelle frei. Wir nehmen an, daß die vierfach gebundenen Molekeln kristallit-ähnliche Anordnungen bilden. Unter dieser Annahme erhält man höhere Molekelzahlen pro Cluster. Hierauf werden wir später noch ausführlicher eingehen.

Betrachten wir noch einmal kritisch die Werte der Tabelle 3 für P. Zunächst sind Angaben über 50% durch rein theoretische Überlegungen bedingt. Die Ergebnisse der Viscositäts- und Schallabsorptionsmessungen scheinen in ihrer theoretischen Diskussion zu vereinfacht, so daß zu widersprechende Annahmen hiermit erhalten werden. Häufungspunkte dieser Methoden für P fallen insofern nicht sehr ins Gewicht, als sie nicht ganz unabhängig voneinander sind, sondern oft von bekannten Vorschlägen beim Vergleich mit dem Experiment ausgehen. Diese Angaben unterliegen auch der Voraussetzung, daß nur zwei verschiedene Molekelsorten: gebundene und freie vorkommen. Dieser Vernachlässigung entspricht auch die Zeile 9. FRANK und QUIST haben hierbei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß wahrscheinlich die Vernachlässigung von Übergangszuständen nicht ganz statthaft sein dürfte.

Auf *direkte* experimentelle Hinweise gehen nur die Methoden 6 und 12 bzw. 15 zurück. Die Raman-Angaben dieser älteren Arbeit dürften allerdings unter der Schwierigkeit von Intensitätsmessungen bei Raman-Aufnahmen leiden. Die Röntgenmethode dürfte einigermaßen zuverlässig sein. Da die Auswertungen der Experimente erst über kompliziertere Rechnungen möglich sind, sind allerdings auch hierbei Fehler nicht ausgeschlossen und schwer überblickbar.

Die ausdrückliche Wiederholung der Arbeit von MORGAN u. WARREN mit moderneren Methoden kann allerdings derartige Bedenken etwas mildern.

Gegen die rein energetischen Abschätzungen 10, 14, 16 und 17 in Tabelle 3 können keine großen Bedenken erhoben werden. Die Grenzen $9 < P < 16$ dürften daher den richtigen Wert einschließen. Die Zusammenstellung in Tabelle 3 zeigt wohl recht einleuchtend, daß Fortschritte in unseren Anschauungen über das Wasser nur durch neue experimentelle Hinweise zu erwarten sind. Die Spektren der Molekeln können im übertragenen Sinn als ihre Sprache angesehen werden, die über die uns interessierenden Fragen bereitwillig Auskunft geben. Die Schwierigkeit liegt hierbei nur darin, diese uns oft noch unverständliche Sprache richtig in unsere Sprache zu übersetzen. Im folgenden Kapitel wollen wir daher etwas ausführlicher auf die Ultrarotmethoden zur Untersuchung zwischenmolekularer Kräfte eingehen.

Aussagen der Ultrarotspektren über H-Brückenbindungen

Entscheidend für die außergewöhnlichen Eigenschaften des H_2O ist zunächst sein hohes Dipolmoment von 1,84 Debye-Einheiten. Die zwischenmolekulare Energie E_{pot} zwischen zwei Dipolen 1 und 2 ist bekanntlich außer von der Größe der Momente μ_1 und μ_2, auch von dem Abstand r der Partner abhängig.

$$E_{pot} \approx \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3}. \tag{14}$$

Wie nahe das Dipolmoment einer Molekel an seiner Peripherie liegt, wie leicht es zugänglich ist, ist nach Formel (14) also recht entscheidend. Auch dies ist für H_2O recht günstig. Ferner erfolgt noch eine besonders starke Wechselwirkung durch die OH ... O-Gruppierung. Die H-Brückenbindung spielt unter den zwischenmolekularen Kräften insofern eine besondere Rolle, als ihre Kräfte oft größer als die übrigen van der Waals-Kräfte sind. Ferner können bei ihr besondere Bindungswinkel ausgezeichnet sein. Die H-Brückenbindung bildet daher als echte Nebenvalenzkraft auch begrifflich eine Brücke zu den eigentlichen Valenzkräften. Auch aus diesem Grunde ist die Aufklärung der zwischenmolekularen Überstruktur des H_2O besonders interessant.

Das OH-Schwingungsspektrum ist vor allem durch die Arbeiten MECKES und seiner Schule (*111*) für eine quantitative Erfassung der H-Brückenbindung gut zugänglich geworden. Die OH-Banden im Ultrarotspektrum zeigen nämlich eine außergewöhnlich starke Konzentrationsabhängigkeit. Abb. 29 zeigt als Beispiel das Methanolspektrum im Oberschwingungsbereich im nahen Ultrarot. Die drei dort angegebenen Spektren wurden aufgenommen unter Konstanthaltung des Produktes: Konzentration c mal Schichtdicke d. Die Extinktion $E = \varepsilon cd$ sollte nach dem bekannten Beerschen Gesetz dann konstant sein, wenn c und d so variiert werden, daß ihr Produkt konstant bleibt (*112*). Dies ist für die meisten OH-haltigen Substanzen im UR-Spektrum jedoch nicht der Fall; die Extinktion ist auch dann noch stark konzentrationsabhängig. Für Methanol in CCl_4-Lösungen nimmt z.B. die Intensität der scharfen OH-Bande bei 1,4 μ mit steigender Konzentration stark ab. Dafür tritt ein breiteres Absorptionsgebiet im Bereich von 1,4 bis 1,6 μ auf. Die scharfe kurzwellige Bande kann den freien OH-Gruppen zugeschrieben werden, während die breite Bande den verschiedenen Assoziationsstufen zugeordnet werden muß (*111*). Weil die Extinktion der Abb. 29 direkt der Konzentration proportional ist, kann aus Abb. 29 entnommen werden, daß in reinem Methanol höchstens 3% *der* OH-Gruppen keine H-Bindung mehr eingehen, die noch bei Konzentrationen von 0,5% frei sind. In diesem Fall kann aus der Konzentrationsabhängigkeit der

Spektren der Absolutbetrag für P angegeben werden. Für Methanol in Substanz folgt:

$$P(20^\circ\,\mathrm{C}) \approx 3\,\%\,.$$

Besonders günstig sind derartige quantitative Messungen im Oberschwingungsgebiet. Nach unseren Erfahrungen überlagern sich hierbei

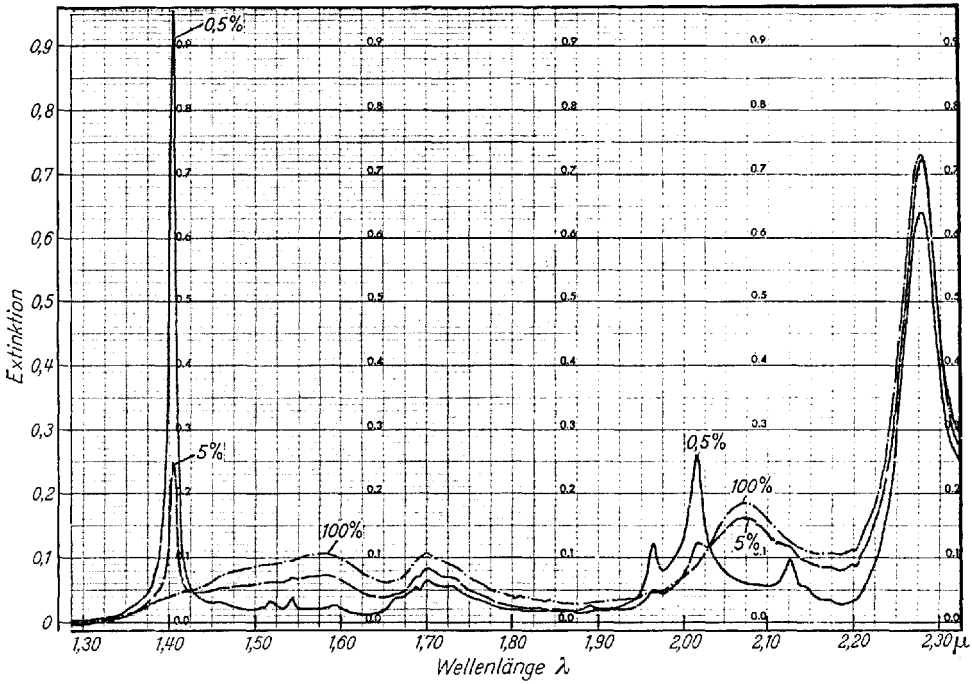


Abb. 29. Ultrarotspektren von Methanol und Methanollösungen in CCl_4; $c \cdot d$ = const

die Banden der freien OH-Gruppe und der Assoziationsstufen weniger als im Grundschwingungsbereich (*113, 114*). Außerdem ist die photometrische Genauigkeit der Geräte für das nahe Ultrarot meist höher als die der normalen Ultrarotgeräte. Als Beispiel hierfür ist in Abb. 30 eine mit dem Cary-Photometer, Modell 14, aufgenommene Konzentrationsreihe für Cyclohexanonoxim gezeigt (*114*). In diesem Beispiel tritt überhaupt keine Störung durch Überlagerung der Assoziatsbanden auf, während im Grundschwingungsbereich die Auswertung durch Bandenüberlagerung recht schwierig werden kann (*114*) (vgl. Abb. 31). Die Grenzen der an sich recht genauen Ultrarotmethode liegen daher in der oft nicht ganz willkürfreien Berücksichtigung der Bandenüberlagerung bzw. des Bandenuntergrundes.

Abb. 32 zeigt für eine Reihe von uns untersuchter Substanzen den Anteil α an freiem OH bzw. NH in Abhängigkeit von der Eigenkonzen-

tration in CCl_4-Lösungen bei 20° (*115*). Abb. 32 zeigt deutlich, daß für die meisten Stoffe in Substanz bei Zimmertemperatur die Anteile an freiem OH bzw. NH weit unter 10% liegen. Der Wasserwert $P(0° C) \approx$

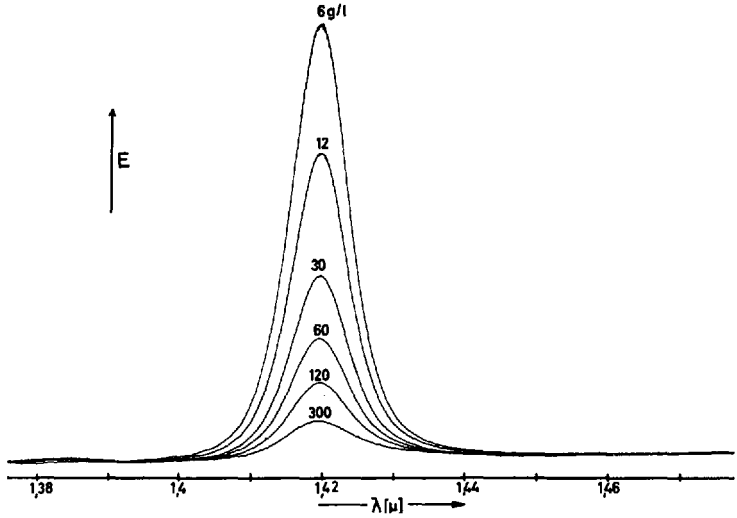


Abb. 30. 1. OH-Oberschwingung in Cyclohexanonoximlösungen, $c \cdot d = 60$ [cm · g · l^{-1}] 20° C (*114*)

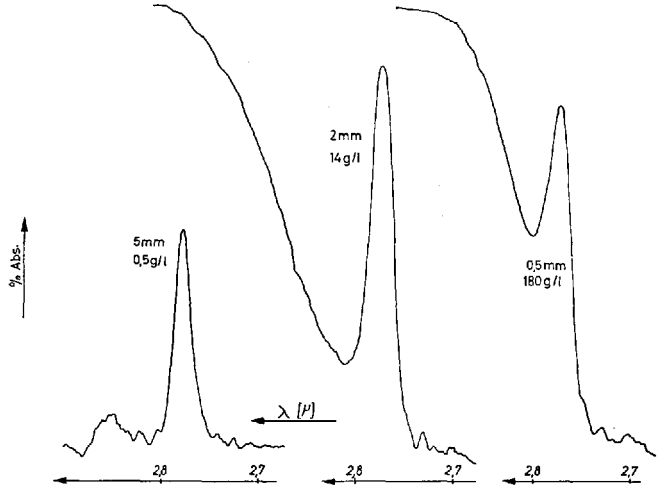


Abb. 31. OH-Grundschwingungsbande von Cyclohexanonoxim in CCl_4 (*114*)

10% scheint nach dieser Erfahrung eher zu hoch gegriffen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß in der Substanzreihe Abb. 32 nur Stoffe mit einer XH-Gruppe aufgenommen sind. Im Falle des Methanols

kann man jedoch schon durch einfache Ermittlung des mittleren Assoziationsgrades m zeigen, daß in Substanz recht große Assoziate auftreten. m ist definiert durch die Gleichung (*114*)

$$K = \frac{[Mo]^m}{[C] - [Mo]} .$$

Hierbei bedeuten:

$[C]$ die Einwaagekonzentration in Mol/l,

$[Mo]$ die aus dem Spektrum gemessene Konzentration an Monomeren,

K die Gleichgewichtskonstante.

Wird nach der obigen Gleichung $[Mo]$ gegen $[C] - [Mo]$ doppelt logarithmisch aufgetragen, so gibt der Anstieg den mittleren Assoziations-

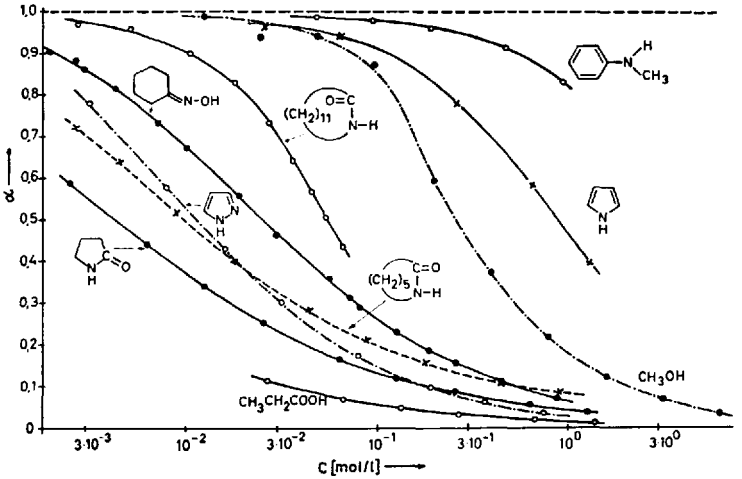


Abb. 32. Freies X-H in CCl_4-Lösungen bei 20° C (*115*)

grad m. Im Falle des Methanols, Abb. 33, wird m mit steigender Konzentration laufend größer, nimmt schließlich sehr große Werte an. Das Umbiegen der Kurve im Bereich großer Konzentrationen deutet entweder auf ein verstärktes Auftreten cyclischer Assoziate hin oder auf Besonderheiten der hochkonzentrierten Systeme (Änderungen im Brechungsindex etc.). Nicht immer deutet der kleine Anteil an freien H-Brücken nach Abb. 32 auf große Aggregate hin. Beispielsweise zeigt Abb. 34, daß bei Cyclooctanonoxim bis zu recht hohen Einwaagekonzentrationen C der mittlere Assoziationsgrad unter 3 bleibt. Das liegt am Auftreten cyclischer Assoziate, die besonders bei Stoffen, die einen Protonendonator und einen gesonderten Protonenacceptor in geeigneter sterischer Lage haben, vorkommen.

Neben den Ladungsverhältnissen der Partner ist ihre sterische Lage zueinander für die H-Brückenbindung ausschlaggebend. Es besteht ein

Energieminimum, wenn die Partner $-XH \ldots Y-$ auf einer Geraden liegen (vgl. Abb. 35 oben). Das Energieminimum ist allerdings nicht sehr scharf, so daß kleine Abweichungen hiervon um den Winkel β vorkommen

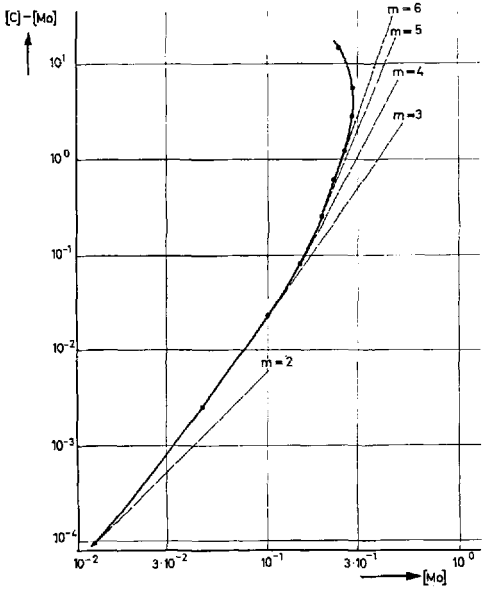


Abb. 33. Bestimmung des mittleren Assoziationsgrades von Methanol in CCl_4 bei 20° C (*114*)

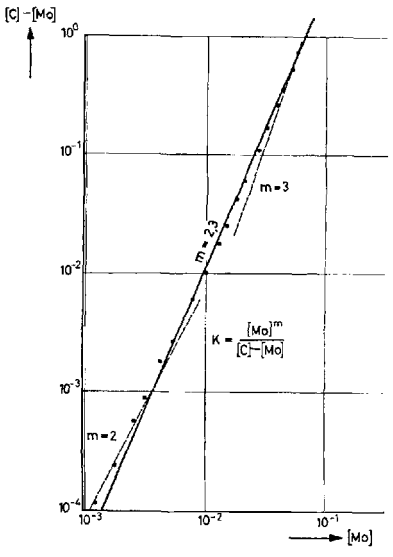


Abb. 34. Bestimmung des mittleren Assoziationsgrades von Cyclooctanonoxim

können (Abb. 35 unten). Nachdem das Energieminimum für $\beta = 0$ nicht sehr scharf ist, wird bei der Entstehung von Dimeren in vielen Fällen ein cyclisches Dimeres mit zwei winkelungünstigen H-Brücken (Abb. 37)

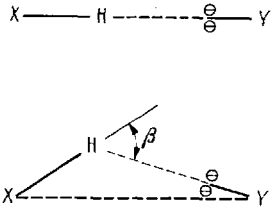


Abb. 35. Definition des Bindungswinkels β bei H-Brücken

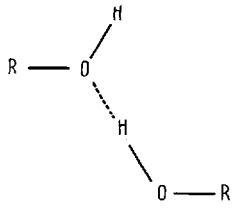


Abb. 36. Lineare H-Brücken

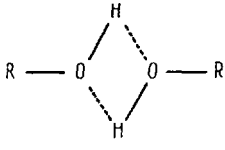


Abb. 37. Cyclische Dimere

gegenüber einem linearen Dimeren mit einer Brücke im Energieminimum bevorzugt sein (vgl. Abb. 36). Für diese Annahme gibt es neben den UR-Daten (*116—119*) folgende experimentelle Hinweise: 1. BECKER, LIDDEL u. SHOOLERY (*120*) folgern aus Kernresonanzuntersuchungen, daß die Dimeren der Alkohole cyclisch seien. 2. Nach Kernresonanzuntersuchungen von REEVES u. SCHNEIDER (*121*) werden in Essig-

säurelösungen bei niederen Konzentrationen festere Dimere und bei höheren Konzentrationen losere größere Aggregate beobachtet. 3. WOLFF u. STASCHEWSKY haben beim Methylamin aus Raman-Beobachtungen die Bevorzugung des cyclischen Dimeren geschlossen (*122*) [vgl. auch Tabelle 8 (*123, 124*)]. Die Ergebnisse nach Abb. 32 kann man wie folgt leicht erklären: Treten in verdünnten Lösungen nur cyclische Zweier- und Dreier-Aggregate auf, so kann leicht aus der Kopplung dieser beiden Reaktionsgleichungen die Beziehung hergeleitet werden (*114*):

$$\frac{[C]-[Mo]}{[Mo]^2} = \frac{2}{K_{12}} + \frac{2}{K_{13}}[Mo]. \tag{15}$$

Ob die obige Idealisierung zutrifft, kann leicht geprüft werden durch graphisches Auftragen von:

$$\frac{[C]-[Mo]}{[Mo]^2} \text{ gegen } [Mo].$$

Im Falle der Lactame mit niederem Kohlenstoffgehalt erhält man hierbei zur Abscissenachse parallele Grade (vgl. Abb. 38). Dies bedeutet,

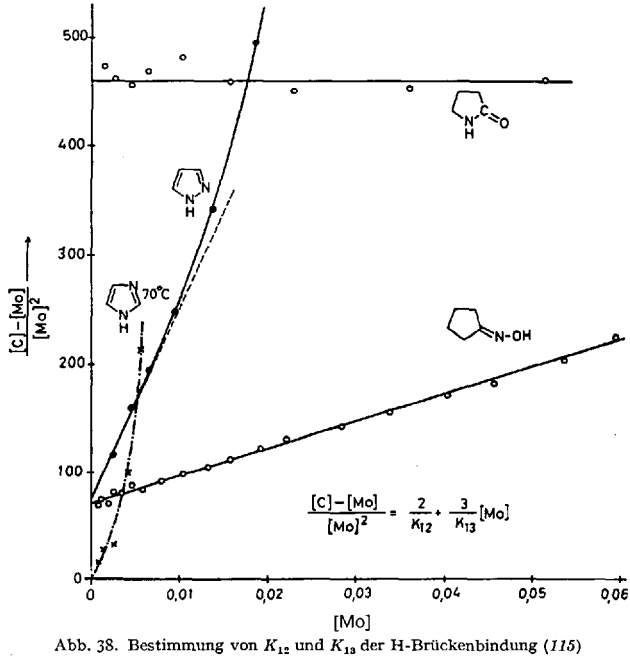


Abb. 38. Bestimmung von K_{12} und K_{13} der H-Brückenbindung (*115*)

daß die Gleichgewichtskonstante der Trimerenbildung $1/K_{13}$ Null ist, daß also nur Zweieraggregate beobachtet werden (*115*). Aus dem Achsenabschnitt $1/K_{12}$ kann die Gleichgewichtskonstante der Dimerisation entnommen werden. Bei den Oximen werden in Abb. 38 Graden

erhalten. Das bedeutet, daß in diesem Fall nur gekoppelte Zweier- und Dreieraggregate vorkommen. Wobei aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten die Bevorzugung der Trimeren entnommen werden kann (vgl. Tabelle 4) (*115*)[1].

Tabelle 4

	W_{12}	$W_{12/2}$	β	W_{13}	$W_{13/3}$	β	1 *n*
Imidazol	—	—		(18)	(6)		+
Propionsäure	11,0	5,5	0°	15	5		—
Pyrrolidon	7,7	$3,8_5$	0°	—			—
Caprolactam	7,0	3,5	0°	—			—
Cyclopentanonoxim	8,0	4,0	49°	12,8	4,3	0°	
Cyclooctanonoxim	8,0	4,0	49°	13,3	$4,4_2$	0°	—
Laurinlactam	4,5	$2,2_5$		8,9	$2,9_6$		++
Pyrazol	4,4	2,2	72°	15,1	5,0	12°	+
Pyrrol	3,7	$1,8_5$	(90°)				++
Methylanilin	(0,5)	$(0,2_5)$					+

Bei Pyrazol treten bei höheren Konzentrationen noch weitere höhere Assoziate auf. Imidazol, dessen H-Brückenbindungsfähigkeit ganz außergewöhnlich stark ist, zeigt demgegenüber nur ganz kleine Anteile

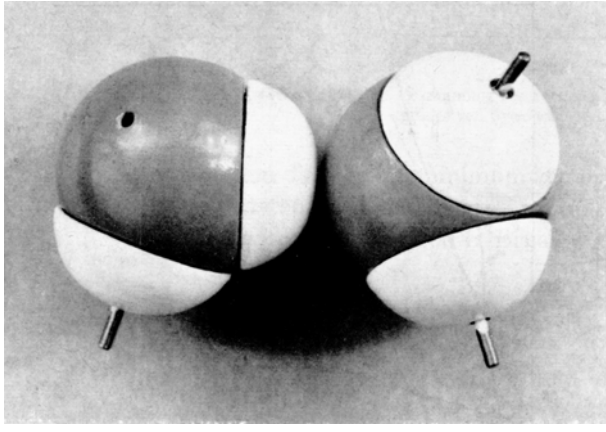


Abb. 39. Modifizierte Stuart-Briegleb-Kalotten zur Darstellung von H-Brücken (*115*)

von Zweier-Aggregaten, dagegen überwiegend höhere Assoziate, die nach ZIMMERMANN kettenförmig zu denken sind (*18*). Kettenförmige Assoziate wurden ebenfalls an Alkoholen und Phenolen nachgewiesen (*111*).

Eine einfache Deutung der je nach Substanz verschiedenartigen Assoziationsstufen kann schon mit Stuart-Briegleb-Kalotten gefunden

[1] + in Spalte 1 *n* deutet an, daß Hinweise für höhere Aggregate vorliegen; ++ daß starke Hinweise hierfür vorhanden und — daß keine Hinweise hierfür vorhanden sind.

werden. Um die günstige H-Brückenlage mit $\beta = 0$ miteinzubeziehen, werden die Kalotten nach Abb. 39 etwas modifiziert (*115*). In den Protonenkalotten werden in Richtung der Symmetrieachse kleine Stifte

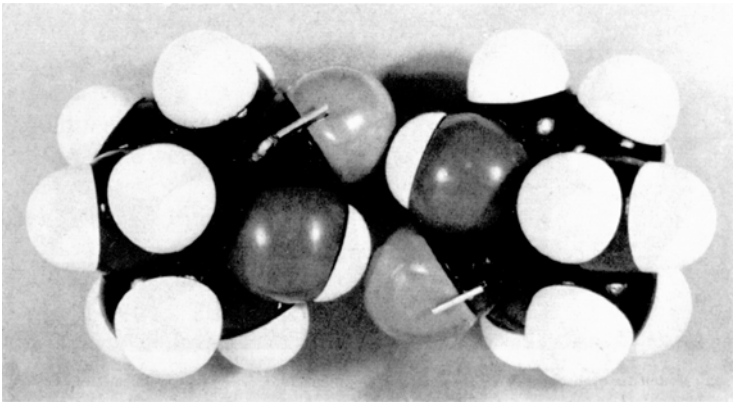


Abb. 40. Modell der bevorzugten Dimerisierung niederer Lactame (*115*). $\frac{W_{12}}{2} = -3{,}5$ kcal/Mol, $\beta = 0°$

eingesetzt. Bei den Protonenacceptoren wird die Richtung der maximalen Elektronendichte der freien Elektronenpaare entsprechend angebohrt.

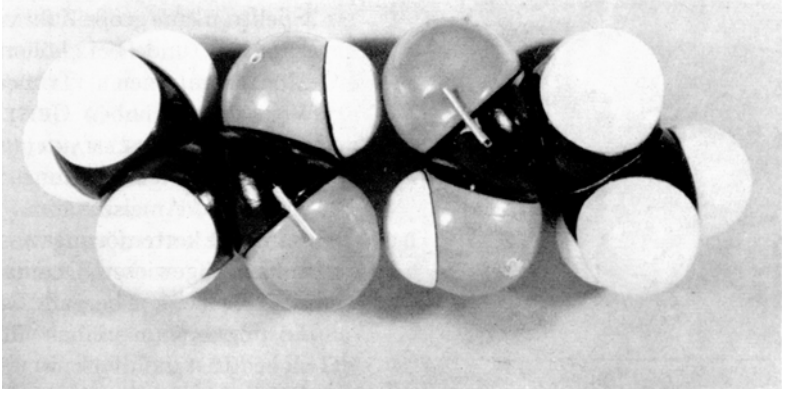


Abb. 41. Modell der bevorzugten Dimerisierung der Carbonsäuren (*115*).
$\frac{W_{12}}{2} = 5{,}5$ kcal/Mol, $\frac{W_{13}}{3} = 5$ kcal/Mol, $\beta = 0°$

Lactame. Bei kleiner Kohlenstoffzahl ist die Amidgruppierung in die cis-Stellung gezwungen. Nach den modifizierten Kalotten tritt beim cyclischen Dimeren ein spannungsfreier „Sechsring" auf (Abb. 40). In Ultrarotspektren werden in weitem Konzentrationsbereich nur Dimere beobachtet.

Lactame mit höherer Kohlenstoffzahl sind nach HUISGEN u. WALZ (*125*) bevorzugt in der trans-Stellung. Sterisch sind daher in diesem Fall nur kettenförmige Assoziate zu erwarten, abgesehen von großen Aggregaten.

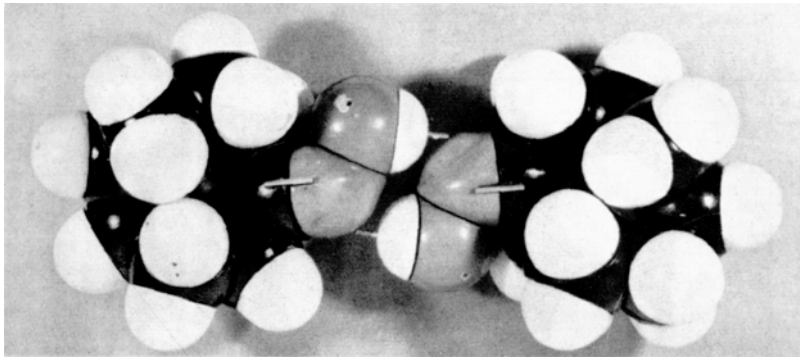


Abb. 42. Modell der cyclischen Dimerisierung von Oximen (*115*). $\frac{W_{12}}{2}$ = 4,0 kcal/Mol, β_{12}=ca. 45°

Propionsäure. Nach Abb. 41 ist bei den Carbonsäuren ein cyclisches Dimeres bevorzugt. Allerdings liegen weitere sechs freie Elektronenpaare sterisch leicht erreichbar. Trimerisation an diesen Stellen ist leicht denkbar. Entsprechend findet man nach den UR-Spektren eine große Zahl von Dimeren und bei höheren Konzentrationen Trimere. Vor kurzem haben GEISENFELDER u. ZIMMERMANN (*126*) aus der Röntgenstreuung der flüssigen Ameisensäure in Substanz kettenförmige Assoziate nachgewiesen. Demnach können beim Übergang von Lösungen zum reinen flüssigen Zustand noch weitere Effekte auftreten, in diesem Fall vermutlich bei hohen Konzentrationen Wechselwirkungen zwischen den CH-Gruppen. Auch dieses Beispiel zeigt, daß die aus den Lösungen übernommenen „Oligomeren Hypothesen" nicht ohne weiteres für Schmelzen zu gelten brauchen.

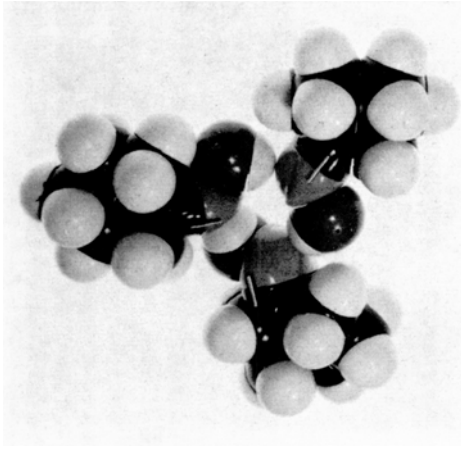


Abb. 43. Modell der bevorzugten Trimerisierung von Oximen (*115*). $\frac{W_{13}}{3}$ = 4,4 kcal/Mol, β_{13}=0°

Oxime. Im Falle der Oxime kann aus den UR-Beobachtungen auch etwas quantitativ über die Schärfe des H-Brücken-Energieminimums

geschlossen werden. Das cyclische Dimere hätte zwei Brücken mit ungünstigem Winkel von ca. 45° (Abb. 42). Das Trimere ist dagegen spannungsfrei mit $\beta = 0°$ (Abb. 43). Die Auswertung der UR-Daten (*114*) gibt für beide Assoziate verschieden große Bindungsenergien; höhere Assoziate werden nicht beobachtet.

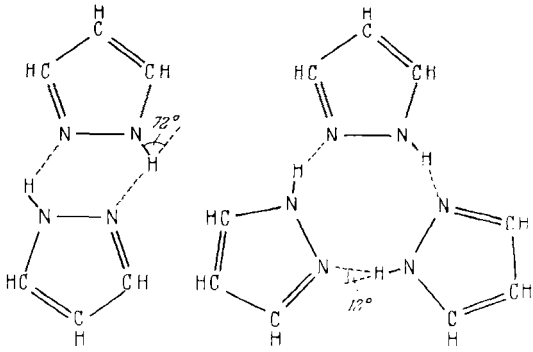


Abb. 44. Cyclische Dimere und Trimere des Pyrazols (*115*). $\frac{W_{12}}{2} = 2{,}2$ kcal/Mol, $\frac{W_{12}}{3} = 5$ kcal/Mol

Pyrazol. Beim Pyrazol ist ein sterisch recht ungünstiges Dimeres und ein günstigeres Trimeres denkbar (Abb. 44). Entsprechend werden Dimere, Trimere und höhere Aggregate beobachtet. Auch in diesem Falle können für die Dimere und Trimere verschiedene Wärmetönungen angegeben werden (*115*).

In Abb. 44 sind für die Oxime und für Pyrazol die Wärmetönungen der verschiedenen Assoziationsstufen in Abhängigkeit ihrer Bindungswinkel β aufgetragen (normiert auf W für $\beta = 0$). Die in Abb. 45 dargestellten Werte stimmen recht gut mit einer von SCHNEIDER für H_2O angegebenen Potentialkurve überein (*127*). SCHNEIDER hat auf Grund quantenmechanischer Berechnungen (*128, 129*) ein Modell effektiver Punktladungen für das H_2O-Molekül aufgestellt (vgl. Abb. 46). Die elektrostatische Wechselwirkung zweier H_2O-Molekeln mit einer derartigen effektiven Ladungsverteilung hat er dann für verschiedene Winkel β berechnet. Die von ihm angegebenen Energiewerte sind in Abb. 45 als Kreise aufgenommen worden. Die Richtung maximaler Wechselwirkung ist schon nach diesem einfachen Modell nicht die Richtung der Dipolachse, sondern die Richtung des freien Elektronenpaarorbitals. Die wenigen experimentellen Hinweise auf die Schärfe des

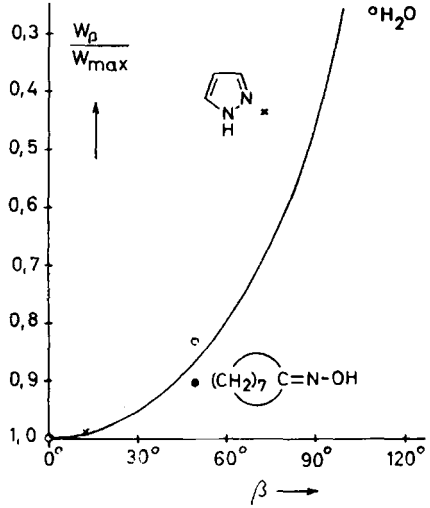


Abb. 45. Winkelabhängigkeit der H-Brückenbindungsenergie (*115*)

Energieminimums stehen zu dieser Berechnung SCHNEIDERS im Einklang (*115*).

Aus Abb. 45 ist zu entnehmen, daß bis zu Winkeln von $\beta = 25°$ die Bindungsenergie nur um wenige Prozente kleiner wird. Dieses Ergebnis steht mit den Bindungswinkeln in Salzhydraten nach Neutronenbeugungsbefunden in Einklang.

Tabelle 5. *Bindungswinkel nach Neutronenbeugungsversuchen* (*14*)

Substanz	Winkel	
	H–O–H	O–O–O
D_2O, Eis	109,1°	109,5°
	109,9	109,4
$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	107	114
$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (O_K)	103	94
(O_{Cr})	107	102
$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	106	84
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	108	97 (O–Cl)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	106	108
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	111, 106, 109	121, 122, 130
$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	—	120
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	—	99, 125, 132

Nach Tabelle 5 kommen höchstens für die O...O...O-Winkel derartige Abweichungen vom Tetraederwinkel vor.

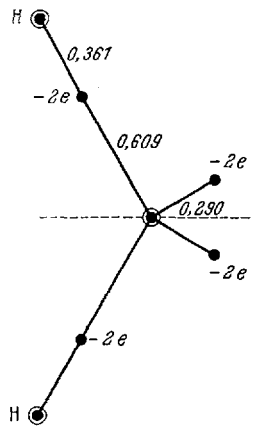


Abb. 46. Effektive Punktladungen für H_2O nach quantenmechanischen Rechnungen (*127*)

Aus der Abb. 45 ist außerdem zu erkennen, daß bis etwa $\beta = 90°$ zwei ungünstige H-Brücken nach Abb. 37 energetisch vor einer günstigen (mit $\beta = 0°$) nach Abb. 36 bevorzugt sind.

Die Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Bindungswinkel β (nach Abb. 45) zeigt die Richtungseigenschaften der H-Brückenbindung, entsprechend einer echten Nebenvalenzbindung. Rein formell haben wir hier eine gewisse Analogie zwischen den Protonen der H-Brücke und den Elektronen der chemischen Valenz. Bei cyclischen Assoziaten zählen wir daher die Protonen nicht mit und bestimmen die Gliedzahl der gebildeten Ringe nur durch die übrigen Atome. Soweit Tetraederwinkel bestimmend sind, spielt daher der Sechsring bei den cyclischen H-Brücken-Assoziaten ähnlich wie bei den Kohlenstoffverbindungen, eine besondere Rolle. Die Abnahme der H-Brückenbindungsenergie am Beispiel der cyclischen Oximassoziate oder des Pyrazols mit der Ringgröße entspricht dem kooperativen Effekt der H-Brücke.

Raman- und Ultrarotuntersuchungen an H_2O

Ungünstig für ein derartiges Abschätzen der Assoziation des H_2O ist die Tatsache, daß es kein geeignetes Lösungsmittel gibt, das ohne

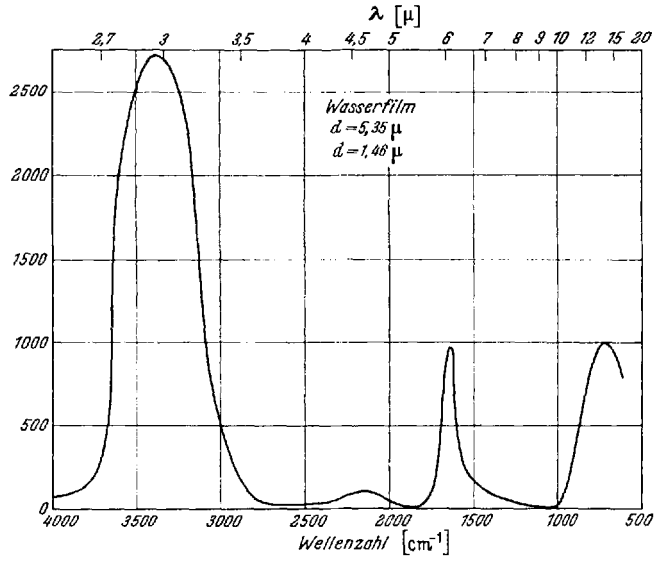


Abb. 47. Grundschwingungsspektrum des H_2O, Zimmertemperatur [1]

H-Brückenbindungen Wasser merklich löst. Die Ultrarot-Methode scheidet daher eigentlich für diesen Fall aus. Trotzdem ist versucht

Tabelle 6. *Zuordnung der H_2O-Absorptionsbanden*

Nach (*130*)	Nach (*94*)	ν_{Gas} (cm^{-1}) (*131–139, 94*)	ν_{fl} (cm^{-1}) (*130*)	λ_{fl} (μ) (*130*)
ν_3	ν_3	1595,5	1600	6,25
ν_1	ν_1	3756,5	3500	2,86
ν_2			3600	2,78
$\nu_{1,2} + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_3$	5332	5200	1,92
$2\nu_{1,2}$	$\nu_1 + \nu_2$	7253	7000	1,43
$2\nu_{1,2} + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	8807	8500	1,18
$3\nu_{1,2}$	$\nu_1 + 2\nu_2$	10613	10300	0,97
$3\nu_{1,2} + \nu_3$	$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	12151	11800	0,85
$4\nu_{1,2}$	$\nu_1 + 3\nu_2$	13831	13500	0,74

worden, aus den Ultrarotspektren des Wassers entsprechende Aussagen herauszuholen. Wir geben im folgenden hierüber einen kurzen Überblick. Abb. 47 zeigt einen Überblick über das Grundschwingungsspektrum des flüssigen H_2O [1] und die Abb. 48 eigene neu aufgenommene Spektren im

[1] Herrn Dr. GÜNZLER, Ludwigshafen-Oppau, danke ich für die Aufnahme. [vgl. auch (*142*)].

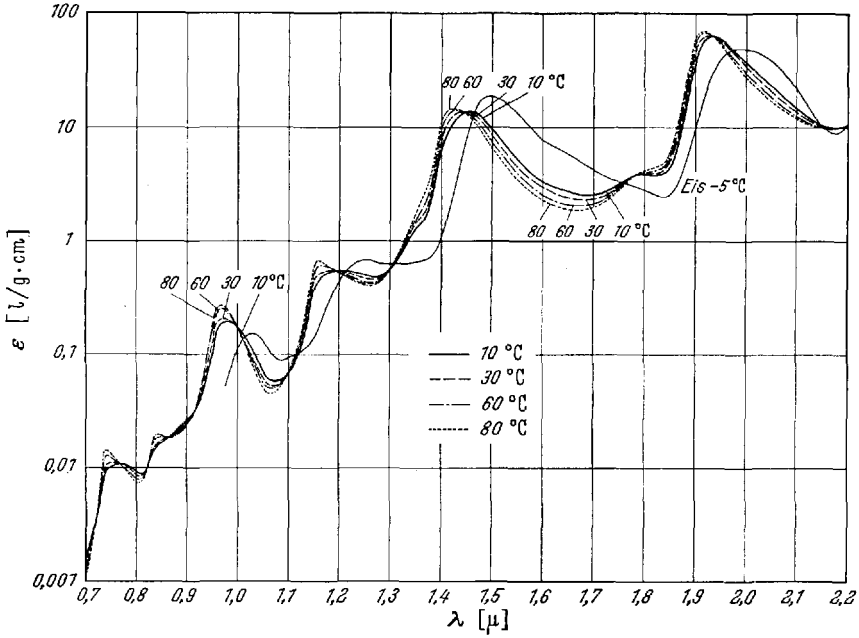


Abb. 48. log ε des H_2O im Oberschwingungsgebiet für verschiedene Temperaturen (*110*)

Oberschwingungsbereich für verschiedene Temperaturen. Diese Banden lassen sich auf drei Grundschwingungen zurückführen:

ν_1 asymmetrische Valenzschwingung,

ν_2 symmetrische Valenzschwingung,

ν_3 Deformationsschwingung.

In Tabelle 6 ist die Bandenlage und die Zuordnung nach FOX u. MARTIN (*94*) bzw. nach GREINACHER, LÜTTKE u. MECKE (*130*) angegeben.

Tabelle 7. *Banden in kondensiertem H_2O*

Zuordnung	ν_{fl} (cm^{-1})	λ_{fl} (μ)	Autor
ν_4	167	60	(*134*)
	200	50	(*104, 140*)
ν_5	600	16,7	(*104*)
	510	19,6	(*141*)
	480	20,8	(*104, 136*)
$\nu_3 + \nu_5$	2100	4,75	(*94, 142*)
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_5$ / $\nu_2 + \nu_3 + \nu_5$	5600	1,78	(*141*)
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_5$?	7420	1,35	

Daneben werden noch einige Banden beobachtet, die nur in kondensiertem H_2O gefunden werden (Tabelle 7).

Die Bande bei 200 cm^{-1} wurde von RUBENS u. LADENBURG in Reflexion beobachtet und als gehinderte Rotation der Molekeln gedeutet (*140*). CARTWRIGHT gibt nach Ultrarotmessungen 160 cm^{-1} an; diese Frequenz wird von ihm sowohl bei flüssigem H_2O als D_2O gefunden (*143*). Er vermutet daher, daß es sich hierbei eher um eine gehinderte Translation handelt. Diese Bande ist in Eis nur halb so hoch wie in flüssigem

H_2O. CROSS, BURNHAM u. LEIGHTON (*104*) finden im Raman-Spektrum des Eises eine ziemlich scharfe Linie bei 200 cm^{-1}. Die Bande ist in fl. H_2O breiter und wird dort mit steigender Temperatur breiter und schwächer. Sie deuten diesen Übergang ebenfalls als gehinderte Translation.

Die Raman-Linie 600 cm^{-1} ist nach CROSS, BURNHAM und LEIGHTON im Eis und flüssigem H_2O etwa gleich intensiv und wird als gehinderte Rotation gedeutet[1]. Im Raman-Effekt tritt außerdem in flüssigem Wasser noch eine Linie bei 480 cm^{-1} auf, während ELLIS die im Ultrarot beobachtete Linie von 510 cm^{-1} als Schwingung von zwei Molekeln gegeneinander deuten will (*141*). BERNAL u. TAMM (*144*) deuten die 470 cm^{-1}-Bande als Schwankungen der Molekeln im Felde der Nachbarn; sie geben an, daß diese Schwingung 17% der Nullpunktsenergie des Eises ausmacht. BORN (*146*) berechnet aus den elastischen Konstanten des Eises zwei Raman-Frequenzen von 172 cm^{-1} und bei 718 cm^{-1}, die er als Gitterschwingung auf Grund des Platzwechsels von Protonen deutet. Aus den Neutronenversuchen (*85*) würden Banden bei 530, 210, 105, 80 und 4 cm^{-1} folgen.

Wir können wohl diese neuen Banden der Tabelle 7 als zwei Frequenzen ν_4 und ν_5 zusammenfassen. Die verschiedenen Frequenzangaben dieser beiden Hauptübergänge sind zum Teil aus den verschiedenen Versuchstemperaturen zu verstehen. Sie sind typisch für eigentliche Gitterschwingungen des Eises und sprechen wiederum für die quasikristalline Natur des Wassers bei niedrigen Temperaturen. Ähnliche Beobachtungen konnten auch am Diphenyläther von GROSS und VUKS gemacht werden (*147*). Im festen Zustand treten dort Raman-Linien auf bei: 21, 39, 69 und 100 cm^{-1}. Da diese Linien nur einen schwachen Temperaturgang haben, lehnen GROSS und VUKS eine Deutung als Rotation ab und schlagen die Deutung als Gitterschwingung vor. Am flüssigen Diphenyläther werden diese Linien auch noch als breitere Banden beobachtet und werden als Kriterium für die quasikristalline Struktur dieser Flüssigkeit angesehen (*147*).

Die langwelligeren, nur in kondensiertem H_2O beobachteten Banden, werden dann allgemein als Kombinationsbanden dieser „Gitterschwingungen" ν_4 und ν_5 mit den normalen Molekülschwingungen gedeutet. Die 4,7 μ-Bande (im Eis 4,5 μ) ist in Eis viel intensiver als im flüssigen H_2O; sie geht mit wachsender Temperatur zurück.

ELLIS (*141*) deutet die kleine Bande bei 1,78 μ ebenfalls als Kombinationsbande mit derartigen Gitterschwingungen. Man könnte daher eine kleine, bei 1,35 μ beobachtete Bande, ähnlich deuten (vgl. Abb. 48).

Assoziationsaussagen aus dem Wasserspektrum

Die oben ausführlicher geschilderte Methode der Konzentrationsvariation zum Studium der H-Brückenbindung ist für H_2O nicht an-

[1] Diese Bande hat kürzlich auch J. K. WILMSHURST mit einer I.R.-Reflexionstechnik in H_2O und in $LiClO_3$-Lösungen verfolgt [J. chem. Phys. **39**, 1785 (1963)] [vgl. auch (*142c*)].

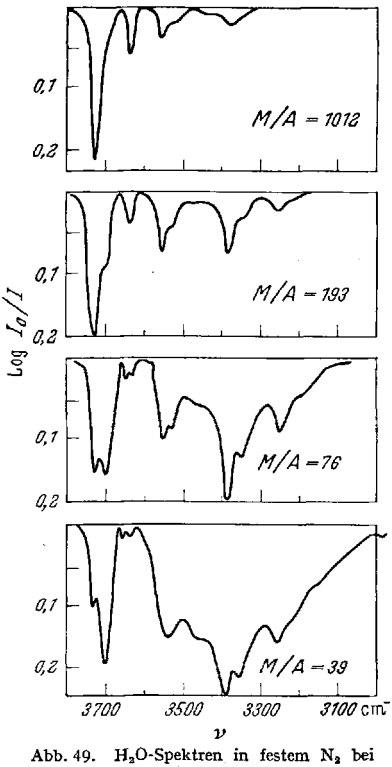


Abb. 49. H_2O-Spektren in festem N_2 bei 20° K (*123*). $\frac{A}{M}$ = Mol N_2/Mol H_2O

wendbar aus Mangel an einem geeigneten Lösungsmittel, das H_2O ohne Brückenbildung genügend löst. VAN THIEL, BECKER u. PIMENTEL (*123*) haben daher die sogenannte Matrixtechnik entwickelt. Hierbei wird ein Stickstoffstrom, der mit verschiedenen H_2O-Dampfmengen versehen wird, bei 20° K kondensiert. Abb. 49 zeigt die von den drei Autoren auf diese Weise erhaltenen H_2O-Spektren (M/A = Mol N_2/Mol H_2O).

Die Deutung dieser und der nach der gleichen Technik für Methanol erhaltenen Befunde (*124*) zeigt die Tabelle 8[1].

Die Banden 3 und 4 durchlaufen als Funktion der H_2O-Konzentration ein Maximum. Die Autoren vermuten, daß es sich hierbei um ein cyclisches Dimeres analog der Abb. 37 handelt. Die dritte Bande bei 3691 cm^{-1} mit der geringen Verschiebung von 34 cm^{-1} wird hierbei den freien OH-Gruppen der Assoziate zugeschrieben. Bei höheren Konzentrationen tritt dann eine breite Bande mit Struktur auf, die polymeren Assoziaten zugeschrieben wird. Im Falle des Methanols liegen bei hohen Konzentrationen nach MECKE u. Mitarb. kettenförmige Assoziate vor (*111*).

Tabelle 8. *OH-Assoziationsbanden nach der Matrix-Technik (123, 124)*

	H_2O		CH_3OH	
	ν[cm^{-1}][2]	Deutung	ν [cm^{-1}]	Deutung
1.	3725	ν_2-Monomere		
2.	3627	ν_1-Monomere	3660	Monomere
3.	3691	freies OH in Dimeren		
4.	3546	cycl. Dimere	3490	cycl. Dimere
			3445	Trimere?
5.	3350	Polymere	3250	Polymere
6.	1600	ν_3-Monomere		
7.	1620	cycl. Dimere		
8.	1633	Polymere		

BADGER u. BAUER (*148, 149*) haben allgemein eine Parallelität zwischen Frequenzverschiebungen der Assoziationsbanden und der Bindungsenergie bei H-Brückensystemen festgestellt. Die cyclische Dimerenbande des H_2O liegt demgemäß zwischen der Monomeren-Bande

[1] Die Aufspaltung der Banden 2., 4. und 5. entspricht dem Übergang 1.→ 3. mit steigender Konzentration; Banden bei 3480 und 3250 gehören zu 2. wie 4. und 5. zu 1.

und der Polymeren-Bande. Nach Abb. 45 wäre das cyclische Dimere ja energetisch ungünstiger als die polymeren Assoziate. MALADIÈRE u. MAGAT (*150*) haben mit einem einfachen elektrostatischen Modell für Methanol berechnet, daß bei Dimeren die cyclische Form energetisch günstig ist, während für höhere Aggregate die kettenförmige Gestalt bevorzugt sei.

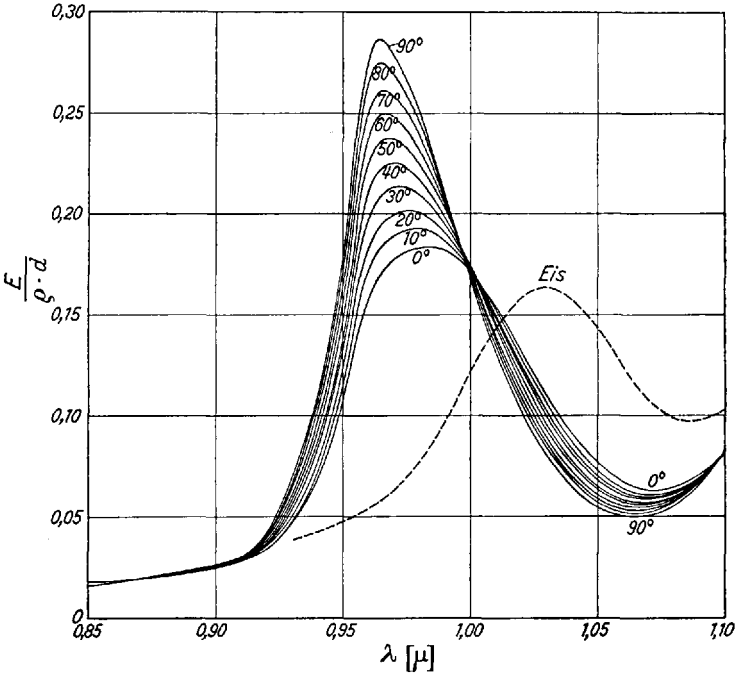


Abb. 50. Temperaturabhängigkeit der 0,96 μ H_2O Bande (*109*)

Weitere Anhaltspunkte über die Lage der H_2O-Assoziationsbanden können aus der Temperaturabhängigkeit der UR- (*94, 148—160*) bzw. Raman-Spektren (*104, 161, 162*) erhalten werden.

Die normale Konzentrationsvariation scheidet zum Studium der H_2O-Assoziation wegen der Lösungsmittelfrage aus. Als Behelf kann versucht werden, aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums einige Aussagen zu erhalten. Experimentell sind hierzu die beiden Banden bei 0,96 μ und 1,15 μ wegen des günstigen Schichtdickenbereiches von 0,5 bis 2 cm am genauesten zugänglich (*109, 110*). Die nächsten beiden Abb. 50 und 51 zeigen die dichtekorrigierten Extinktionen dieser beiden Banden für verschiedene Temperaturen. Temperaturuntersuchungen an der OH-Methanolbande in verdünnten Lösungen sind unabhängiger vom Assoziationsverhalten. Sie zeigen, daß die eigentliche Temperatur-

abhängigkeit der Banden in erster Näherung zu vernachlässigen ist. Wir können daher den Temperaturgang der H_2O-Spektren für Aussagen über den Assoziationsstand heranziehen.

Zunächst fällt auf, daß die einzelnen Kurven einen engen Schnittbereich besitzen, daß aber kein scharfer Schnittpunkt (isosbestischer Punkt) existiert. Dies bedeutet, daß kein einfaches Assoziationsgleichgewicht zwischen nur zwei verschiedenen Molekülformen vorliegt. Dies steht mit den übrigen Erfahrungen im Einklang.

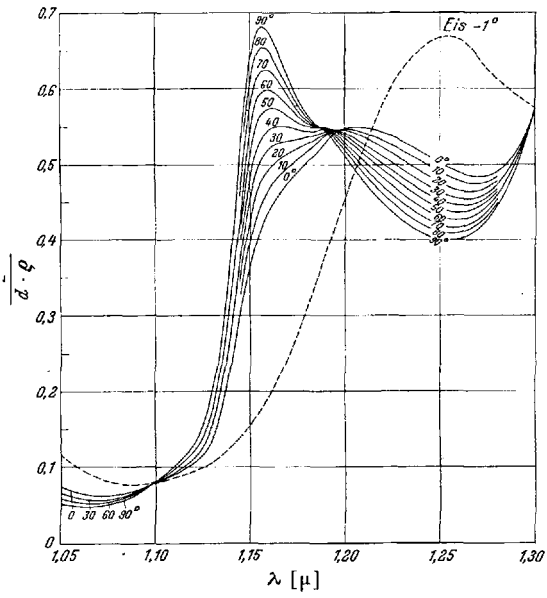


Abb. 51. Temperaturabhängigkeit der 1,144 μ H_2O-Bande (*109*)

Abb. 52 und 53 zeigen die Banden bei 1,43 μ und 1,9 μ im Original ohne Dichtekorrektion. Auf allen vier Spektren (Abbildung 50—53) ist das entsprechende Eisspektrum mitaufgenommen worden. Hierbei fällt zunächst auf, daß die Eisextinktion in den Bandenmaxima der 1,9 μ-($\nu_1 + \nu_3$) und der 0,97 μ-($3\nu_1$) Bande gegenüber den Hochtemperaturspektren im H_2O erniedrigt ist, während das Umgekehrte für die 1,43 μ- ($2\nu_1$) und 1,18 μ- ($2\nu_1 + \nu_3$) Bande gilt. Das Ansteigen der Banden, an der die zweite Oberschwingung der Valenzschwingung beteiligt ist, deutet auf eine Änderung der Anharmonizität der Potentialkurve beim Übergang vom H_2O zum Eis. Deutlich ist an allen vier Banden der dem Eis entsprechende Intensitätswechsel der H_2O-Banden bei Temperaturerniedrigungen zu beobachten. Aus der Analogie zu den umfangreichen Untersuchungen an anderen OH-haltigen Substanzen und aus Spektren der Salzhydrate im festen Zustand ist zu schließen, daß der kurzwellige Bandenteil den freien, nicht H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen zugeschrieben werden kann, während der langwelligere Teil den assoziierten OH-Gruppen entspricht. Das Eisspektrum kann in erster Näherung als Spektrum der vierfach assoziierten H_2O-Molekeln angesehen werden. Es kann daher als Nullinie zur Auswertung der freien OH-Gruppen benutzt werden. Die Extinktion bei der Wellenlänge, bei der das Bandenmaximum des H_2O in hochverdünnten CCl_4-Lösungen bzw. das

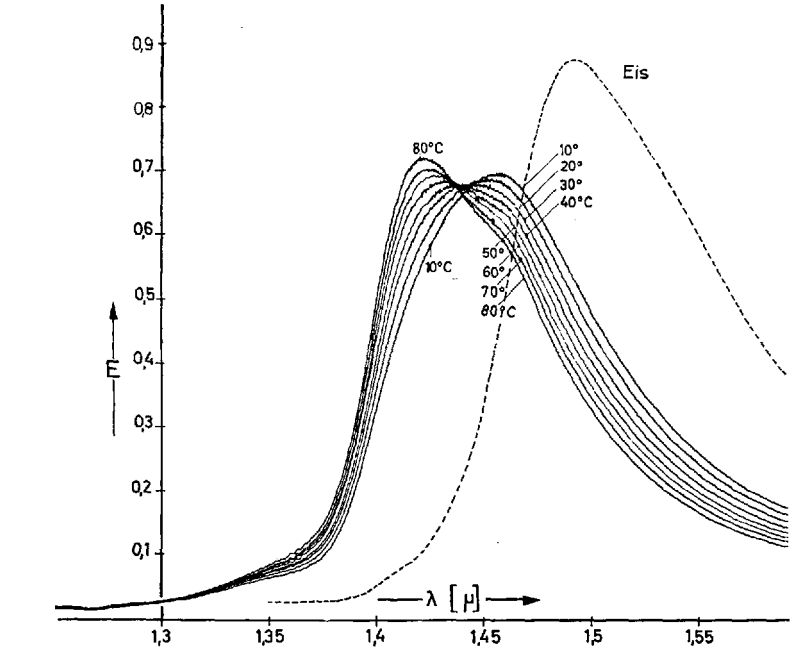


Abb. 52. Temperaturabhängigkeit der 1,4 μ H_2O Bande, d=0,05 cm

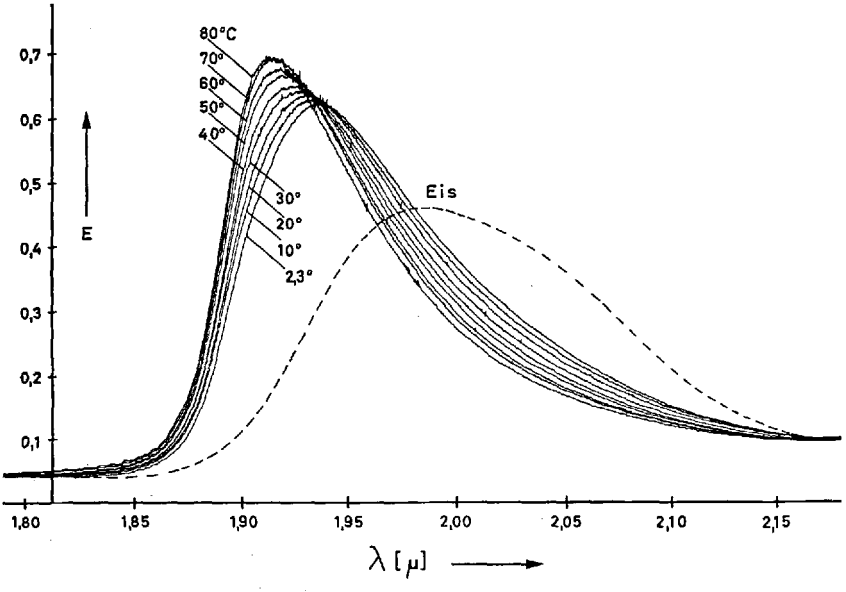


Abb. 53. Temperaturabhängigkeit der 1,9 μ H_2O Bande, d=0,01 cm

OH-Bandenmaximum von hochverdünnten Alkohollösungen liegt, ist dann direkt proportional dem Anteil an freien OH-Gruppen im H_2O. Wir können zunächst direkte Aussagen machen über die relativen Änderungen der freien OH-Gruppen bei verschiedenen Wassertemperaturen. So würde aus den Abbildungen folgen, daß H_2O bei 80° zweimal soviel freie OH-Gruppen besitzt als bei 0° C, bei 100° C 2,2mal soviel freies OH als bei 0° C. Aus eigenen Messungen bei höheren Temperaturen unter dem Sättigungsdruck folgt, daß bei 160° C der Anteil an freiem OH 2,9mal höher ist als im H_2O bei 0° C. Autoren, die für p, dem Anteil an freiem OH bei 0° C, höhere Werte als 35% angeben, müßten wir daher schon aus dieser rohen Abschätzung widersprechen. Da aber andererseits noch eine beträchtliche Änderung an freiem OH in der Temperaturspanne von 160° bis zum kritischen Punkt von 374,2° zu erwarten ist, können wir aus dieser Relativaussage behaupten, daß der Anteil an freiem OH in H_2O bei 0° C unter 30% liegen muß. Sofern dieser Anteil für eine Temperatur bekannt wäre, könnte aus den Abb. 50—53 der Anteil an freiem OH absolut angegeben werden.

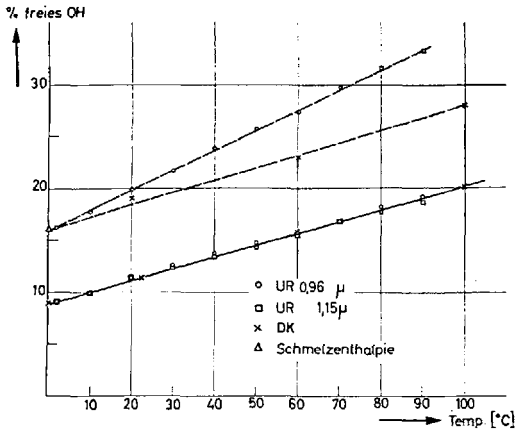


Abb. 54. Prozent freie OH-Gruppen im Wasser (*109*)

Versuchen wir diese „Maßstabeichung" aus den energetischen Abschätzungen der Tabelle 3. Nachdem dieses Verfahren von HAGGIS, HASTED u, BUCHANAN (*95*) an Hand von DK-Messungen schon versucht worden ist, ist ein Vergleich mit den Ergebnissen dieser Autoren besonders interessant. HAGGIS (*163*) hat zunächst für den Anteil an freiem OH für H_2O von 0° C den Paulingschen Wert von 16% gewählt (*164*). Die mit diesem „Eichwert" von HAGGIS angegebenen Werte für $P = f(T)$ sind im oberen Teil der Abb. 54 angegeben. Wählen wir zur Eichung der Abb. 50 und 51 diesen Wert von 16%, so erhalten wir die in Abb. 54 oben angegebenen Werte. Diese weichen von den Haggis-Werten ab. Nachdem HAGGIS, HASTED und BUCHANAN den Wert $P(0° C) = 9\%$ als günstiger ansehen (*95*), haben wir unsere UR-Messungen mit diesem Eichwert ausgewertet und gefunden, daß mit diesem Eichwert unsere UR-Daten zu ausgezeichneter Übereinstimmung mit den von HAGGIS-HASTED und BUCHANAN vorgeschlagenen Werten führen (vgl. untere Kurve der Abb. 54). Aus den beiden Banden bei

1,43 und 1,9 μ erhalten wir ähnliche Werte für p. Durch diese Übereinstimmung der beiden ganz verschiedenen Methoden verdient diese Näherungsabschätzung einige Beachtung. Unsere Eichung der UR-Werte setzt ja einige Idealisierungen voraus, deren Grenzen nicht ohne weiteres zu überschauen sind.

Wenn die obigen Überlegungen richtig sind, so müßte die OH-Bande von Wasser, in dem alle OH-Gruppen frei wären, noch fünfmal inten-

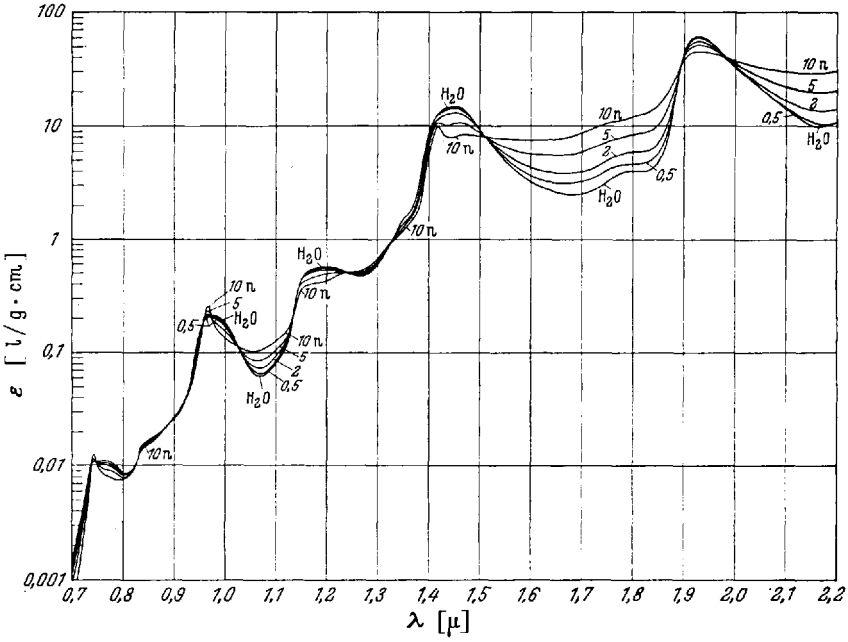


Abb. 55. Ultrarotspektren von NaOH-Lösungen 20° C (*109*)

siver sein als der bei 90° C gemessene Wert. Für ein starkes Ansteigen der OH-Bande liegen z. B. für die 0,96 μ-Bande folgende Hinweise nun in der Tat vor:

1. Nach GREINACHER, LÜTTKE u. MECKE (*130*) steigt der Extinktionskoeffizient für verdünntes Wasser in CCl_4 (c = 0,0075 Mol/l) auf etwa 21 cm²/Mol H_2O, während wir bei 90° C für reines Wasser einen Wert von 5,2 cm²/Mol H_2O finden.

2. Für die Extinktion der OH-Gruppe der Natronlauge können wir einen Wert in der Größenordnung von 10 cm²/Mol OH abschätzen (vgl. Abb. 55 und 56) (dem würde also 20 cm²/Mol H_2O entsprechen).

Beim Spektrum der NaOH tritt auf der kurzwelligen Seite der Banden eine scharfe Bande auf. Dies wird jedoch nur an den Valenzschwingungen und nicht an den Kombinationsbanden beobachtet. Es

liegt daher nahe, zu vermuten, daß es sich um die Eigenabsorption des OH^--Ions handelt [vgl. (*157, 160, 165*)]. Wegen der negativen Ladung kann hierbei offenbar das Proton keine H-Brücke eingehen, so daß das

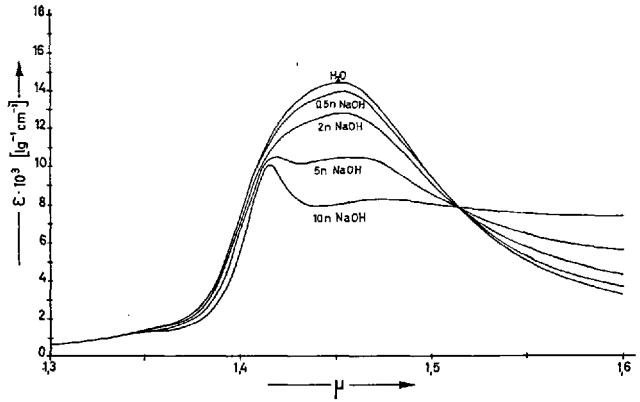


Abb. 56. Extinktion von NaOH-Lösungen bei 20° C (*109*)

OH^--Ion an der Stelle der monomeren Wasserbande absorbiert. Eine Kombinationsschwingung unter Mitwirkung der Deformationsschwingung kann hierbei nicht auftreten, da im OH^--Ion keine derartige Deformation möglich ist.

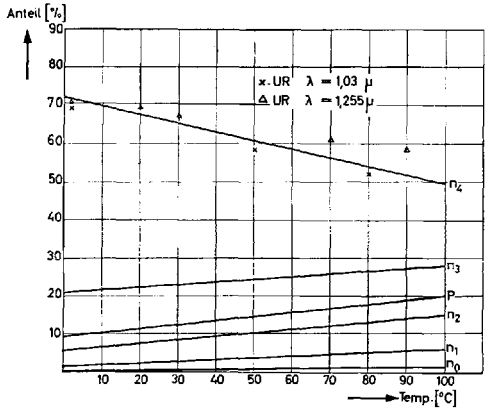


Abb. 57. Anteil der H_2O-Assoziate im H_2O (*95, 109*)

Wir können das obige Näherungsverfahren noch wie folgt prüfen. HAGGIS, HASTED und BUCHANAN haben aus ihren Ergebnissen auch die Anzahl an H_2O-Molekeln n_0, $n_1 \ldots n_4$, bei denen keine, eine, zwei, drei und vier H-Brücken geschlossen sind, berechnet (vgl. Abb. 57). Den Anteil n_4 an Molekeln mit vier geschlossenen Brücken, können wir nun aus dem Vergleich der Wasserspektren mit dem Eisspektrum abschätzen. Die Extinktion der vierfach gebundenen Molekeln wird hierbei aus dem Eisspektrum übernommen. Unter dieser Voraussetzung finden wir aus den Messungen bei 1,03 μ und bei 1,255 μ die in Abb. 57 miteingezeichneten Werte. Auch diese Werte geben eine gute Übereinstimmung mit den früheren Autoren.

Eine Nachprüfung der Ultrarotmethode wäre durch Messungen bei höheren Temperaturen bis zum kritischen Punkt möglich. Sie könnte

dann eine Absolutmethode werden. Derartige Untersuchungen sind zur Zeit bei uns im Gang.

Abb. 58 zeigt einen Überblick über die vorläufigen Messungen in einer Druckküvette unter dem jeweiligen Sättigungsdruck des H_2O

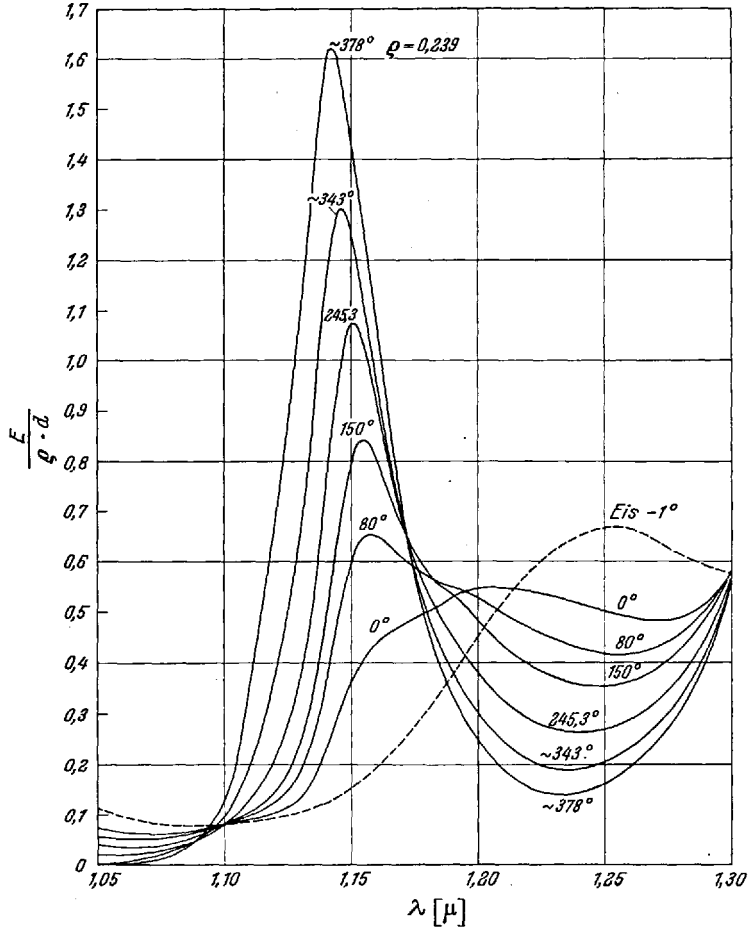


Abb. 58. Temperaturabhängigkeit der 1,145 μ-Bande des H_2O bis zum kritischen Punkt

aufgenommen. Wie nach der obigen Diskussion erwartet, steigt die Extinktion im Bereich der freien OH-Schwingung recht beträchtlich an und die Extinktion im Bereich der Eisbande fällt entsprechend ab. Oberhalb des kritischen Punktes fällt die scharfe OH-Bande dann wieder schnell ab, begleitet von einer gleichzeitigen starken Verbreiterung. Diese Erscheinung entspricht der normalen Temperaturabhängigkeit von Rotations-Schwingungsbanden infolge einer temperatur-

abhängigen Besetzung der Rotationsniveaus. Es würde demnach erst oberhalb des kritischen Punktes eine wesentliche freie Rotation einsetzen. Allerdings ist zu vermuten, daß schon kurz unterhalb von T_k in geringerem Maße diese starke Temperaturabhängigkeit der Bande einsetzt, so daß hierdurch die Genauigkeit der Abschätzung von P durch Messungen bis zum kritischen Punkt leidet. Zusätzlich setzt eine starke Streuung ein infolge Korrosion der benutzten Saphirfenster. Aus beiden Gründen hat die Abb. 58 nur vorläufigen Charakter. Nimmt man die Extinktion am Bandenmaximum bei T_k mit 1,144 μ als Lage der freien OH-Bande und damit als Maß für den Anteil an freien OH-Gruppen P, so erhält man bis etwa 320° C einen fast linearen Anstieg von P mit der Temperatur. Bis 370° C erfolgt dann ein schnellerer Anstieg von P mit der Temperatur, um dann kurz vor dem kritischen Punkt ähnlich wie die Molwärmen nochmals recht steil anzusteigen. In groben Zügen ist damit die Kurve für P von HAGGIS, HASTED und BUCHANAN (vgl. Abb. 26) bis herauf zu etwa 300° C experimentell bestätigt worden. Allerdings weicht der spektroskopische Befund oberhalb 300° C in Richtung auf einen steileren Verlauf ab. Dies erscheint verständlich; in diesem Bereich dürfte die von den Autoren benutzte Gl. (7) mit einem temperaturunabhängigen Anteil der normalen van der Waals-Kräfte an der Verdampfungswärme nicht mehr genau genug sein. Die Verdampfungswärme nähert sich in Nähe von T_k ja dem Wert Null und nicht einem konstanten Betrag[1].

Leider ändert sich nicht nur Intensität und Halbwertsbreite der OH-Bande im überkritischen Bereich, sondern auch die Wellenlängenlage des Maximums wandert weiter kurzwellig mit steigender Temperatur. Sofern also ähnlich wie bei den Intensitäten auch schon im unterkritischen Bereich die Wellenlängenlage etwas durch die Temperaturabhängigkeit der Bande auf Grund der freien Rotation beeinflußt wird, leidet hierunter die Genauigkeit, mit der der Anteil an freien OH-Gruppen bei 0° C bestimmbar ist. Denn im Temperaturbereich um Raumtemperatur ist der Bandenverlauf in diesem Bereich sehr steil. Nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse kann daher für den Anteil an freien OH-Gruppen bei 0° C nur ein ungefährer Bereich von 9 bis 12% vorgeschlagen werden. Wobei noch die Korrekturen durch einen Temperaturgang der Extinktionskoeffizienten untersucht werden müssen. Die Ultrarotergebnisse werden gestützt durch die Tatsache, daß der Verlauf der Enthalpie des H_2O mit steigender Temperatur ungefähr mit

[1] Kürzlich hat HAUSSER (*166*) die Kern-Spin-Gitter Relaxationszeiten bis 400° C bestimmt. Sie haben bei 280° ein flaches Maximum, also im selben Bereich wie die Intensität der OH-Bande. Das Maximum der Intensität der OH-Bande als Funktion der Temperatur ist zwar viel schärfer. Eine Deutung des Relaxationsmaximums steht noch aus.

dem Temperaturverlauf der Extinktionskoeffizienten für die freie OH-Bande übereinstimmt. Der normale starke Temperaturverlauf der Enthalpie wäre also durch das langsame Aufbrechen der H-Brücken verständlich.

Im Laufe der eigenen Untersuchungen haben BUIJS u. CHOPPIN (*167*) zur Auswertung der temperaturabhängigen H_2O-Banden folgenden Vorschlag gemacht. Sie unterscheiden nach der Matrixtechnik (*123*) drei verschiedene OH-Banden: die Bande für freie Molekeln, für Molekeln mit einer H-Brücke und mit zwei H-Brücken. Als repräsentativ für diese drei Species sehen sie die Wellenlängen: 1,16, 1,2 und 1,25 μ an. Werden die drei Konzentrationen mit C_0, C_1 und C_2 bezeichnet und die Extinktionskoeffizienten für diese drei Species mit: ε_λ^0, ε_λ^1 und ε_λ^2, so erhält man für jede Temperatur die vier Gleichungen:

$$\varepsilon_{1,16}^0 C_0 + \varepsilon_{1,16}^1 C_1 + \varepsilon_{1,16}^2 C_2 = E_{1,16} \tag{16}$$

$$\varepsilon_{1,20}^0 C_0 + \varepsilon_{1,20}^1 C_1 + \varepsilon_{1,20}^2 C_2 = E_{1,20} \tag{17}$$

$$\varepsilon_{1,25}^0 C_0 + \varepsilon_{1,25}^1 C_1 + \varepsilon_{1,25}^2 C_2 = E_{1,25} \tag{18}$$

$$C_0 + C_1 + C_2 = 1 .$$

Sofern die Extinktionskoeffizienten nicht temperaturabhängig sind, erhält man für jede Temperatur vier neue Gleichungen mit nur drei neuen Unbekannten C_0, C_1 und C_2. Die Extinktionskoeffizienten ε_λ^2 sind aus dem Eisspektrum erhältlich. Außerdem wird noch angenommen: $\varepsilon_{1,25}^0 = 0$ und $\varepsilon_{1,16}^1 = \varepsilon_{1,25}^1$. Für n verschiedene Temperaturen erhält man daher $3n$ unbekannte Konzentrationen plus vier unbekannte Extinktionskoeffizienten, zu deren Bestimmung $4n$ Gleichungen mit Hilfe der Spektren erhältlich sein sollten. Sofern für vier verschiedene Temperaturen die Extinktionen ε_λ bekannt sind, sollen nach (*167*) genügend Gleichungen zur Bestimmung der Unbekannten vorhanden sein. Angegeben werden allerdings nur Spektren für wenige Temperaturen bis 75° C, so daß auch Elektrolytlösungen zu Hilfe genommen werden. Für den Anteil an freien H_2O-Molekeln bei 0° C wird ein verhältnismäßig hoher Anteil von 27% angegeben. Dieser Wert steht mit unseren Messungen bis zum kritischen Punkt im Widerspruch. Wir vermuten, daß dies zunächst an dem geringeren experimentellen Material liegt, dazu kommen noch Bedenken an der Auswertungsmöglichkeit nach Gl. (16) bis (18). Das Fehlen eines isosbestischen Punktes weist zwar darauf hin, daß die H_2O-Spektren nicht durch ein einfaches Gleichgewicht zwischen zwei Species völlig verstanden werden können, ob es aber gerechtfertigt ist, als dritte Sorte Molekeln mit nur einer H-Brücke anzunehmen, ist nicht ganz zu entscheiden. Bei der Deutung der H_2O-Spektren mit der Matrixtechnik (*123*) war bei den Messungen in hoher Verdünnung angenommen worden,

daß cyclische Dimere mit energetisch ungünstigen Brücken auftreten. Es erscheint recht plausibel, daß derartige Gebilde eine eigene H-Brückenbande besitzen. Ob aber derartige cyclische Dimere im kondensierten H_2O auftreten und vor allem, ob diese Bande charakteristisch ist für Molekeln mit einer Brücke, erscheint etwas fraglich. Man würde vielleicht etwas vorsichtiger von Randmolekeln in den Clustern sprechen, die eine besondere Brückenbindung besitzen. Es tritt außerdem bei der Matrixtechnik (*123*) im Konzentrationsbereich der cyclischen Dimeren eine neue um nur 12 cm^{-1} verschobene Bande im Bereich der freien OH-Bande auf. Es liegt nahe, mit VAN THIEL, BECKER u. PIMENTEL (*123*) anzunehmen, daß diese neue geringfügig verschobene Bande den freien OH-Gruppen in den cyclischen Dimeren zuzuschreiben ist. Diese Vorstellung wird dadurch unterstützt, daß im Bereich hoher Konzentrationen nur diese geringfügig verschobene Bande beobachtet wird (*123*). Das würde bedeuten, daß bei höheren Konzentrationen keine Molekeln mit zwei freien OH-Gruppen vorhanden sind. Diese Vorstellung wird außerdem noch gestützt durch die Tatsache, daß die Lage der freien OH-Banden der Valenzschwingungen des H_2O sich kaum von der Lage der entsprechenden Methanolbanden unterscheidet. Wir können uns daher nicht dem Vorschlag von BUIJS und CHOPPIN anschließen, daß aus den Spektren so einfach auf den Anteil an *freien Molekeln* geschlossen werden kann, sondern beschränken uns auf die Aussage über *freie OH-Gruppen*. In der Nähe des kritischen Punktes könnte allerdings ein merklicher Anteil an freien H_2O-Molekeln auftreten. Eine etwa ab 260° C eintretende stärkere Wellenlängenverschiebung des Bandenmaximums wäre sogar damit in Einklang. Das würde bedeuten, daß die Spektrenauswertung im Bereich ab 260° C zusätzlich kompliziert wird bzw. daß in Gl. (16) bis (18) noch ein weiterer Extinktionskoeffizient für die freien Molekeln eingeführt werden müßte.

Für die Theorie der H-Brücke — für die Frage, inwieweit hier ein Tunneleffekt beteiligt ist — ist der Unterschied zu deuterierten Verbindungen interessant. Wir haben daher auch die Spektren von D_2O untersucht. Abb. 59 zeigt die Temperaturabhängigkeit der 1,3 μ- und 1,56 μ-Banden des D_2O, die den 0,95 μ- bzw. 1,15 μ-Banden des H_2O entsprechen. Es handelt sich hierbei um D_2O der Fa. Roth, Karlsruhe, 99,5—99,8%ig. Nachdem die 1,4 μ-Bande des H_2O etwa 200mal intensiver ist als die 1,3 μ-Bande des D_2O, rührt der kleine Buckel bei 1,4 μ in Abb. 59 von H_2O-Resten her. Die Anteile an freiem OD scheinen etwa den Verhältnissen im H_2O zu entsprechen. Vergleichen wir den Anteil an freiem OD in D_2O beim Schmelzpunkt von 3,8° mit dem Anteil bei 84°, so erhalten wir:

$$\frac{\text{OD (84°)}}{\text{OD (4°)}} = 1{,}9.$$

Die entsprechenden Werte für H_2O wären:

$$\frac{\text{OH (80°)}}{\text{OH (0°)}} = 2.$$

Wegen der Unsicherheit der Streuung in den aufgenommenen polykristallinen Eisproben kann nicht entschieden werden, ob dieser Unter-

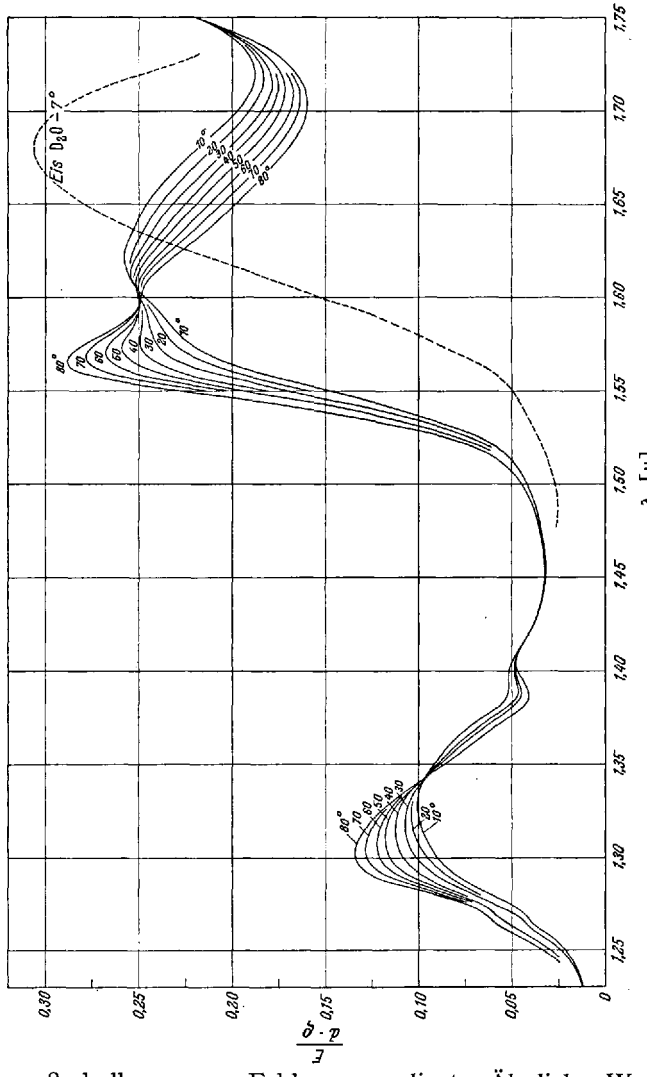


Abb. 59. Temperaturabhängigkeit der D_2O-Spektren. (Bei 1,4 μ-Restbanden von H_2O)

schied außerhalb unserer Fehlergrenze liegt. Ähnliche Werte wären eigentlich auch aus den entsprechenden Energieabschätzungen zu erwarten. Für D_2O gilt:

$$\frac{\Delta H_s}{\Delta H_{\text{subl}}} = 0{,}112,$$

während wir für H_2O einen entsprechenden Wert von 0,12 erhalten haben [Gl. (5)]. Der hieraus abgeschätzte Anteil an nicht H-Brücken-gebundenen Molekeln wäre also ähnlich bzw. geringfügig kleiner.

Modellvorschlag für H_2O

Die Zunahme an freien OH-Gruppen in H_2O im Bereich von 0° C bis 100° C nach Abb. 54 steht in gutem Einklang mit der energetischen Abschätzung nach Gl. (12) und mit den Röntgenstreubefunden nach MORGAN und WARREN, Tabelle 1. Nehmen wir den abgeschätzten Wert für $P(0°\,C) \approx 10\%$ als richtig an, so sind damit die Netzwerkhypothesen des flüssigen Zustandes auch mit der UR-Methode bestätigt. Es ist vielleicht erwünscht, die Zahl der Molekeln, die über H-Brücken in Wechselwirkung liegen, abzuschätzen. Ein statistisches Lösen von 10% aller H-Brücken des Eises kann die Erscheinung des Schmelzpunktes nicht überzeugend erklären. Benutzen wir nun den kooperativen Effekt der H-Brücke und stellen uns vor, daß die offenen H-Brücken an Häufungsstellen konzentriert sind. Wenn irgendwo ein O-Sechsring geöffnet wird, ist demnach die Wahrscheinlichkeit, daß eine weitere Brücke desselben Ringes aufgeht etwas größer, als daß ein weiterer Sechsring sich öffnet. Man kann nun einen rechnerischen Mittelwert für die Cluster-Größe aus P bestimmen. Wir nehmen hierzu der Einfachheit halber an, daß die Vierer-Koordination und die Tetraederwinkel innerhalb der Cluster einigermaßen erhalten bleiben. Wir nehmen aus der Ähnlichkeit der H_2O-Spektren mit den Eisspektren und aus den Röntgenbefunden an, daß zwischen den H-Brücken-gebundenen Molekeln das Tridymitgitter erhalten bleibt. Für die Cluster müssen dann die kristallographischen Gesetzmäßigkeiten beachtet werden. Im Gleichgewicht sind daher die Begrenzungsflächen der Kristallite nach den Oberflächenenergien — nach dem Wulffschen Satz — zu wählen (*168*). Er ist in erster Näherung erfüllt, wenn wir die Zahl der O-Sechsringe in beiden Richtungen des Tridymitgitters gleich wählen. Neben den Molekeln im Kristallitinneren, bei denen alle vier H-Brücken jeder

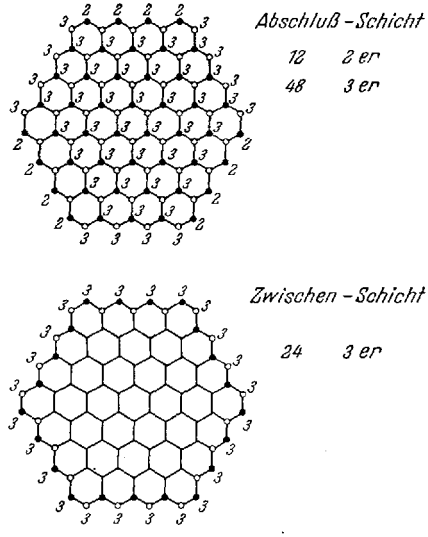


Abb. 60. Abschätzung der freien OH-Gruppen

Molekel geschlossen sind, treten dann an den Oberflächen und Rändern Molekeln mit nur drei bzw. zwei H-Brücken auf. Durch Vergleich der an der Oberfläche offenen H-Brücken mit der Gesamtzahl an geschlossenen Brücken, erhalten wir dann den Anteil p an freien OH-Gruppen. Die Abzählung der freien OH-Gruppen erfolgt an Hand des Schemas der Abb. 60. Die Kristallite werden hierbei aus Schichten analog Abb. 3b aufgebaut. Die obere und untere Begrenzungsebene liefern die im oberen Teil der Abb. 60 angedeuteten dreifach und zweifach gebundenen Molekeln (3 und 2). Die übrigen Zwischenschichten geben im Inneren vierfach gebundene Molekeln und am Rand die angedeuteten dreifach gebundenen Molekeln. Gehen wir bei einer Zählung vom mittleren Sechsring aus und zählen wir den Ring der um ihn liegenden weiteren 18 Molekeln als $n=2$, so wäre die „Ringzahl" in Abb. 60 $n=4$. Die einzelnen Bausteine — unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Schichten in Höhe und Durchmesser des „Kristalliten" gleich $2n$ ist — werden dann durch die Formeln angegeben:

$$\left.\begin{aligned} n_3 &= 6n(3n-2) & n_2 &= 6n, \\ p &= \frac{3}{8n} & N &= 12n^3, \\ & & P[\%] &= p \cdot 100. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

In Abb. 61 ist unter diesen Voraussetzungen p als Funktion der Molekelzahl pro Cluster berechnet. Wir erhalten dann mit $P \approx 10\%$

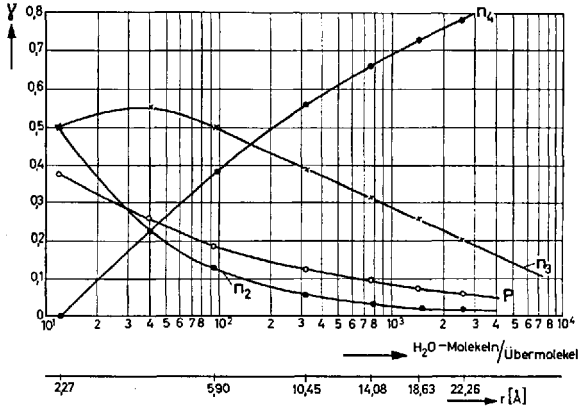


Abb. 61. Mittlere Anteile P an freiem OH und an Molekeln mit 2, 3 und 4 geschlossenen H-Brücken als Funktion der Cluster-Größe für ein hypothetisches Tridymitmodell

eine Cluster-Größe von einigen Hundert Molekeln, etwa 640. Dies ist die von STEWART u. FRENKEL erwartete Cluster-Größe. In diesem Modell bleiben in Gegensatz zu NÉMETHY und SCHERAGA keine freien OH-Gruppen mehr für freie H_2O-Molekeln, die keinerlei H-Brücken

eingehen, mehr übrig. Wenn sie mitdiskutiert werden sollten, würde die Cluster-Größe noch beträchtlich ansteigen. Es erscheint uns daher einfacher, das flüssige H_2O in der Nähe des Schmelzpunktes als Cluster von der mittleren Größe von 650 Molekeln anzunehmen. Die einzelnen Cluster des Modells berühren sich ohne H-Brücken-Wechselwirkungen; die Randmolekeln der verschiedenen Cluster können daher ohne sterisch einschränkende Bedingungen näher aneinanderliegen als Molekeln im Cluster-Inneren und erzeugen den anomalen Volumensprung am Schmelzpunkt[1]. Der quantitative Volumen-Temperatur-Zusammenhang in der Flüssigkeit ist analog den verschiedenen Ansätzen mit zwei Molekelsorten zu berechnen.

Tabelle 9. *Mittlere Cluster-Größe N für verschiedene Temperaturen (berechnet mit P-Werten von* HAGGIS, HASTED *u.* BUCHANAN)

t (°C)	P (%)	N	$\approx n$
0	9	860	4,1
25	11	450	3,4
50	13,8	220	2,7
100	20	70	1,9
150	26	37	1,4
200	34	16	1,1
215	37,5	12	1
250	45	~8	
300	61	~4	
350	86,5	1–2	

Die Cluster-Größe wird mit steigender Temperatur schnell abgebaut. Bei 100° C mit $P = 20{,}5\,\%$ würde sie nur noch 74 Molekeln/Cluster betragen. Setzen wir für $P = f(T)$ nach HAGGIS, HASTED und BUCHANAN die Werte der Gl. (7) an, so erhalten wir die folgenden mittleren Cluster-Größen:

Die Tabelle 9 zeigt den schnellen Abfall der Cluster-Größe für das diskutierte Modell mit wachsender Temperatur. Bis etwa 200° C erfolgt der Abfall exponentiell mit einer Funktion:

$$N \approx e^{-\frac{5000}{RT}}. \tag{20}$$

(Der Temperaturverlauf oberhalb 200° C wäre nach UR-Befunden etwas steiler als nach Tabelle 9.)

Der von HAGGIS, HASTED und BUCHANAN in Abb. 26 angenommene Verlauf für P steigt bis in einen Bereich von etwa 210—250° linear an, um dann mit steigender Temperatur schneller anzuwachsen. Interessant ist nun, daß nach unserem Modell bei 215° gerade zwölf Molekeln/Cluster unterschritten werden bzw. bei 250° C wird im Mittel gerade das Achter-Aggregat aufgebrochen. Energetisch bedeutet dies eine Änderung in der Energie für die weitere Abspaltung von H_2O-Molekeln. In Abb. 61 ist auch die Anzahl n_2, n_3 und n_4 von Molekeln mit zwei, drei oder vier geschlossenen H-Brücken mitangegeben. Vergleicht man die Werte aus Abb. 61 für die Cluster-Größen der Tabelle 9 mit den entsprechenden

[1] Es können natürlich auch noch in der Nähe des Randes Winkelverbiegungen im Sinne von POPLE stärker ins Gewicht fallen und zu einer Dichteänderung beitragen. Ebenso können Teile der Oberflächenmolekeln verschiedener Cluster H-Brücken mit ungünstigen Winkeln eingehen (vgl. auch nächste Seite).

Werten der Abb. 57, so findet man eine befriedigende Übereinstimmung. Dies gilt auch für die aus den UR-Daten bestimmten Anteile für n_4. Eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Abschätzungen ist für n_2 festzustellen. n_3 fällt dagegen etwas zu groß aus nach Abb. 61 und n_4 entsprechend etwas zu klein. Diese Unterschiede weisen einen Weg, wie das Modell zu verfeinern ist. Wir haben der Einfachheit halber nicht alle Kanten so abgeschrägt, wie es nach der Kristalltheorie auf Grund der Berücksichtigung der erstnächsten Nachbarn geschehen sollte (*168*). Wird diese Korrektur angebracht, so wird die Übereinstimmung zwischen den Werten der Abb. 57 und 61 erhöht.

Wir möchten noch besonders betonen, daß diese mittlere Cluster-Größe als reine Rechengröße nur eine Gedankenhilfe sein kann und nicht zu wörtlich genommen werden darf. Wir haben aus den UR-Spektren keine Angaben, inwieweit die Vorstellung von POPLE und LENNARD-JONES der verbogenen Bindungswinkel zu beachten ist. Die UR-Spektren deuten darauf hin — z.B. aus der Extinktion bei 1,2 μ (Abb. 51) — daß H-Brücken mit sterisch ungünstigen Winkeln (etwa nach Abb. 37) vorkommen. Die von uns vorgeschlagenen Ausdehnungen der H-Brükkensysteme können demnach aus Untereinheiten (unter denen auch Achteraggregate sein mögen) bestehen, die über energetisch ungünstige H-Brücken untereinander verbunden sind. Andererseits handelt es sich nur um Mittelwerte. Aus den Experimenten ist nichts über die Schärfe der Oberfläche zu entnehmen. Der genaue Wert für $P(0°\,C)$ ist zudem nicht leicht zugänglich.

Die obige Abschätzung ist nur als Bestimmung der oberen Grenze aufzufassen. Wir hatten bei dem obigen Modell vorausgesetzt, daß alle Winkel zwischen den H_2O-Molekeln optimal dem Tetraederwinkel entsprechen. Mindestens an der Oberfläche ist natürlich auch das Auftreten ungünstiger Winkel denkbar. Letztere können auch bei der Dichteänderung am Schmelzpunkt mitbeteiligt sein.

Für die Größenabschätzung der Cluster haben wir ein einfaches Modell vorausgesetzt. Um die einschneidende Bedingung derartiger Voraussetzungen zu unterstreichen, wollen wir kurz die Cluster-Größen nach dem Paulingschen Modell abschätzen. PAULING hatte ja den Vorschlag gemacht, das flüssige Wasser als Ordnungszustand mit einer der Gashydratform ähnlichen Struktur aufzufassen (vgl. Abb. 17 und 18). Der Einfachheit wegen untersuchen wir ein Modell (Abb. 62), das nur aus Pentagondodekaedern nach Abb. 17 aufgebaut ist. Ein Pentagondodekaeder nach Abb. 17 zeichnet sich dadurch aus, daß nur dreifach gebundene Molekeln vorkommen. Bei partieller Aneinanderlagerung derartiger Körper nach dem besprochenen Modell können hieraus teilweise vierfach gebundene Molekeln werden. Zweifach gebundene Molekeln kommen in diesem Modell nicht vor. Die Cluster-Gestalt ist

außerdem kugelförmiger als bei dem oben diskutierten Tridymitmodell. Daher ist der Anteil an freiem OH bei diesem Modell kleiner als beim Tridymitmodell. Er entspricht etwa dem Anteil an n_2 nach Abb. 61. Die mittlere Cluster-Größe für $P=10\%$ entspräche jetzt etwa 140 Molekeln. Das Modell setzt voraus, daß Abweichungen vom Winkel $\beta=0$ statthaft sind. Im Drahtmodell werden die Spannungen der Fünfringe mit wachsender Bausteinzahl immer größer.

BUIJS u. CHOPPIN (*167*) haben, wie oben erwähnt, während unserer Untersuchungen einen weiteren Vorschlag zur Abschätzung der Cluster-

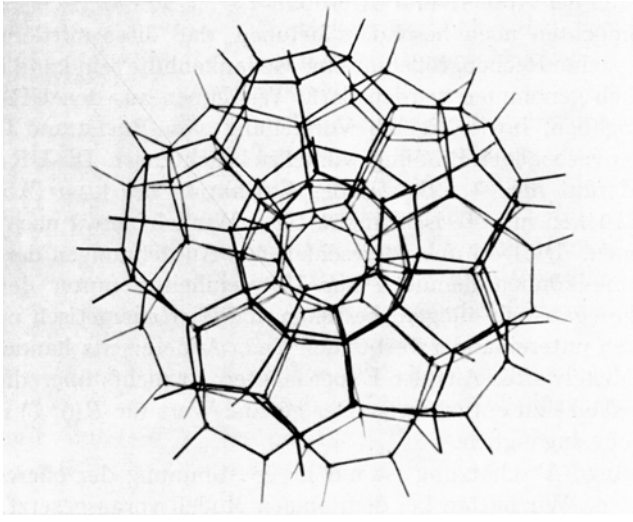


Abb. 62. H_2O-Modell aus Pentagondodekaedern

Größen aus dem UR-Spektrum gemacht. Mit diesen Ergebnissen werden die Cluster-Größen bei 0° C, 20° C und 72° C zu 130, 90 und 60 angegeben. Zu diesen Werten ist zu sagen, daß sie wesentlich durch die Einführung der Extinktion von ganz freien Molekeln bedingt sind. Gegen letztere Hypothese hatten wir oben Bedenken angemeldet.

Beim Vergleich der drei in diesem Kapitel diskutierten Modelle erscheint es uns aber nicht sehr wesentlich, ob die Cluster-Größen nun um 100 oder bei einigen Hundert liegen. Entscheidend ist, daß die H-Brückenbindung zu größeren Bereichen von über H-Brücken verbundenen Molekeln führt.

Die zunächst vielleicht etwas hoch erscheinenden Werte für die Cluster-Größen können mit den folgenden beiden Hinweisen gestützt werden. In Abb. 61 bedeutet die untere Skala den maximalen Radius in Å für die mittleren Cluster des Modells in den Diagonalrichtungen. Vergleicht man diese Werte mit den Röntgenstreubefunden nach

Abb. 14, so erkennt man, daß auch dort noch mindestens partielle Ordnungszustände in ähnlichen Größenbereichen angegeben werden (vgl. folgende Tabelle 10).

Weiterhin wurde von mineralogischer Seite in letzter Zeit der erneute Versuch gemacht, den Schmelzprozeß als Übergang des Kristallgitters in ein parakristallines Netzwerk infolge einer unstetigen Zunahme des Fehlordnungsgrades aufzufassen (*169, 170*) (vgl. Abb. 21). Hierbei wird die Größenordnung derartiger Netzwerke wie folgt abgeschätzt: Die Kristalltheorien benötigen etwa zur Ableitung der Gleichgewichtsformen die Diskussion der zweitnächsten Nachbarn. Ein Gitter kann also dann nicht mehr seine ursprünglichen Eigenschaften behalten, wenn die Störstellenanzahl so stark anwächst, daß die zweitnächsten Nachbarn nicht mehr störungsfrei sind. Ein Kristallit von $5^3 = 125$ Bausteinen hätte demnach nicht mehr die Eigenschaften eines normalen Kristallgitters.

Tabelle 10. *Abschätzungen der Cluster-Radien* [Å]

Temperatur	UR-Modell Abb. 54 und 61	Röntgenstreuung Abb. 14
0°	14	>8,5
30°		>8,5
35°	10,5	
80°	6	7–8

Würden wir für das Tridymitgitter des H_2O als Bausteine nicht die Einzelmolekeln, sondern die Sauerstoff-Sechsringe auffassen, so wären bei einem Modell-Cluster nach Abb. 60 schon die zweitnächsten Nachbarn (Sechsringe) nur noch partiell vorhanden, also gänzlich gestört.

Ordnungsbereiche bis zu Dimensionen von 100 Å werden außerdem an Gläsern (*171, 172*) oder auch an partiell kristallisierenden Hochpolymeren bzw. bei Fasern gerne diskutiert. Hierbei handelt es sich zwar insofern um einen anderen Fall, als bei den Cluster-Vorstellungen der Schmelzen die Cluster-Lebensdauer recht klein ist. Infolge der kooperativen Erscheinungen können neue Rißflächen nach FRENKEL im nächsten Moment aufreißen, weil dann andere Stellen hohe thermische Energie nach der Bolzmann-Verteilung besitzen können, so daß ein ursprünglicher Ordnungsbereich als solcher nur sehr kurzlebig ist. Nach diesen Schmelztheorien wäre die Cluster-Bildung in der Schmelze nicht nur auf das Wasser beschränkt, sondern eine allgemeine Erscheinung. Röntgen- oder Neutronenstreubefunde, wie sie oben für einige andere Systeme auch zitiert wurden, deuten ebenfalls darauf hin. Von System zu System mag dann freilich die Größe der parakristallinen Bereiche und der Temperaturbereich, in dem sie auftreten, variieren. Auffallend ist ja in diesem Zusammenhang, daß der Temperaturbereich des flüssigen Zustandes eine Korrelation zu der Größe der zwischenmolekularen Kräfte aufweist. Die Edelgase haben einen Flüssigkeitsbereich von nur wenigen Graden, die Metalle mit hohem Schmelzpunkt einen Flüssigkeitsbereich bis zu einigen Tausend Graden. Das Cluster-Modell kommt

den Anhängern der „Oligomeren-Hypothese" entgegen. FRENKELs Vorschlag der ständig wechselnden Rißflächen kommt der Wirklichkeit vielleicht näher. Die einzelnen Cluster müssen demnach nicht unbedingt isolierte Gebilde sein. Die Cluster geben dann ein ungefähres Maß für den mittleren Abstand der Rißflächen.

Wir möchten noch kurz darauf hinweisen, daß die obige Methode, aus dem Anteil der freien Bindungen der Oberflächenbausteine Ordnungszustände zu beurteilen, auch für einfache kristallographische Betrachtungen nützlich und anschaulich sein kann. Als Beispiel hierzu möchten wir kurz auf das Auftreten von Würfelflächen neben Oktaederflächen als Oberflächen im kubisch flächenzentrierten System eingehen. Im Inneren des kubischen Gitters hat jeder Baustein zwölf erstnächste Nachbarn. Für die Oberflächenbausteine ist die effektive Koordinations-

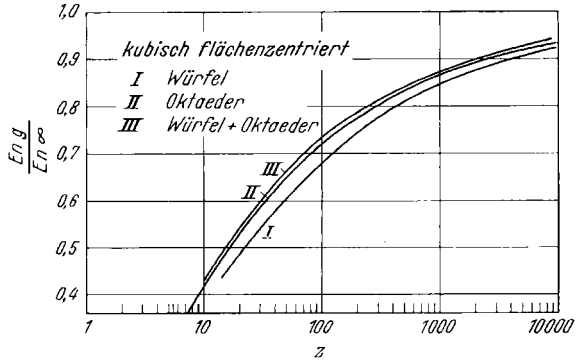


Abb. 63. Modellmäßige Berechnung für das gleichzeitige Auftreten von Würfel- und Oktaederflächen im kubisch-flächenzentrierten Kristallsystem

zahl kleiner. Die Bindungsenergie derartiger Oberflächenmolekeln wird also erniedrigt und zwar im Verhältnis der effektiven Nachbarn zur maximal möglichen Koordinationszahl 12. Wir können nun als Funktion der Bausteinzahl z den Anteil γ der besetzten Nachbarplätze eines Kristalliten im Verhältnis zur maximal möglichen Nachbarzahl berechnen. Diese Größe ist proportional zum Quotienten aus der Summe der Bindungsenergien $En\,g$ aller Bausteine eines Kristalliten zur maximal möglichen Bindungsenergie $En\,\infty$ im Falle, daß alle Bausteine eine Koordinationszahl 12 besitzen. Kurve I in Abb. 63 zeigt das Ergebnis dieser einfachen Rechnung für den Fall, daß die Begrenzungsflächen Würfelflächen (100-Ebenen) sind, Kurve II zeigt den Fall, daß die Begrenzungsflächen Oktaederflächen (111-Ebenen) sind. Wir finden das bekannte Ergebnis, daß Oktaederflächen für das kubische System bevorzugt sind. Bekanntlich treten aber besonders an den Ecken und Kanten der Kristalle auch andere Ebenen auf. Wir wiederholen daher die obige Rechnung unter der Voraussetzung, daß Würfel- und Oktaederflächen an der Oberfläche derart vorkommen, daß die Kantenlängen zwischen den Würfel- und Oktaederebenen und zwischen den verschiedenen Oktaederflächen gleich groß sind (vgl. Abb. 64). Kurve III der Abb. 63 zeigt als Ergebnis, daß in diesem Fall in der Tat der Anteil an „offenen Bindungen" kleiner ist als im Fall reiner Oktaederbegrenzungsflächen. Ein Kristallit nach Abb. 64 ist also energetisch günstiger als im reinen Oktaederfall bei gleicher Bausteinzahl, da er der Kugel mit minimaler Oberfläche näherkommt. Die Verkleinerung der Gesamtoberfläche überwiegt das Auf-

treten energetisch ungünstigerer 100-Flächen. Dieses Beispiel zeigt die große Bedeutung der Oberflächenenergien für den Kristallbau. Wir glauben, daß auch in vielen Fällen die Kristallmodifikation hierdurch bestimmt wird (*10*), sofern nicht Unsymmetrien der Bausteine besondere Modifikationen erzwingen.

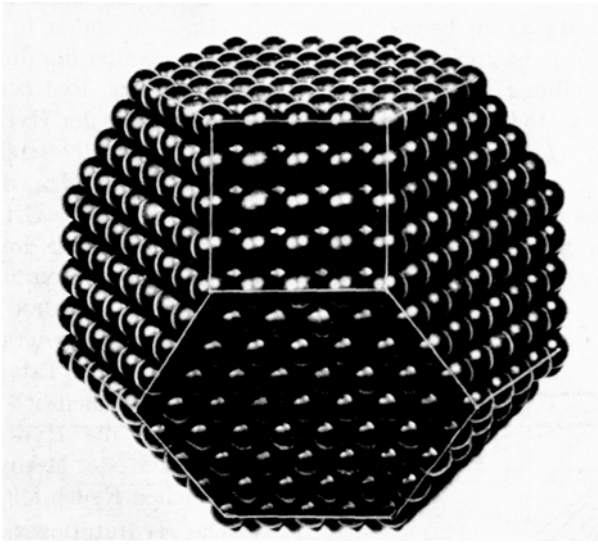


Abb. 64. Modell der kubisch dichtesten Packung

C. Über den Elektrolyteinfluß auf die Wasserstruktur

Die sekundäre Hydratation

Im Zusatz von Elektrolyten zum Wasser steht ein weiterer Parameter zum Studium der Wasserstruktur zur Verfügung. Schon sehr lange sind Salzeffekte auf die Eigenschaften wäßriger Lösungen bekannt. In zahlreichen älteren Arbeiten wird die Löslichkeitsänderung gegenüber Gasen oder auch gegenüber organischen Stoffen durch Salze untersucht. Abb. 65 zeigt z.B. die Löslichkeitsänderungen von Phenylthiocarbamid in Abhängigkeit der Konzentration verschiedener Salze nach ROTHMUND (*173, 174*). ROTHMUND bemerkte, daß die Anionen den wesentlichen Effekt auf die Löslichkeit ausüben. Die Anionen wirken in der Reihenfolge:

$$SO_4^{--} > CO_3^{--} > NO_3^-.$$

Die Kationen wirken weniger stark als die Anionen. Die Kationen können in der Reihenfolge:

$$Na^+ > K^+ > NH_4^+$$

geordnet werden. Bei den Nitraten tritt je nach Kation mitunter eine Löslichkeitserhöhung ein (*173, 175*). Die von ROTHMUND an der Löslichkeit des Phenylthiocarbamids beobachtete Salzreihe entspricht auch

der Reihenfolge der Löslichkeitserniedrigung für H_2 (*176—179*), N_2O (*180, 181*), CO_2 (*182*) oder auch Äthylacetat (*183*). Der gelöste Stoff beeinflußt also nur unwesentlich die Salzeffekte. Außerdem folgerte ROTHMUND durch indirekte Schlußweise, daß die Lösungswärmen durch den Salzzusatz kaum beeinflußt werden. Er sieht daher in den Salzeffekten eine je nach Salzart verschieden starke Änderung des Wassers. Zur Beschreibung dieser Wasseränderung benutzt ROTHMUND nach SETSCHENOW (*184*) und TILDEN (*185*) die Vorstellung der Hydratationszahlen (HZ) (*186*). Diese erhält man durch die Modellvorstellung, daß die Ionen eine Anzahl von Wassermolekeln so fest binden, daß sie für die Löslichkeit weiterer Lösungspartner besetzt sind. Dritte Stoffe lösen kann nach diesem Modell nur das restliche vom Ioneneinfluß freie Wasser. Die folgende Tabelle enthält nach ARMSTRONG, CALDWELL (*187*) und WASHBURN (*188*) eine Zusammenstellung derartiger Hydratationszahlen (Tabelle 11). In der Tabelle ordnen sich die Ioneneffekte auf die Hydrolyse von Rohrzucker oder Methylacetat in der gleichen Reihenfolge ein.

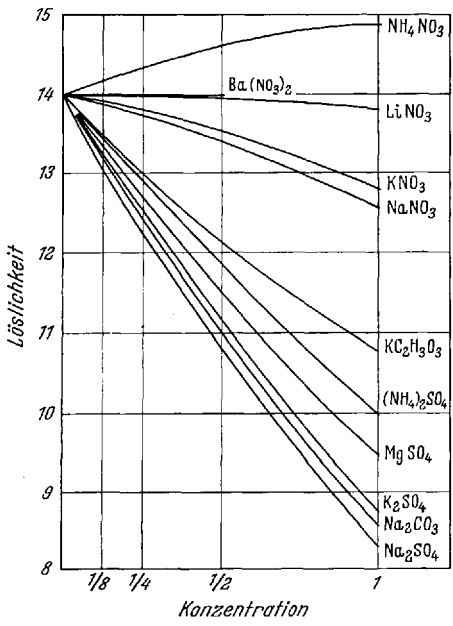


Abb. 65. Änderung der Löslichkeit von Phenylthiocarbamid in H_2O in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Salze (*173, 174*)

Die Hydratationszahlen nehmen mit steigender Konzentration ab (*187, 188*).

NaCl	C	HZ
	0,25	17,4
	0,5	13,6
	1 *n*	12

Auf eine Abnahme des gebundenen Wassers mit der Salzkonzentration haben auch MÜLLER u. FUCHS (*189*) sowie MANCHOT, JAHRSTORFER u. ZEPTER (*190*) geschlossen. Die letzten Autoren haben aus Löslichkeitsmessungen am N_2O und C_2H_2 HZ von O für NO_3^- bis 60 für $Al_2(SO_4)_3$ im Konzentrationsbereich von 1 Mol/l angegeben (*190*). Nach SEITH (*191*) erhält man ähnliche HZ und die gleiche Salzreihe bei dem Studium der Salzeffekte auf die Capillaraktivität organischer Substanzen. Für die Ionen wird in diesem Fall angegeben (*192*):

$$F > Cl > Br > J,\ SCN$$

$$Al > Ba > Na > Ca,\ K > Li > NH_4.$$

Tabelle 11. *Hydratationszahlen von Salzen in einmolaren Lösungen (187, 188)*

Bezeichnung	Hydrolyse		Löslichkeit																
	Rohrzucker	Methylazetat	Wasserstoff					Sauerstoff	Stickoxyd			Stickstoff	Kohlendioxyd		Phenylthiokarbamid			Salizylsäure	Äthylazetat
	Beobachter											Beobachter							
	Caldwell u. Whympfer	Watson	Gordon	Steiner	Geffcken	Braun	Knopp	Geffcken	Roth	Geffcken	Knopp	Braun	Geffcken	Setschenow	Biltz	Rothmund	Bogdan	Hoffmann u. Langbeck	Euler
	Temperatur											Temperatur							
	25°	25°	15°	15°	25°	25°	20°	25°	25°	25°	20°	25°	25°	15–22°	20°	20°	25°	25°	28°
$CaCl_2$ . .	22	20	19,1	19,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$BaCl_2$ . .	19	18	—	—	—	27,0	—	—	—	—	—	37,0	—	—	22,0	—	—	—	—
NaCl . . .	13	10	11,2	11,2	—	10,5	—	14,0	12,0	—	—	20,9	—	10,1	14,9	—	—	13	18,1
KCl . . .	10	8	9,9	10,1	—	—	10	—	—	—	—	—	6,4	5,7	12,0	—	—	8	15,6
LiCl . . .	—	—	8,5	8,3	—	—	—	—	—	9,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4Cl . .	10	5	—	—	—	—	—	—	—	4,2	—	—	—	1,7	—	—	—	—	—
KBr . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,8	—	—	—	—	7,3	—	—	—	—
$Sr(NO_3)_2$.	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaNO_3$ . .	11	3	9,5	10,1	—	—	11	—	—	—	10	—	—	7,0	—	4,0	5,8	—	—
KNO_3 . .	8	1	9,2	9,0	—	—	7	—	—	—	7	—	3,2	5,8	—	2,5	3,6	—	5,1
$LiNO_3$ . .	13	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4NO_3 .	7	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$AgNO_3$ . .	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,4	—	—	—	—	—
NaOH . .	—	—	—	—	16,0	—	—	19,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH . .	—	—	—	—	14,0	—	—	18,0	—	14,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_3PO_4 . .	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl . . .	—	—	—	—	2,6	—	—	2,7	—	1,4	—	—	0,6	—	—	—	—	—	—
HNO_3 . .	—	—	—	—	1,4	—	—	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

SEITH errechnet folgende Wassermolekülzahlen, die pro Ionenpaar „gebunden" werden.

Diese Zahlen wurden auch hier wieder durch die Modellvorstellung erhalten, daß die Hydratwassermolekeln für die Löslichkeit der organischen Substanzen ausfallen, so daß in Gegenwart von Ionen die Oberflächenspannung den Werten für die organischen Substanzen in konzentrierteren Lösungen entspricht. An den Messungen von SEITH (*191*) fällt auf, daß die HZ etwas von der Art der organischen Substanzen abhängen. Auch in den reinen Elektrolytlösungen wird schon die Oberflächenspannung des H_2O durch Salze erhöht und zwar in der Reihenfolge (*193, 194*):

Tabelle 12. *Hydratationszahlen aus der Capillaraktivität (191)*

LiCl	>15
KCl	14
NaCl . . .	23
$BaCl_2$ . . .	48
$MgSO_4$. . .	238

$$SO_4 > Cl > Br > NO_3 > J > SCN$$
$$Li > Na > K.$$

J und SCN haben nur einen sehr kleinen Effekt. Die Ionen entsprechen der lyotropen Reihe. Ihre Wirkung entspricht etwa der Oberflächenspannung der Salzschmelzen (*193*).

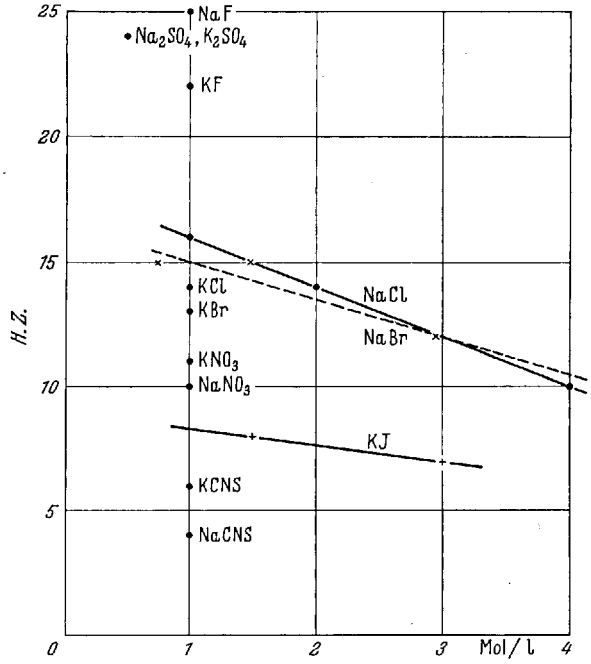


Abb. 66. Hydratationszahlen aus der Oberflächenspannung nach FREUNDLICH und SCHNELL (*195*)

FREUNDLICH u. SCHNELL (*195*) berechnen aus der Oberflächenspannungsänderung durch Salzzusätze Hydratationszahlen von 4 bis 25

für einmolare Lösungen. Abb. 66 zeigt einige nach dieser Methode erhaltene HZ und ihre Konzentrationsabhängigkeit[1]. Auch die molare Gefrierpunktserniedrigung wäßriger Elektrolytlösungen zeigt einige Anomalitäten (*197*). Auch hieraus wurde auf Hydratbildungen geschlossen (*188*). JONES berechnete aus diesen Anomalitäten Hydratationszahlen in der Größenordnung von 20 (*188, 198*).

Diese heuristische Verwendung von effektiven Hydratationszahlen ist später ersetzt worden durch die Methode, Salzeffekte mit Hilfe von

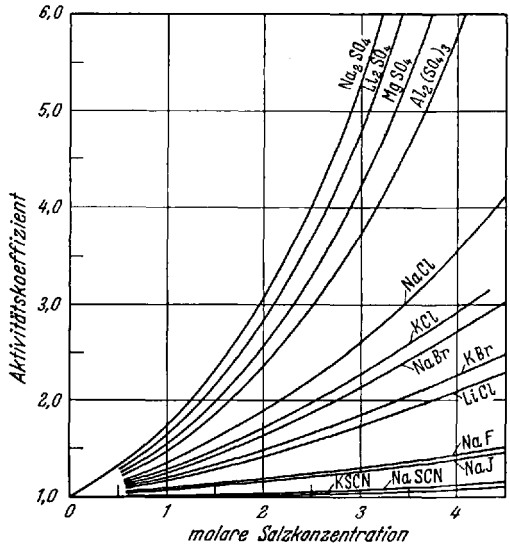


Abb. 67. Aktivitätskoeffizienten aus Verteilungskoeffizienten des Diacetonalkohols (*200*)

Aktivitätskoeffizienten zu beschreiben (*199*). Abb. 67 zeigt als Beispiel die Aktivitätskoeffizienten nach ÅKERLÖF (*200*), wie sie aus Verteilungskoeffizienten von Diacetonalkohol zwischen Lösungsmitteln und Elektrolytlösungen erhalten werden. Abb. 68 zeigt Aktivitätskoeffizienten, wie sie aus Dampfdruckmessungen oder ähnlichen Verfahren erhalten werden (*201*). Die Reihenfolge der einzelnen Salze ist auch hierbei ähnlich wie nach den oben erwähnten Methoden. In Abb. 68 fällt auf, daß für die Aktivitätskoeffizienten sowohl kleinere als auch größere Werte als 1 angegeben werden.

Wenn auch diese Beschreibung der Salzeffekte mit Aktivitätskoeffizienten wissenschaftlich für eine abgeschlossene Theorie die richtige Form ist, so erscheint uns doch diese ältere Darstellung mit

[1] $HClO_4$ wirkt auf die Oberflächenspannung des H_2O in entgegengesetzter Richtung (*196*).

Hilfe von effektiven Hydratationszahlen einer Diskussion wert, solange die Vorgänge noch nicht ganz geklärt sind. Die auffallende Tatsache, daß ähnliche Zahlenwerte an den verschiedensten Substanzen gefunden werden, gibt einen Hinweis, daß diese ältere Darstellung nicht ganz unvernünftig war. Zunächst ist festzustellen, daß diese effektiven Hydratationszahlen nicht den in der Elektrochemie nach den klassischen Verfahren bestimmten Zahlenwerten widersprechen. Unterscheidet man

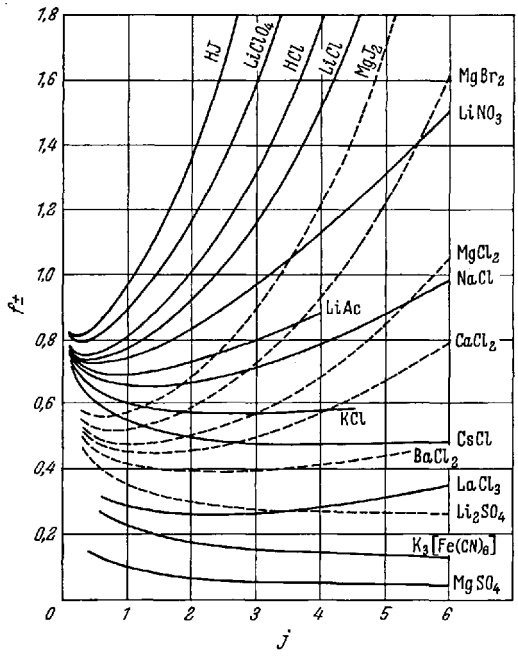


Abb. 68. Mittlere Aktivitätskoeffizienten $f\pm$ verschiedener Salze (*201*)

zwischen sogenannter chemischer und physikalischer Hydratation oder besser nach BOCKRIS (*202*) zwischen primärer und sekundärer Hydratation, so erhält man hiermit eben Auskünfte über diese sekundäre Hydratation. Unter primärer Solvatation versteht BOCKRIS die Bildung fester Entitäten zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekeln während des elektrolytischen Transportes, wobei die einzelnen Molekeln ihre selbständige Brownsche Bewegung einbüßen. Sekundäre Solvatation sind demgegenüber alle Folgen der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen, die nicht in der primären Solvatation enthalten sind. Da beide Arten, primäre und sekundäre Solvatation die gleiche Ursache haben, schlägt BOCKRIS vor, die Unterscheidung zwischen chemischer und physikalischer Solvatation zu vermeiden. SAMOILOW (*1*) verwendet die Bezeichnung Nah- und Fernhydratation.

AZZAM unterscheidet drei Solvatationsarten (*203*):

1. Die *permanente* Solvatation, eine starke Wechselwirkung Ion-H_2O, die sowohl in der flüssigen Phase, als auch in Form von definierter Hydratation im Kristallzustand existiert.

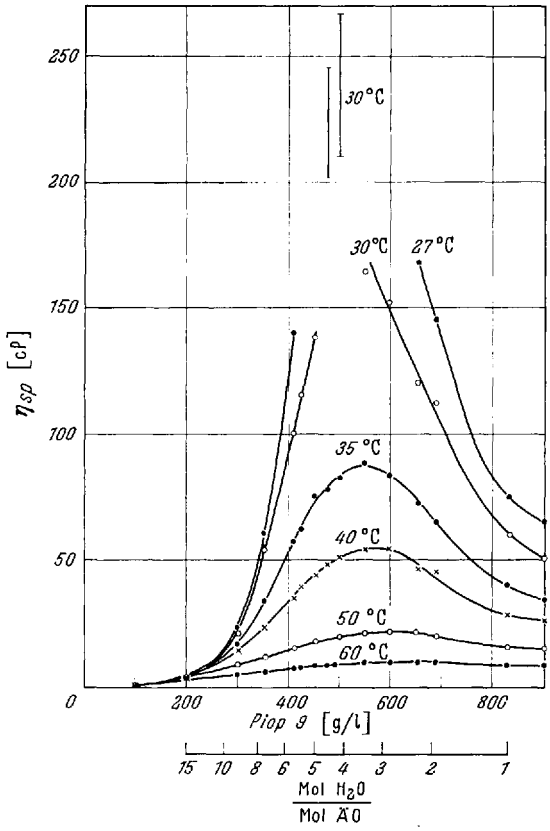


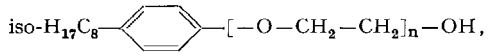
Abb. 69. Viscositäten von neunfach äthoxyliertem p-iso-Octylphenol in Abhängigkeit vom H_2O-Gehalt

2. *Primäre* Solvatation, starke Wechselwirkungen Ion-H_2O, die zu festen Einheiten in der flüssigen Phase führen, wobei die H_2O-Molekeln ihre selbständige Brownsche Bewegung einbüßen.

3. *Sekundäre* Solvatation, die auf schwächere Wechselwirkungen zwischen den primär hydratisierten Ionen mit H_2O-Molekeln beruhen. Die Sekundärhydratationswirkung ist aber noch größer als die Energie der thermischen Bewegung.

Diese klare Unterscheidung kann Mißverständnisse beseitigen. Wir wollen in Folgendem die Definition nach BOCKRIS benutzen und zeigen, daß hiermit die Deutung der Salzeffekte auf die H_2O-Struktur vorangekommen ist.

Es ist vielleicht gut, in einem Beispiel den Unterschied zwischen beiden Fällen zu zeigen. Polyäthylenoxydderivate mit hydrophoben Resten, wie z. B.



wobei n einen Mittelwert darstellt, werden über H-Brücken im H_2O in Lösung gehalten. Hierbei fällt auf, daß die Viscosität derartiger wäß-

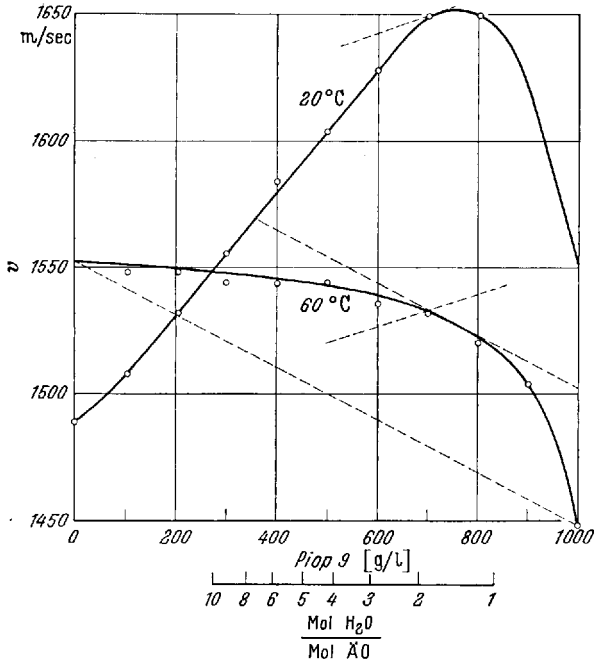


Abb. 70. Schallgeschwindigkeit (2000 kHz) von neunfach äthoxyliertem p-iso-Octylphenol in Abhängigkeit vom H_2O-Gehalt

riger Lösungen als Funktion der Konzentration ein steiles Maximum durchläuft (*204*) (Abb. 69). Das Maximum liegt bei Raumtemperatur bei etwa $4\,H_2O$ pro Äthersauerstoff, um bei steigender Temperatur kleiner zu werden und auf $2\,H_2O$ pro Sauerstoffatom abzusinken. Die Lösungen bei Raumtemperatur sind stark strukturviscos; mit steigendem Schergefälle sinken die Viscositäten bis auf die Höhe der bei höheren Temperaturen gemessenen Werte ab. Bei Messungen der Schallgeschwindigkeit derartiger Lösungen tritt ebenfalls ein Maximum auf (Abb. 70). Die Abweichung vom geradlinigen Mischungsverlauf hat bei etwa $2\,H_2O$ pro Sauerstoff ein Maximum; dieses Maximum ist kaum temperaturabhängig. Beide Ergebnisse könnte man so deuten, daß ein loseres Viererhydrat existiert, das bei höherem Schergefälle, steigen-

der Temperatur oder durch Schallintensitäten zum festeren Zweierhydrat abgebaut werden kann. Am gleichen System sind verschieden starke Hydrate noch wie folgt erkennbar. Bestimmt man den H_2O-Gehalt der organischen Phase oberhalb des Trübungspunktes der Äthylenoxydderivate, so sinkt der Wassergehalt pro Äthersauerstoff mit steigender Trenntemperatur der beiden Phasen schnell ab (Abb. 71), bis er langsam auf einen Grenzwert von 2 zuzustreben scheint, vgl. auch (*205*). Ebenso kann bei konstanter Trenntemperatur der beiden Phasen durch Salzzusätze mit aussalzenden Ionen der H_2O-

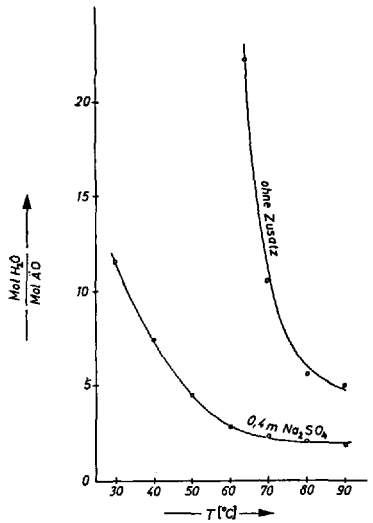


Abb. 71

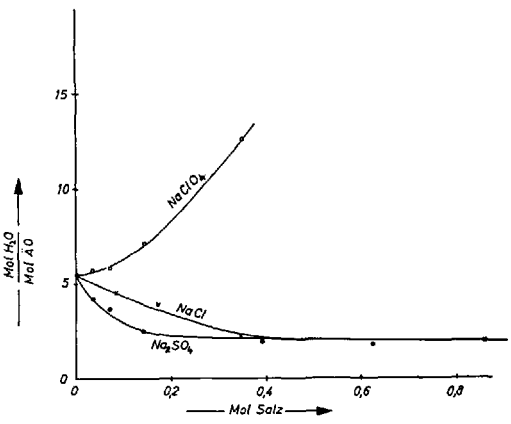


Abb. 72

Abb. 71. H_2O-Gehalt pro Äthersauerstoff (ÄO) von 100 g/l $H_{17}C_8$—C$_6$H$_4$—$(O-CH_2-CH_2)_8-OH$ in Abhängigkeit von der Trenntemperatur

Abb. 72. H_2O-Gehalt pro Äthersauerstoff (ÄO) von 100 g/l $H_{17}C_8$—C$_6$H$_4$—$(O-CH_2-CH_2)_9-OH$ bei 80° C in Abhängigkeit vom Salzgehalt (*110*)

Gehalt abgebaut werden bis auf ein Dihydrat (*110*) (Abb. 72). In diesem Dihydrat soll nach Röntgenbefunden die Äthylenoxydkette in der Mäanderform vorliegen (*206, 207*). Mit Hilfe der oben vorgeschlagenen modifizierten Stuart-Kalotten ist in diesem Fall eine energetisch optimale H-Brücke dann möglich, wenn jeweils zwei H_2O-Molekeln H-Brücken von einem Sauerstoffatom zum übernächsten bilden (*115*) (vgl. Abb. 73 und 74). Diese oder ähnliche Konfigurationsvorschläge werden also eine stärkere H-Brückenbindung ermöglichen. Verschiedene Versuche (Abb. 69—72) bestätigen auch, daß diese zwei H_2O-Molekeln fester gebunden sind als weitere Molekeln.

Besonders Abb. 71 und 72 zeigen deutlich den Unterschied zwischen loseren, größeren Hydratzuständen und einem festeren Zweierhydrat. Das letztere kann als primäres Hydrat aufgefaßt werden, während das

erstere verschiedenen sekundären Hydraten entsprechen würde. In diesem Fall könnte man also nicht nur bei Ionen von größeren Hydrathüllen sprechen, sondern auch bei nichtionogenen Substanzen. Für diesen Fall hat auch PETER in den wäßrigen Polyvinylalkohollösungen ein weiteres Beispiel gefunden (*208*). PETER schließt aus deren Viscosität auf eine engere Bindung von 95–100 H_2O-Molekeln pro Alkohol-OH-Gruppe. Die Aktivierungsenergie für den Fließvorgang steigt mit wachsender Polyvinylalkoholkonzentration von 3,9 kcal/Mol bis auf 6 kcal/Mol. Auch hieraus kann auf eine festere Brückenbindung in den der Alkoholgruppe näheren Hydratschichten geschlossen werden.

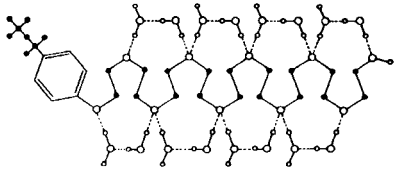


Abb. 73. Zweierhydrat von $H_{17}C_8-C_6H_4-(O-CH_2-CH_2)_9-OH$

Beide Erfahrungen der sekundären Hydratation nichtionogener Substanzen können helfen, die Schutzkolloidwirkung zu verstehen. Die

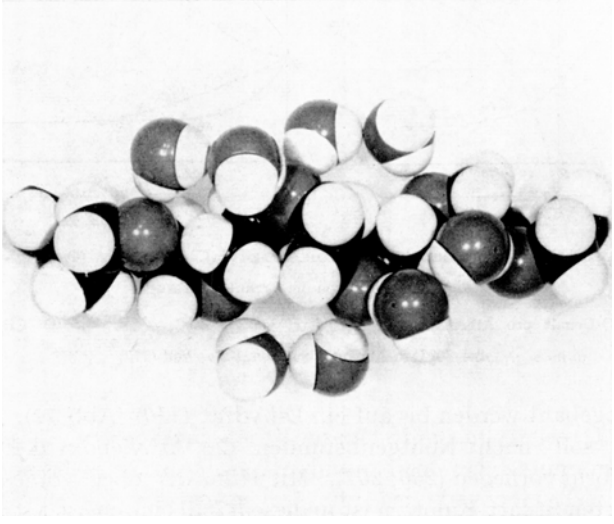


Abb. 74. Zweierhydrat von $H_{17}C_8-C_6H_4-(O-CH_2-CH_2)_9-OH$ (*115*)

festere primäre Hydratation bedeutet, daß bei der Begegnung zweier Schutzkolloidmolekeln die Ausbildung weiterer H-Brücken zwischen den verschiedenen Hydrateinheiten erschwert ist. Dies könnte resultierend als Abstoßungskraft dargestellt werden [vgl. auch (*209*, *209a*).

Auch bei der H_2O-Aufnahme der Cellulose wurde vorgeschlagen, zwischen fester gebundenem Adsorptionswasser mit höherer Wärmetönung und loser gebundenem H_2O zu unterscheiden (*210*).

Hydratationszahlen bis zu 40 werden auch bei der Zweiphasenbildung von Seifen angegeben (*211, 212*).

FRANK u. EVANS (*213*) diskutierten die Bildung von geordneten Hydraten („Eisbergen") um nichtionogene Substanzen [vgl. auch (*214*)].

Für die Diskussion der ausgedehnten sekundären Hydratschicht ist das Phänomen der sogenannten Coacervatbildung besonders interessant. Hierunter verstehen BUNGENBERG DE JONG u. KRUYT (*215, 216*) die Bildung von makroskopisch sichtbaren Zweiphasensystemen bei hydrophilen Kolloiden wie Gelatine, Casein, Proteinen etc. Dieser neue Ausdruck Coacervatbildung wurde eingeführt, um offen zu lassen, ob sich erst bei der sichtbaren Entmischung zwei Phasen bilden oder ob diese in Form von Micellen mit größeren Hydratschichten schon vorher vorhanden sind. Für die Coacervatbildung gibt es einen ziemlich scharfen Temperaturpunkt, den wir oben schon als Trübungspunkt eingeführt haben. Er ist empfindlich durch Salze zu beeinflussen, wobei die lyotrope Ionenreihe sich deutlich bemerkbar macht (*217*). Es wirken:

$$CO_3^{--} > F^- > OH^- > J^- \geqq Br^- \geqq Cl^- > CNS^-.$$

Diese Reihe hängt etwas vom kolloiden System ab. Bei Casein pH = 3,4 gilt:

$$Cl > NO_3 > Br > J > CNS.$$

Bei Gelatine mit pH = 2,7 gilt:

$$Cl > Br > NO_3 > J > CNS.$$

Es werden sich bei den geladenen Kolloiden Hydratwirkungen und Ladungswirkungen z.T. überlagern.

Ursache der Coacervatbildung ist ein Abbau der diffusen Hydratschicht der kolloiden Systeme, worauf schon OSTWALD u. HERTEL (*218*) hingewiesen haben. Vorher bestehen diffuse Hydrathüllen [vgl. (*219*)], ohne freie Oberflächenenergie. Durch Herabsetzung der hydrophilen Kräfte im Verhältnis zur Temperaturenergie kT können sich Micellen vereinigen unter Bildung einer äußeren Oberfläche. Nachdem selbst im entmischten Zustand noch viel H_2O in der mit dem Kolloid angereicherten Phase ausgeschieden wird, folgt hieraus, daß vor der Entmischung die diffusen Hydratzonen recht groß sein müssen. Ein quantitatives Beispiel hierfür haben wir in der Abb. 71 angegeben. Die Coacervatbildung spielt zweifellos eine große Rolle in der Biochemie. So sollen etwa nach LUMIÈRE (*220*) die Antikörper eines Serums durch Änderung der Hydratation wirken. BUNGENBERG DE JONG u. SAUBERT (*221*) haben aus der empfindlichen Beeinflussung der Coacervatbildung durch kleine Mengen organisch-chemischer Zusätze vermutet, daß die überaus empfindlichen Riechvorgänge auf ähnlichen Mechanismen beruhen könnten. Die etwas überraschend hohe sekundäre Hydratation zeigt, daß in wäßrigen Systemen über große Entfernungen Ordnungszustände vorhanden sind. Die neuen Ergebnisse der Biochemie betonen die Bedeutung der Sekundär- und Tertiärstrukturen für die spezifischen Systeme (*222*). Hierbei kommen durchaus Abstände der Eiweißketten von 10 A vor [vgl. auch (*223*)].

An diesen Äthylenoxydderivaten konnte mit Hilfe einer UV-spektroskopischen Methode die Micellbildung derartiger Substanzen quantitativ studiert werden (*224, 110*). Spektroskopisch konnte die Gleichgewichtskonstante der Assoziation und ihre Änderung durch Salzzugaben bestimmt werden. Auch hier wirken die meisten Salze in aussalzender Richtung, d.h. sie erhöhen die Assoziationsneigung. Auch hier

können wiederum sekundäre Hydratationszahlen angegeben werden (vgl. Abb. 75 und 76). Diese Hydratationszahlen schließen nach größeren Konzentrationen an die Werte an, wie sie früher aus Gaslöslichkeiten angegeben wurden. Es fällt an Abb. 75 und 76 auf, daß die sekundären Hydratationszahlen als Funktion der Konzentration für verschiedene Salze unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeiten zeigen. Auf diese Weise wird verständlich, daß kleine Abweichungen in der Reihenfolge

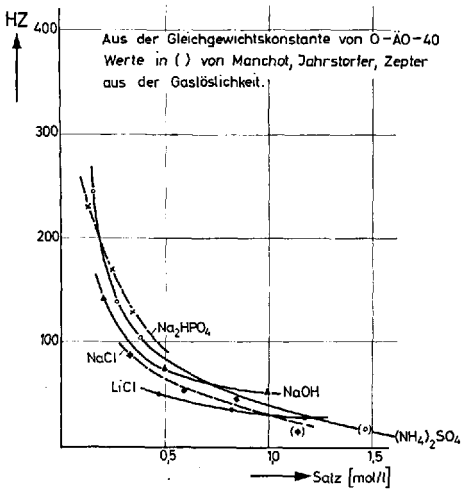


Abb. 75

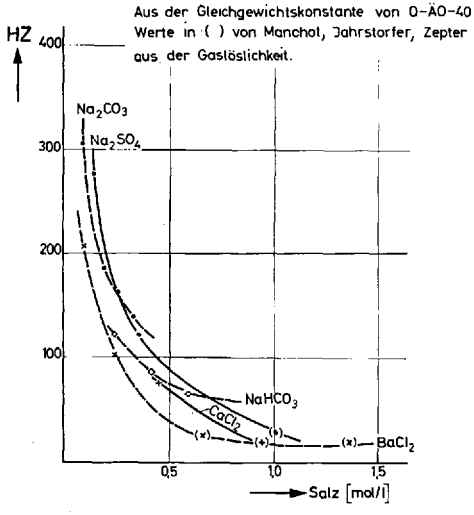


Abb. 76

Abb. 75. Sekundäre Hydratationszahlen aus der Mizellbildung von $H_{17}C_8$— —$(O-CH_2-CH_2)_9-OH$ (*110*)

Abb. 76. Sekundäre Hydratationszahlen aus der Mizellbildung von $H_{17}C_8$— —$(O-CH_2-CH_2)_9-OH$ (*110*)

der Salzwirksamkeiten je nach Substanz, Methode und Autor auftreten können.

Der Abfall der sekundären HZ mit der Konzentration ist physikalisch sinnvoll, da bei diesen hohen Werten sonst Überschneidungen derartiger Aggregate gefordert werden müßten. Allerdings treten in der Größe der sekundären HZ gelegentliche Unterschiede auf. So hohe Werte, wie sie etwa CORDIER (*225*) aus polarimetrischen Messungen mit 700 oder ALONSO (*226*) aus der Änderung der Drehung von optisch aktiven Komplexverbindungen bis zu 700 für LiCl angegeben haben, sind nicht immer durch die Extrapolation auf kleine Konzentrationen deutbar.

Die Größenschwankung und auch die zunächst überraschend hohe Größenordnung kann aus den Betrachtungen über die Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante durch Salzzusätze von DEBYE und SACK (*227*) gedeutet werden. DEBYE und SACK haben die Ausrichtung der Wasser-

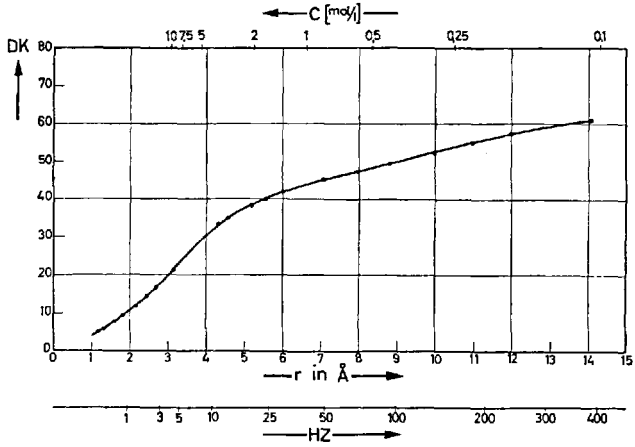


Abb. 77. DK des H_2O in der Nähe eines zweiwertigen Ions nach AZZAM (HZ effektive Hydratzahl; obere Skala: Konzentration für mittleren Abstand r zweier Ionen) (*203*)

dipole durch die hohen Feldstärken in der Umgebung der Ionen zu berechnen versucht. In der ersten Näherung sollten diese hohen Feldstärken um ein einwertiges Ion die Wasserdipole bis zu einer Entfernung von 11 Å vollständig bis zur Sättigung ausrichten, so daß die Dipole innerhalb dieses Kugelraumes auf äußere Felder nicht ansprechen und bei den üblichen DK-Messungen ausfallen müssen. In der obigen Denkweise würde diese Sättigungssphäre einer Hydratationszahl von etwa 190 pro Ion, also von 380 pro Ionenpaar entsprechen. Für eins-zweiwertige Ionen würde nach der Debyeschen Rechnung eine HZ von etwa 450 folgen. In dieser ersten Näherung wurde die Wechselwirkung der H_2O-Dipole untereinander vernachlässigt. AZZAM (*203*) versuchte diese Wechselwirkung mit Hilfe einer statistischen Näherungsrechnung zu berücksichtigen. Nach dieser Abschätzung wäre der Verlauf der DK um ein zweiwertiges Ion etwa nach

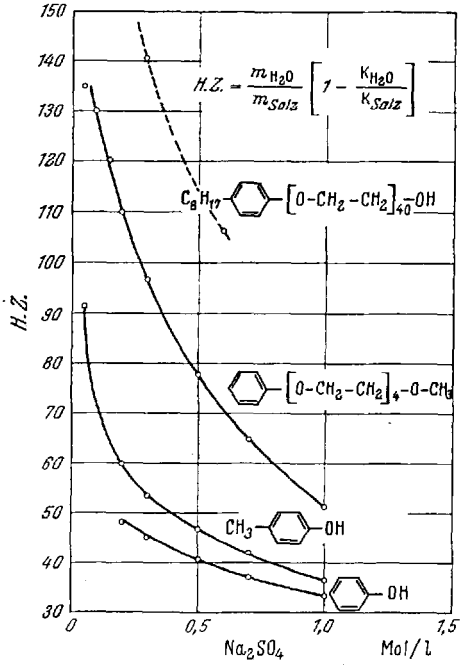


Abb. 78. Effektive Hydratzahlen aus Verteilungskoeffizienten (——) bzw. aus der Mizellbildung (------)

Abb. 77 zu denken. Wir haben in diese Abbildung als untere Skala die HZ für die jeweiligen Radien r und als obere Skala die Salzkonzentration für einen mittleren Abstand r zweier Ionen angegeben. Bekanntlich können Löslichkeiten mit der DK der Lösungsmittel in Verbindung gebracht werden. Die sekundären HZ können daher nach Abb. 77 so gedeutet werden, daß etwa bei Löslichkeitsversuchen Sphären um die Ionen für die Löslichkeit ausfallen, für die die DK einen bestimmten Wert unterschreitet. Hieraus würde folgen, daß die sekundären Hydratationszahlen von der Konstitution des gelösten Stoffes abhängen müßten. Abb. 78 zeigt eigene Bestimmungen der HZ aus Verteilungskoeffizienten verschiedener Substanzen zwischen Cyclohexan und Elektrolytlösungen, die dies bestätigen. Ferner ist aus Abb. 77 auch einzusehen, daß die HZ schon für Konzentrationen ab 0,1 Mol/l nach den Azzamschen Abschätzungen merklich konzentrationsabhängig werden müssen, da in diesem Bereich die Felder zweier benachbarter Ionen in ähnlicher Größenordnung gleichzeitig auf die H_2O-Dipole wirken.

Die negative Hydratation

Bei schematischer Anwendung der sekundären Hydratationszahlen würde man in einigen Fällen negative HZ fordern müssen. So treten etwa bei der oben erwähnten Micellbildung von Äthylenoxydderivaten Fälle auf, bei denen Salze die Micellbildung erniedrigen. Einen Überblick über die verschiedene Wirkung einzelner Salze gibt am einfachsten die Bestimmung der Trübungspunkte der Äthylenoxydderivate (*110, 228*). Bei einer bestimmten Temperatur der salzfreien Lösungen tritt eine Zweiphasenbildung ein, die offenbar durch ein zu starkes Absinken der H-Brücken infolge der Temperaturbewegung zu verstehen ist. Dieser Punkt der Überschreitung der hydrophil-hydrophob Balance ist durch Salze stark verschiebbar (Abb. 79). Vor allem Substanzen mit großen Anionen wirken „einsalzend", sie erhöhen den Trübungspunkt. Bei dem Versuch der Berechnung der effektiven HZ dieser Ionen aus der Erhöhung der Micellgleichgewichtskonstante müßte man annehmen, daß durch diese Ionen zusätzlich H_2O für eine hydrophile Wechselwirkung freigemacht werden würde.

Bei Löslichkeitsmessungen wurden schon — wie oben erwähnt — von ROTHMUND bei NH_4NO_3-Zusatz ähnliche Effekte beobachtet. Ein anderer derartiger Hinweis ist eine von SUGDEN (*229*) bei der Verteilung von Essigsäure zwischen Amylalkohol und Elektrolytlösungen beobachtete Vorzeichenumkehr des Salzeffektes durch KNO_3 oder $KClO_3$[1]. HALBAN, KORTÜM u. SEILER (*230*) stellten ein Einsalzen von Dinitrophenol durch $NaClO_4$ fest. Die Salzreihe mit Vorzeichenwechsel in der

[1] SUGDEN fand auch eine additive Wirkung bei Salzmischungen, die eigene Beobachtungen der Trübungspunkte bestätigen.

Wirkung wird auch bei der Viscositätsänderung durch Salzzusätze gefunden (*231, 232*). Die folgende Tabelle 13 (S. 736) gibt die Inkremente für die Gleichung:

$$\varphi = \varphi_{H_2O} + \varphi_K + \varphi_A .$$

Nach dieser setzt sich die Fluidität φ additiv zusammen aus der Fluidität des reinen H_2O: φ_{H_2O} und den Anteilen der Kationen: φ_K und

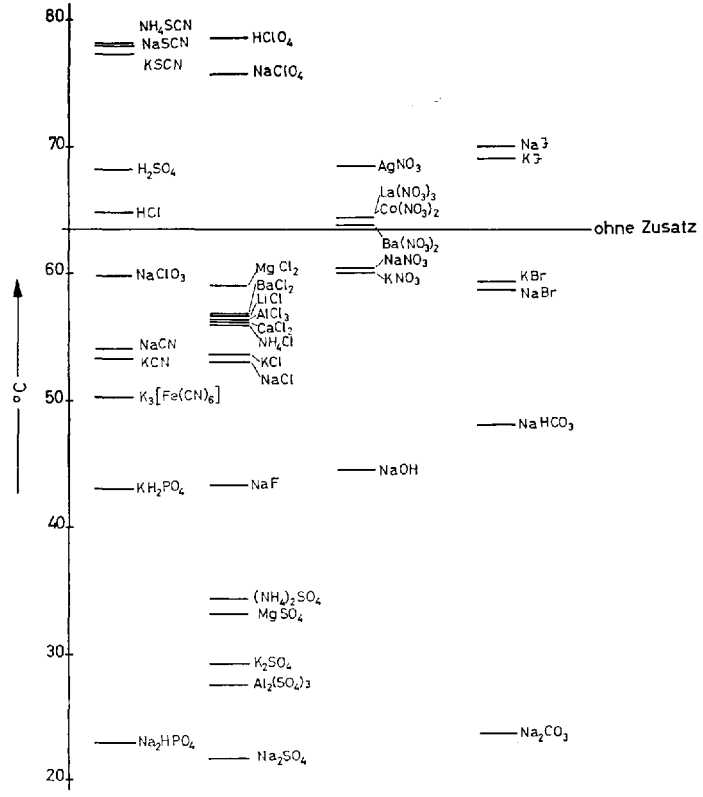


Abb. 79. Trübungstemperaturen von 10 g/l $H_{17}C_8$—⟨⟩—$(O-CH_2-CH_2)_8-OH$ (*110*).
$C_{Anion} = 0{,}5$ Mol/l

der Anionen: φ_A. Für die Fluidität $\varphi = 1/\eta$ ist als Einheit reziproke Poise gewählt.

Auf die Zerstörung der H_2O-Struktur durch ClO_4^- wurde an Hand von Viscositätsmessungen von NIGHTINGALE hingewiesen (*233*) [vgl. auch (*234*)].

Eine starke negative Hydratation zeigten eigene Bestimmungen des Verteilungskoeffizienten von Benzoesäure zwischen Cyclohexan und Na_2SO_4-Lösungen unterhalb 0,5 Mol/l Salzzusatz.

Tabelle 13. *Wirkung der Ionen pro Äquivalent auf die Fluidität des Wassers (231)*

Anionen	φ	Kationen	φ		φ
I^-	7,58	Cs^+	2,59	$(CH_3)NH_3^+$	−6,3
ClO_4^-	7,4	Pb^{++}	2,6	$(CH_3)_2NH_2^+$	−10,4
Br^-	3,09	Rb^+	1,86	$(CH_3)_3NH^+$	−34,4
CNS^-	3,09	NH_4^+	0,44	$(CH_3)_4N^+$	−14,0
NO_3^-	3,06	K^+	0,28	$(C_2H_5)NH_3^+$	−15,2
ClO_3^-	0,87	H^+	−6,41	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	−25,7
Cl^-	0,28	Ag^+	−8,9	$(C_2H_5)_3NH^+$	−33,1
BrO_3^-	−0,8	Na^+	−9,60	$(C_2H_5)_4N^+$	−34,3
N_3^-	−2,0	Hg^{++}	−12,2	$(C_3H_7)_4N^+$	−74,3
CN^-	−2,6	Li^+	−14,0	$(C_6H_5)NH_3^+$	−25,6
$Cr_2O_7^{--}$	−9,0	Ba^{++}	−25,3		
OH^-	−12,18	Sr^{++}	−28,4		
IO_3^-	−12,5	Ca^{++}	−31,3		
HSO_4^-	−12,6	Co^{++}	−34,4		
HCO_3^-	−12,9	Cu^{++}	−34,7		
F^-	−13,6	Mn^{++}	−34,8		
H_2PO_4 (Säure)	−17,9	Cr^{+++} (grün)	−35,4		
$C_2O_4^{--}$	−17,9	Zn^{++}	−35,6		
CrO_4^{--}	−19,6	Mg^{++}	−36,5		
SO_4^{--}	−20,4	Cd^{++}	−37,2		
$Fe(CN)_6^{---}$	−21,1	Ni^{++}	−39,1		
$C_2H_3O_2^-$	−21,4	Be^{++}	−45,0		
$H_2AsO_4^-$	−26,9	Cr^{+++} (violett)	−49,6		
CO_3^{--}	−27,4	Fe^{+++}	−52,2		
$H_2PO_4^-$ (Salz)	−28,4	Al^{+++}	−70,5		
SiO_3^{--}	−32,5				
HPO_4^{--}	−35,9				
$Fe(CN)_6^{----}$	−43,9				
PO_4^{---}	−47,5				

Es scheint nicht nur die Größe der Salzwirkung — wie das obige Beispiel der Verteilungskoeffizienten zeigte — von der Art des gelösten Stoffes abzuhängen, sondern auch die Lage des „Nullpunktes" in der Salzreihe. So werden etwa bei der Löslichkeitsbeeinflussung von Hydrochinon nur Aussalzeffekte angegeben, während beim Chinon HCl und KBr einsalzend wirken (*235*). Es sieht nach den bisherigen Kenntnissen so aus, daß hierfür maßgebend ist, ob es sich bei dem gelösten Stoff um einen Protonendonator oder Acceptor in den H-Brücken handelt. Die folgende Abb. 80 gibt nach eigenen Messungen die Salzreihe nach Verteilungskoeffizienten. Hier ist die Verschiebung des „Nullpunktes" deutlich erkennbar.

Diese Hinweise über die negative Hydratation zeigen die Grenzen der Diskussion der sekundären Hydratation. Vorzuziehen scheint eine Betrachtung der H-Brückenbildungen. Wenn man annimmt, daß die aussalzenden Ionen die H-Brücken zwischen H_2O und gelösten Substanzen erniedrigen, die einsalzenden Ionen diese H-Brücken erhöhen, so werden die Vorgänge offenbar klarer erfaßt.

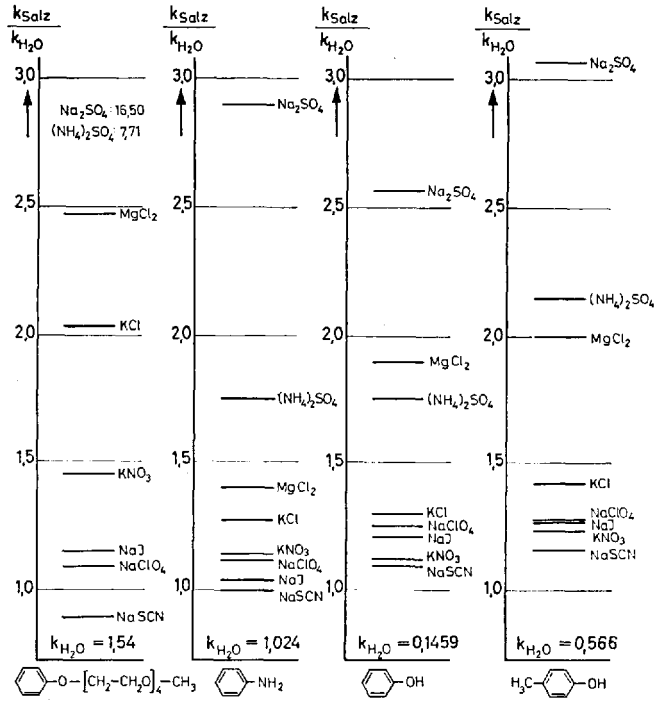


Abb. 80. Salzeinfluß auf Verteilungskoeffizienten Cyclohexan/$H_2O = k_{H_2O}$ bzw. Cyclohexan/1 m Elektrolytlösung = k_{Salz}, 20° C

Der Einfluß der Salze auf die H-Brücken des Wassers

Aus den Salzeffekten wurde also nach den verschiedensten Methoden eine Änderung der Wasserstruktur indirekt gefolgert. Nachdem nun die Ultrarotbanden eine direkte Möglichkeit eröffnen, die H-Brücken des Wassers zu studieren, lag es nahe, die Ursachen der Salzeffekte mit den Ultrarotspektren direkt nachzuweisen.

Den Einfluß der Ionen auf das Wasserspektrum haben SUHRMANN u. BREYER (*236*) bereits näher untersucht. Sie haben den Ioneneinfluß mit der Temperaturabhängigkeit der Spektren des reinen Wassers verglichen. Sie griffen hierbei den Vorschlag von BERNAL u. FOWLER (*4*) auf, den Lösungen bestimmte Strukturtemperaturen zuzuschreiben. (Die Strukturtemperatur einer wäßrigen Lösung ist die Temperatur, die reines Wasser bei gleichem Assoziationsgrad besitzt.) Hierbei werden Salze mit „Depolymerisationswirkung" beobachtet. Daneben treten Salze mit einer Verbreiterung der H_2O-Banden auf; deren Wirkung entspräche mehr einer Temperaturerniedrigung des H_2O. SUHRMANN und BREYER haben in ihrer fundamentalen Arbeit die Extinktion am

Bandenmaximum näher diskutiert. GANZ (*237, 238*) hat dagegen die Wellenlängenlage der Banden als Kriterium für den Zustand einer Ionenlösung herangezogen. GANZ folgert aus seinen Messungen im Bereich von 0,7 μ bis 0,9 μ folgende Strukturtemperaturen (Lösungstemperatur 12° C):

Strukturtemperatur wäßriger Lösungen bei 12° C nach GANZ

Salz	Konz. (norm.) (12° C)	Strukturtemperatur (°C)	Salz	Konz. (norm.) (12° C)	Strukturtemperatur (°C)
$NaClO_4$.	3,14	87	NaCl . .	~4	≈12
$NaClO_3$.	~4	≈50	Na_2SO_4 .	1,66	schwache Erniedrigung
$NaNO_3$.	~4	≈50	Na_2CO_3 .	2,5	schwache Erniedrigung

Wir schließen uns im folgenden mehr einem Vorschlag von REDLICH (*239*) an. Er versuchte, die Wasserbanden von Ionenlösungen durch

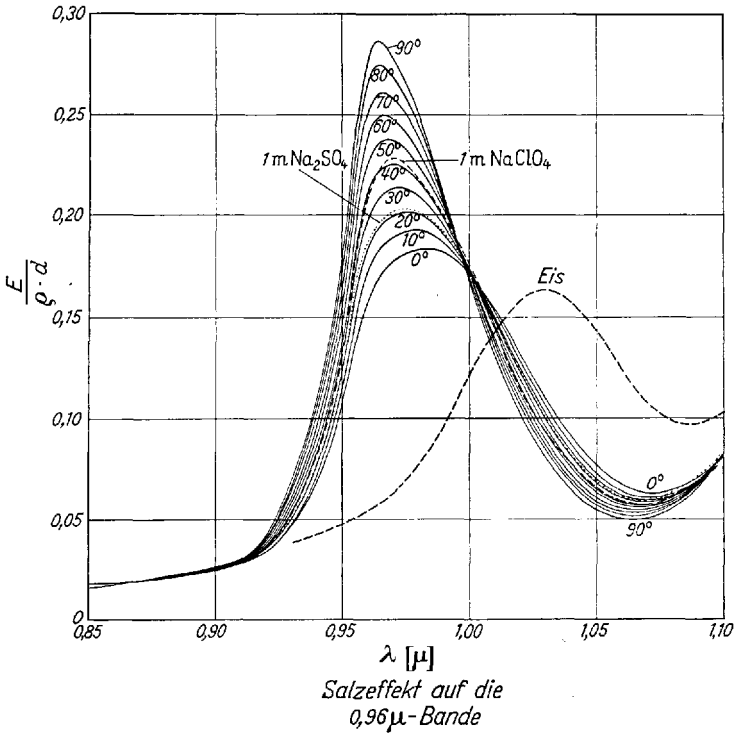


Abb. 81. Salzeffekte bei 20° C auf die 0,96 μ-H_2O-Bande im Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der H_2O-Bande

Angaben der Extinktion bei konstanter Wellenlänge zu charakterisieren. Wobei wir allerdings, nicht wie REDLICH, Wasser von 100° C als völlig entassoziiert annehmen können. Das Redlichsche Verfahren wäre

exakt, wenn ein isosbestischer Punkt existieren würde oder wenn die Monomerenbande genügend weit entfernt und ungestört durch Assoziationsbanden ist. Außerdem wird die Änderung der Bandenform durch die Temperaturänderungen hierbei vernachlässigt. Unter ausdrücklichem Hinweis auf diese Vernachlässigungen wollen wir im folgenden

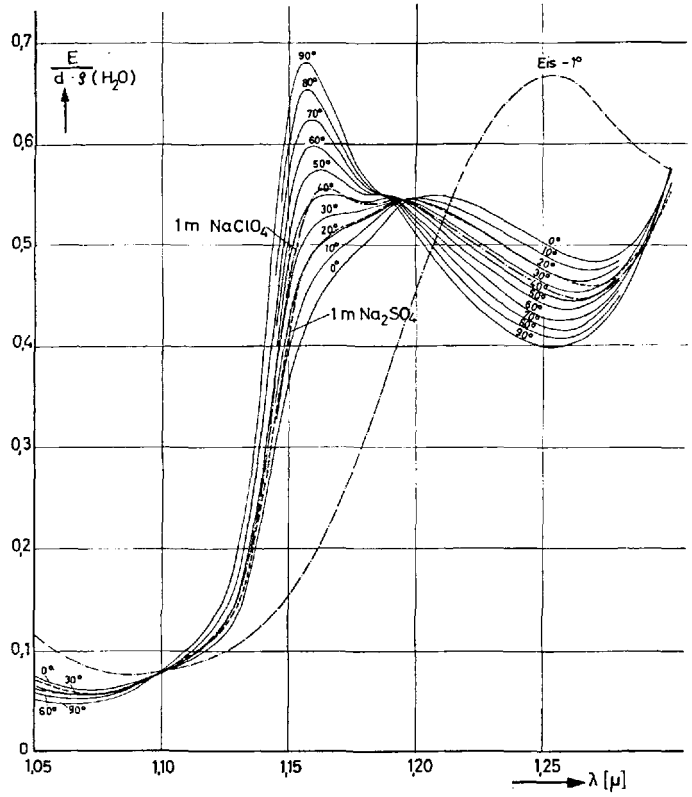


Abb. 82. Salzeffekte bei 20° C auf die 1,15 μ-H_2O-Bande im Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der H_2O-Bande

wie REDLICH die einzelnen Lösungen durch die Extinktion bei den vermuteten Lagen der monomeren OH-Bande charakterisieren. Bei den meisten Lösungen entspricht die Spektrenänderung wirklich nur einer Änderung, wie sie bei Temperaturwechsel der Banden des reinen Wassers auftritt (s. Abb. 81). Wir werden daher die Lösungen durch Angabe dieser Strukturtemperatur charakterisieren. Es gibt bei einigen Lösungen allerdings Anhaltspunkte, daß der Ionenzusatz in den oben beschriebenen komplizierten Assoziationsvorgang des Wassers so eingreift, daß die Banden der Ionenlösungen eigentlich nicht nur durch eine reine Temperaturänderung zu beschreiben sind (vgl. Abb. 82 und 83).

Um das umfangreiche experimentelle Material einigermaßen zu ordnen, wollen wir jedoch diesen Effekt vernachlässigen und uns quasi nur mit den Störungen erster Ordnung befassen. Eine derartige, über eine Änderung der Strukturtemperatur hinausgehende Assoziationsände-

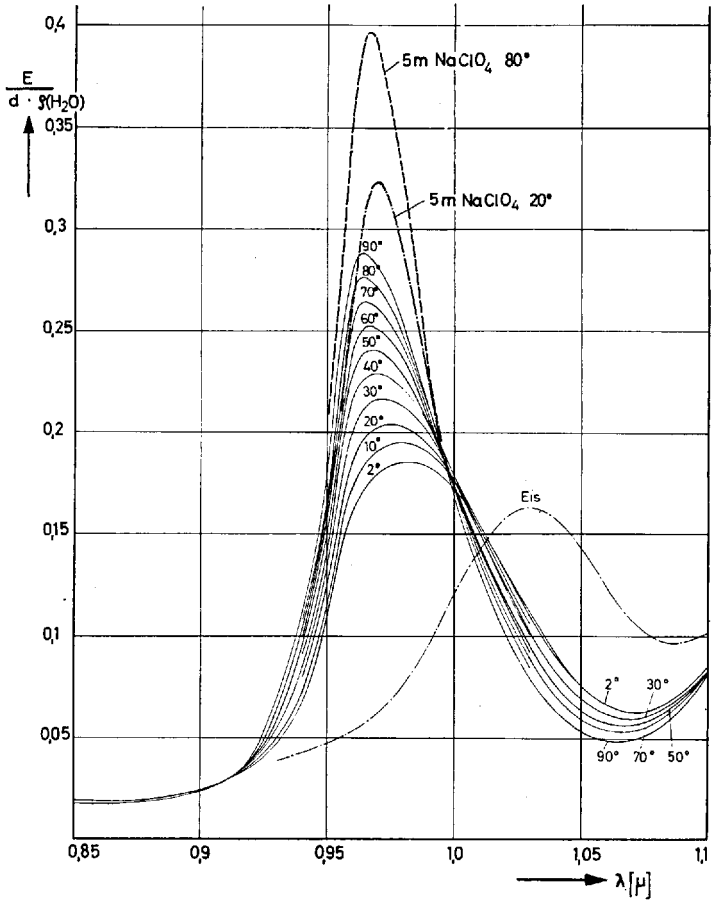


Abb. 83. UR-Absorption von 5 m $NaClO_4$-Lösungen bei 20 und 80° C im Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der 0,96 μ-H_2O-Bande

rung, ist z.B. bei Zusätzen von $(NH_4)_2SO_4$ in einer Verbreiterung der Banden zu erkennen, die an die Bandenänderungen durch Säure- und Laugenzusatz erinnern (vgl. Abb. 91). Mit letzterer Erscheinung wollen wir uns in einem gesonderten Kapitel beschäftigen.

Die Abb. 84 zeigt nun die jeweiligen Strukturtemperaturen für 1 m Ionenlösungen bei 20° C. Die gefundene Strukturtemperatur ist bei allen vermessenen Banden etwa gleich. Die kleinen Unterschiede liegen

schon in der Fehlergrenze unserer Methode. Es mag daher nicht weiter untersucht werden, inwieweit diese Unterschiede reell sind. Es mag sein, daß der Assoziationsvorgang die einzelnen Schwingungen verschieden beeinflussen kann. Es fällt auf, daß vor allem Ionen mit großem Radius die Struktur des Wassers abschwächen, während die kleinen Ionen die Wasserassoziation erhöhen. Die Reihenfolge der Ionen nach der aus den Spektren erschlossenen Strukturtemperatur liefert nun in der Tat die in obigen Ausführungen dargelegte Ionenreihe wieder. Insbesondere kann aus dem Spektrum direkt gezeigt werden, daß eine Reihe von Ionen die Strukturtemperatur erhöht. Das heißt, daß diese die Zahl an freien OH-Gruppen erhöhen. Dies würde den Einsalzeffekt durchaus erklären. Abb. 85 zeigt z. B. den direkten Zusammenhang zwischen der Trübungstemperatur des neunfach äthoxylierten p-iso-Octylphenoles (O-ÄO-9) und der jeweiligen Strukturtemperatur, wie sie aus den UR-Spektren der Lösungen (bestimmt bei 65° C) folgt.

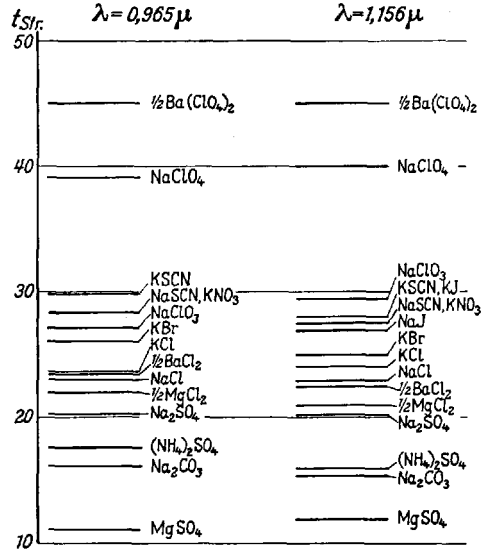


Abb. 84. Strukturtemperaturen von 1 m Salzlösungen (C_{Anion}=1 Mol/l) bei 20° C aus den Spektren bei 0,965 μ und der 1,156 μ-Bande bestimmt

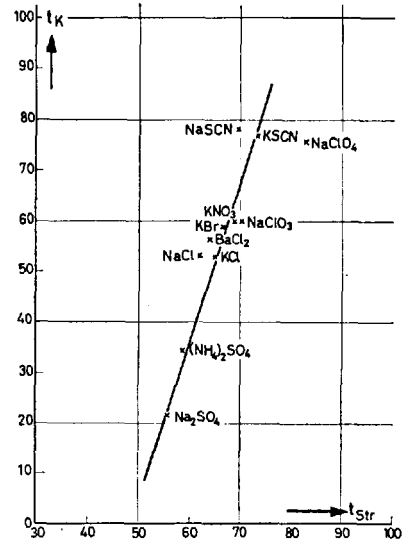


Abb. 85. Vergleich: Strukturtemperaturen (λ=0,965; 65°) mit Trübungstemperaturen O-ÄO-9

Der Einfluß der Ionen auf die Assoziation des Wassers ist nun wiederum selbst temperaturabhängig, so daß die Strukturtemperatur bei 20° C nur ein Näherungsmaß ist für die Änderung der Trübungstemperatur. Abb. 86 zeigt Strukturtemperaturen von Lösungen bei 20°, 35°, 50° und 65° C. Die Zahl der Ionenarten, die die Strukturtemperatur erhöhen, sinkt mit steigender

Temperatur. Bei kritischer Durchsicht der Ionenreihe (vgl. Abb. 79 oder 84) fällt auf, daß die Anionen einen besonders starken Effekt auf die Wasserstruktur ausüben. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Rechnungen VERWEYs (*240*). VERWEY hat gezeigt, daß bei Berück-

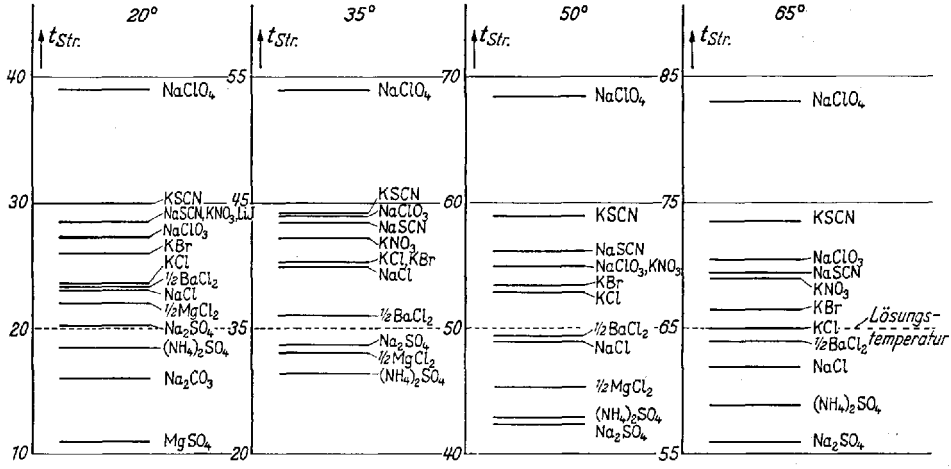


Abb. 86. Strukturtemperaturen 1 m/l Salz $\lambda = 0{,}965\ \mu$

sichtigung der Wechselwirkung der gleichzeitig an ein Ion gebundenen Wassermolekeln die Hydratationsenergie negativer Ionen bei gleicher Größe etwa 1,6mal größer ist als die der positiven Ionen.

Bei den Anionen hängt ihre Wirkung auf die Wassermolekeln nach unseren Beobachtungen von der Ionengröße ab. VAN ELTEREN (*241*)

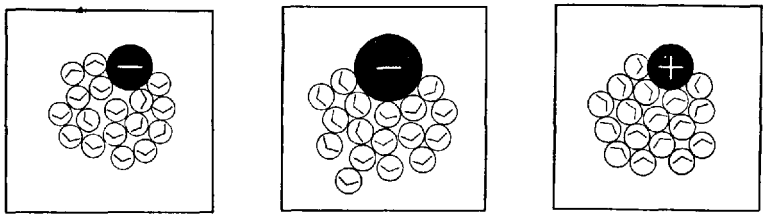


Abb. 87a—c. Ausrichtung von H_2O um Ionen nach ELTEREN (*241*). a Negatives Ion, kleiner Ionenradius, b Negatives Ion, großer Ionenradius. c positives Ion

hat nun an Modellversuchen gezeigt, daß bei Anionen mit kleinen Radien eine nichtsymmetrische Ausrichtung der H_2O-Dipole bevorzugt ist (Abb. 87), während bei Anionen mit großen Radien eine symmetrische Ausrichtung energetisch günstiger erscheint. Bei Kationen erfolgt unabhängig vom Ionenradius nur eine symmetrische Anlagerung (Abb. 87). Die Intensität der Wechselwirkung sinkt mit steigendem Ionenradius

$r (\sim \sum e/r)$, ist also bei den Halogenen für J^- am kleinsten. NOYES, der das Absinken der Dielektrizitätskonstanten (DK) des H_2O auf Werte zwischen 1—3 in direkter Nähe der Ionen näher untersucht hat (*242*), fordert auf Grund der Asymmetrie der H_2O-Molekeln verschiedene DK-Werte in Kationen- und Anionen-Nähe. Die Größe der DK in Ionennähe steigt nach seinen Rechnungen linear mit dem Ionenradius an.

Während die assoziationserhöhende Wirkung der meisten Salze aus der starken Ausrichtung der Wasserdipole im Feld der Ionen nach DEBYE, SACK bzw. AZZAM leicht zu verstehen ist, fehlen eigentlich Hinweise wie die entassoziierende Wirkung der großen Anionen zustande kommt[1]. Man könnte sich Störungen des Gitters des Assoziationsnetzwerkes des H_2O durch die großen Ionen vorstellen oder daß für diese die Ionenpaarbildung im Sinne BJERRUMS stärker zu diskutieren ist [vgl. DAVIES (*244*)][2]. Es bleibt offen, ob je nach Ionenart individuelle Polarisationen innerhalb der Wassermolekeln im Sinne von LENNARD-JONES u. POPLE (*102, 103*) vorkommen. Da die UR-Spektren der Salzlösungen in ihren Feinheiten nicht durch eine bloße Strukturtemperaturänderung beschrieben werden können, würde die spektroskopischen Befunde mit dieser Möglichkeit durchaus im Einklang stehen. Die Temperaturabhängigkeit der „Monomerenkonzentration" ist nach den Spektren in den Lösungen vom reinen Wasser verschieden, was ebenfalls hierauf hinweisen würde (vgl. Abb. 83).

Salzeffekt im Cluster-Modell

Was können nun die Salzeffekte zu dem an Hand der Spektren des reinen H_2O aufgestellten Modell aussagen? An sich können wir an Stelle der Strukturtemperaturen in Abb. 84 und 86 die Anteile an durch den Salzzusatz frei gewordenen OH-Gruppen bzw. zusätzlich assoziierten OH-Gruppen einführen. Die maximal vorkommenden Änderungen der Strukturtemperaturen bei 20° entsprächen etwa einer Änderung im Anteil an freiem OH um etwa 2%. Umgerechnet würde das bedeuten, daß pro Ion etwa eine OH-Gruppe in ihrer Assoziation geändert wird. Ist dies ein Widerspruch zu den oben diskutierten hohen sekundären Hydratationszahlen? Das an Hand der Abb. 60 diskutierte H_2O-Modell kann diesen scheinbaren Widerspruch zwanglos deuten und wird somit durch die Salzeffekte stark gestützt. Abb. 61 sagt nämlich aus, daß im Temperaturbereich unter 100° C Änderungen im Anteil P an freiem OH

[1] Daß große Ionen wie eine Temperaturerhöhung des H_2O und kleine wie eine Temperaturerniedrigung wirken, haben aus den UR-Spektren in einer kurzen Arbeit schon WILLIAMS u. MILLET geschlossen (*243*).

[2] Die Störung des „Gitters" könnte einerseits in Ionennähe andererseits durch Vergrößerung der Cluster-Anzahlen zu einer Zunahme der freien OH-Gruppen führen.

um 1% Cluster-Größen-Änderungen bis zu 300 Molekeln bedeuten können. Damit wäre die Größenordnung der sekundären Hydratationszahlen verständlich. Man könnte die Salzeffekte sich so vorstellen, daß um ein „aussalzendes" Ion entsprechend der sekundären HZ H_2O-Molekeln auf Grund der hohen Feldstärken so ausgerichtet werden, daß die OH-Gruppen nicht in freier ungebundener Form vorliegen. Anschließend an diese Ioneneinflußsphäre schließt sich dann ein über normale H-Brücken verbundener clusterähnlicher Bezirk an. Für hohe Konzentrationen aussalzender Ionen wäre demnach zu erwarten, daß in einem Cluster mehrere Ionen sein können. Im Falle der „einsalzenden" Ionen würde dann entweder die Feldstärke um diese Ionen die H_2O-Molekeln so beeinflussen, daß weniger H-Brücken betätigt werden oder diese Ionen würden z.B. durch ihre Größe die Ordnung der normalen Cluster so stören, daß diese verkleinert werden. Im letzten Fall wird verständlich, daß einige Ionen bei Temperaturerhöhung (Verkleinerung der Cluster-Größe) P erniedrigen, obwohl sie bei niedrigerer Temperatur P erhöhen. Die Spektren allein vermögen diese beiden Fälle nicht zu unterscheiden, ebenso bleibt es nach den Spektren offen, inwieweit die Tridymitstruktur in Ionennähe noch erhalten bleibt.

Salzeffekte wären in diesem Bild also so zu verstehen, daß durch die Ionen die Anzahl der H-Brücken im H_2O erhöht bzw. verstärkt wird. In diesem Fall wären die Möglichkeiten zur Brückenbindung mit hydrophilen Lösungspartnern eingeschränkt; wir erhalten eine Aussalzwirkung. Oder durch die Ionen wird die Anzahl an H-Brücken im H_2O verkleinert bzw. ihre Stärke wird vermindert, so daß die Möglichkeiten der Brückenbildung mit Lösungspartnern durch die Salze erhöht wird (Einsalzeffekt). Nachdem es sich also um eine Konkurrenz handelt der H-Brücken der H_2O-Molekeln untereinander und zu den Lösungspartnern, sind für die Größe der Wirkung natürlich Art und Stärke der H-Brücken zwischen den Lösungspartnern untereinander und zwischen H_2O und dem gelösten Stoff mitverantwortlich.

Die Möglichkeit, durch Salzeffekte die Ausbildung von H-Brücken wahlweise zu verstärken oder zu vermindern, ist recht interessant. Zumal z.B. in der Biochemie bei der Zellteilung und dem Wachstum sich über H-Brücken verbundene Strukturen trennen müssen, die sich wie Bild und Gegenbild verhalten, um dann anschließend wieder die jeweilige Gegenstruktur aufzubauen. — Das Studium der Salzeffekte zeigt in Feinheiten deutliche Unterschiede zwischen den Wirkungen von Na^+ und K^+ auf H_2O, was bekanntlich in der Biochemie eine wichtige Rolle spielt.

Die Aussalzwirkung erklärte DEBYE durch eine Verdrängung von Substanzen mit niedriger DK in den hohen Feldstärken um die Ionen (*245*). Das heißt, es sind um die Ionen Molekeln mit höherer Polarisierbarkeit — in diesem Fall die H_2O-Molekeln — energetisch bevorzugt. DEBYE betont ausdrücklich, daß die Diskussion nur einen Faktor dar-

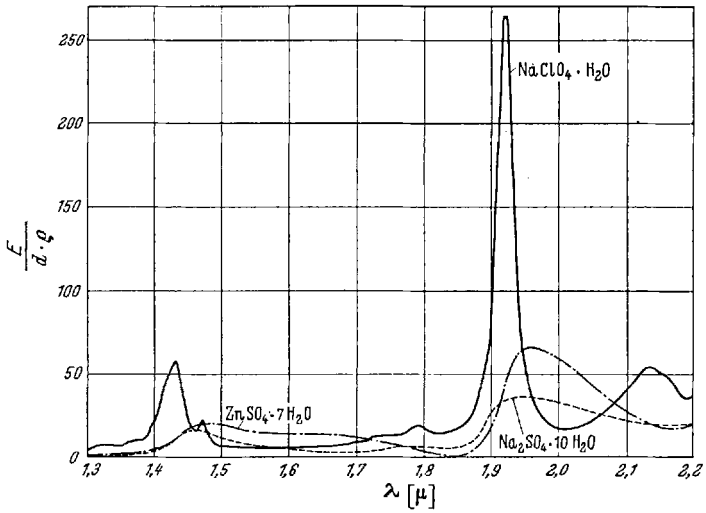


Abb. 88. UR-Spektren von Kristallhydraten in Pulverform (mit CCl_4 aufgefüllt)

stellen kann, der nicht ausschließt, daß andere Vorgänge beteiligt sind. Die Einsalzeffekte bestätigen diese Vorsicht ausdrücklich.

Die enge Kopplung zwischen den Vorgängen in der Sekundär-Hydrathülle und der Primär-Hydrathülle veranschaulichen UR-Spektren von Salzhydraten im Kristallzustand (Abb. 88). Diese Spektren wurden von uns erhalten durch Aufnahme von Kristallpulvern in CCl_4 (zur Verminderung der Streuung). Die Extinktion ist umgerechnet auf den Wassergehalt, bezieht sich also — um mit den obigen Spektren etwa vergleichbar zu sein — auf 1 g H_2O/cm^3. Der Anteil Pulver/CCl_4 ist nicht genau korrigiert, die Ordinate der Abb. 88 stellt daher nur ein ungefähres Maß dar. Die Abbildung zeigt aber deutlich, daß schon das Einer-Hydrat des $NaClO_4$ einen hohen Anteil an freien OH-Gruppen besitzt, während die Hydrate der beiden Sulfate mit hohem Hydratwassergehalt einen sehr viel kleineren

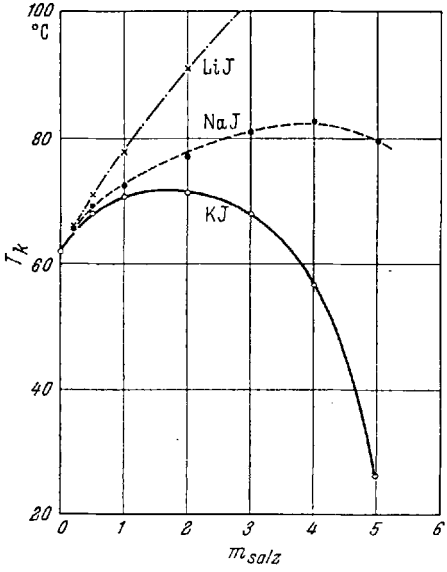


Abb. 89. Trübungstemperaturen von neunfach äthoxyliertem p-iso-Octylphenol für hohe Salzgehalte

Anteil an freien OH-Gruppen aufweisen. Die Nebenbanden von $NaClO_4 \cdot 1H_2O$ treten auch bei hochverdünntem H_2O in CCl_4 auf. Nachdem oben für die Elektrolytlösungen pro Ion nur Änderungen von wenigen Prozenten für die freien OH-Gruppen beobachtet wurden, könnte die Frage auftreten, inwieweit die Lösungsbefunde nicht dadurch vorgetäuscht werden, daß in den Lösungen die primären Hydratschichten die Effekte vortäuschen. Eine quantitative Abschätzung, insbesondere

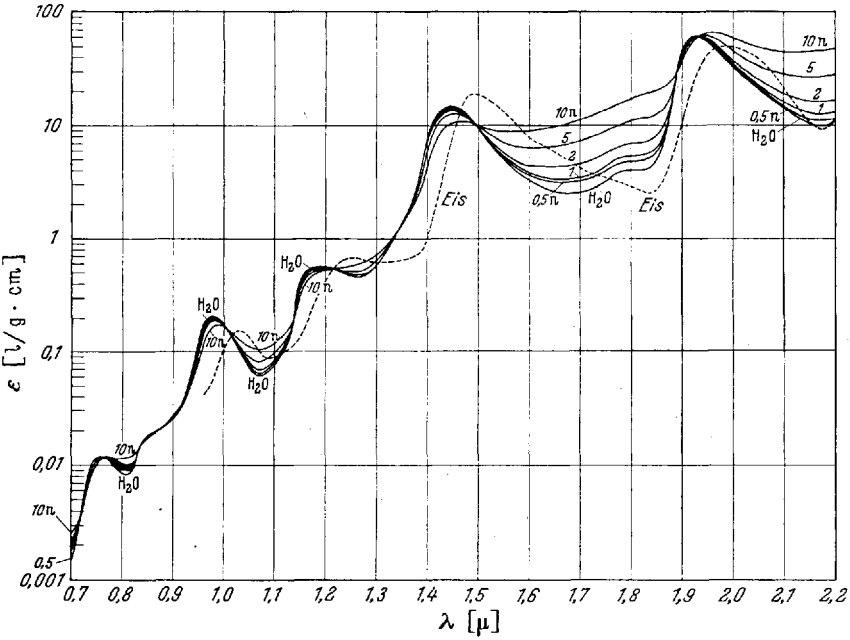


Abb. 90. Ultrarot-Spektren von HCl-Lösungen, 20° C

im Gebiet der Eisbande zeigt jedoch, daß die Spektrenänderung größer ist, als sie einem Molekül allein zugeschrieben werden könnte (vgl. Abb. 81, 82 und 88).

Bei höheren Salzkonzentrationen tritt zunächst ein entsprechend stärkerer Effekt auf (vgl. z.B. Abb. 83, 89 und 90). Nachdem schon im Bereich niederer Konzentrationen verschiedene Temperaturfunktionen für die Salzeffekte beobachtet werden, muß noch besonders darauf hingewiesen werden, daß für Konzentrationen von einigen Molen/l besondere Effekte auftreten können. Bei den Trübungspunkten treten z.B. in Abhängigkeit von der Salzkonzentration sogar Maxima in der Salzwirksamkeit auf (vgl. Abb. 89). Im Fall der Trübungspunkte der Abb. 89 sind zwei Vorgänge zu unterscheiden: Zunächst die Erhöhung von T_k durch Erhöhung der Wechselwirkung zwischen der Eisberghydratstruktur um die Äthersauerstoffe und den freien H_2O OH-

Gruppen; infolge des Umbaues der H_2O-Cluster durch Ionen bei sehr hohen Ionenkonzentrationen können diese dann andererseits die Eisbergstruktur abbauen. In diesen hohen Konzentrationsbereichen könnten auch unterschiedliche Ionenpaarbildungen eine Rolle spielen (*244*)[1]. Derartige Maxima treten auch in den Aktivitätskoeffizienten auf (*1*). Diese sind nach SAMOILOW im Bereich der negativen Hydratation > 1 und im Bereich der positiven Hydratation < 1. Auf diese Weise kommt vielleicht die von CHOPPIN u. BUIJS (*247*) für 4,6 molare Lösungen abweichende Salzreihe $ClO_4 > J > Br > NO_3 > Cl > SCN$ zustande. SCN steht bei den sonstigen Beobachtungen in der Nähe von ClO_4. Die beiden Autoren geben für $NaClO_4$ und $NaNO_3$ ebenfalls aus den UR-Spektren eine Verkleinerung der Cluster-Größen an (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14. *Mittlere Cluster-Größe nach* CHOPPIN *u.* BUIJS (*247*) *bei 20° C*

	1 m	2 m	3 m	4,6 m
H_2O (rein) . .	95			
$NaNO_3$	70	70	60	40
$NaClO_4$	40	45	30	25
NaOH	135	160	160	150

Qualitativ stehen diese Aussagen mit unseren eigenen Erfahrungen im Einklang. Die quantitativen Werte weichen — wie oben diskutiert — wegen der verschiedenen Auffassung in der Deutung der freien OH-Bande voneinander ab, indem wir höhere Cluster-Größen vorschlagen möchten[2].

Platzwechselvorgänge in H-Brücken

Bisher haben wir über die energetischen Verhältnisse (z.B. Anteile an offenen Brücken) oder auch über die sterischen Beziehungen der H-Brücken diskutiert. Die Neutronenbeugung am Eis zeigte schon deutlich, daß in der Platzwechselfrequenz der Protonen ein weiterer Freiheitsgrad der H-Brücken vorliegt. Aus den Neutronenstreuversuchen am H_2O (*89*) wurde abgeschätzt, daß im flüssigen H_2O die einzelnen Molekeln etwa $4 \cdot 10^{-12}$ bis 10^{-13} sec in den momentanen Ordnungszuständen verharren. Diese Zeiten sind ähnlich den Lebensdauern für H-Brücken, wie sie etwa für $NH_3 \ldots H_2O$ mit 10^{-12} sec aus der Kernresonanz gefolgert wurden (*248*). SAMOILOW (*1*, *249*) schätzt die mittlere Aufenthaltszeit τ eines H_2O-Moleküls in einer Gleichgewichtslage aus der Formel ab:

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}. \qquad (21)$$

[1] Auch die Viscosität η von Ionenlösungen, die η mit steigender Konzentration erniedrigen, wie KBr, CsCl oder KJ, steigt ab 2—3 Mol/l wieder an (*246*).

[2] SATOH (*247a*) weist auf den Sprung in der Relaxationszeit für NaCl-Lösungen im Bereich von 2 Mol/l hin. Er deutet dies als ein vollständiges Zusammenfließen der Sekundärhydratation.

Hierbei ist τ_0 die Schwingungsdauer um die Gleichgewichtslagen und E die Potentialschwelle für einen Platzwechsel. τ_0 wird aus der Ultrarot-Gitterschwingung bei 150 cm^{-1} zu $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ sec abgeschätzt. Hieraus errechnet SAMOILOW die Aufenthaltsdauer eines Moleküls auf den „Gitterplätzen" der Flüssigkeit zu: $\tau = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ sec. E wurde aus den Selbstdiffusionsexperimenten in H_2O nach WANG (*250*), ROBINSON u. EDELMANN (*251*) zu 4,6 kcal/Mol angenommen[1].

Die genannten Größenordnungen für die Lebensdauern machen verständlich, daß an Hand der Ultrarotspektren kaum Anhaltspunkte für derartige Platzwechselvorgänge gewonnen werden. Für Säuren und Laugen geben allerdings auch die Spektren Hinweise auf diese Vorgänge (Abb. 90) (*110, 142*). Auffallend ist eine starke Verbreiterung der Banden unter gleichzeitigem Absinken der Maxima. Ein Vergleich mit den Eisspektren zeigt, daß diese Verbreiterung sich nicht durch eine einfache Erhöhung der H-Brückenzahl darstellen läßt. Aus diesem Grunde können wir uns auch nicht an die Bestimmung der Hydratmolekelzahl aus den Säurespektren anschließen, wie es etwa SUHRMANN u. BREYER (*236*), MEERLÄNDER (*160*) oder ACKERMANN (*142*) versucht haben. Auch AZZAM kritisiert diese Vorschläge (*252, 253*). Das Spektrum der Perchlorsäure (Abb. 91a) zeigt deutlich, daß Änderungen in den Assoziationsvorgängen wohl zu unterscheiden sind von der Bandenverbreiterung. Bei $HClO_4$ tritt die Verschärfung der Maxima ein, analog zur Erhöhung der Strukturtemperatur beim $NaClO_4$ (vgl. Abb. 83). Zusätzlich wird eine wenn auch schwächere Verbreiterung wie bei HCl-Lösungen beobachtet. Ebenso bringt eine Temperaturerhöhung der konzentrierten Säurelösungen zwar eine kurzwellige Verschiebung der Maxima analog dem reinen H_2O oder den Salzlösungen, aber nur geringe Verkleinerungen der starken Bandenverbreiterung. Dies wurde an HCl, $HClO_4$ und H_2SO_4 nachgewiesen. Ein Versuch, die Bandenverbreiterung geänderten Assoziationsverhältnissen zuzuschreiben, reicht also zur Beschreibung der Experimente nicht aus. Auch der ältere Versuch (*149, 254*), dieses Kontinuum einer Eigenabsorption des H_3O^+-Ions zuzuschreiben, ist aufgegeben worden (*266*), da auch Laugelösungen diese Bandenverbreiterung zeigen, wie MEERLÄNDER (*160*), UKENS (*165*), ACKERMANN (*142*) und auch eigene Untersuchungen zeigen konnten (vgl. Abb. 53). Außerdem beobachteten SUHRMANN und BREYER bei Zusatz von $MgSO_4$ oder von 3,8 m K_2HPO_4 ebenfalls beginnende Verbreiterungen im Wellenlängenbereich von 1,5 bis 2,2 μ,

[1] Im Temperaturbereich von 1 bis 55° C ist nach den Selbstdiffusionsversuchen die Aktivierungsenergie temperaturunabhängig. Hierin sieht SAMOILOW einen weiteren Beweis für die Unhaltbarkeit der Oligomerenhypothesen, die in dem Temperaturbereich ja merklich verschiedene Diffusionsindividuen fordern müßten. Nach WANG ist auch $D \cdot \eta/T$ konstant. Er schließt hieraus auf die Volumenkonstanz der diffundierenden Teilchen.

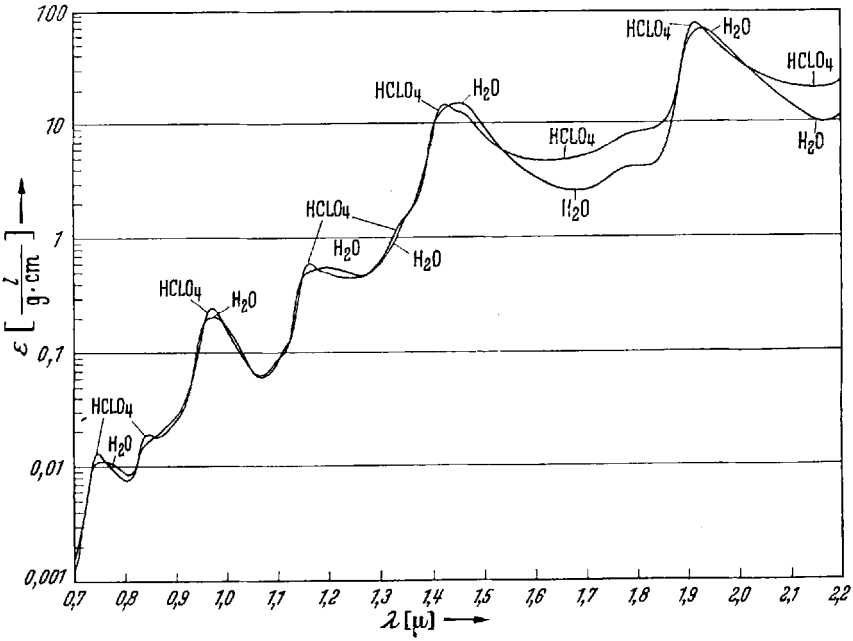


Abb. 91 a. Ultrarotspektren 3 n $HClO_4$ 20° C, H_2O 20°

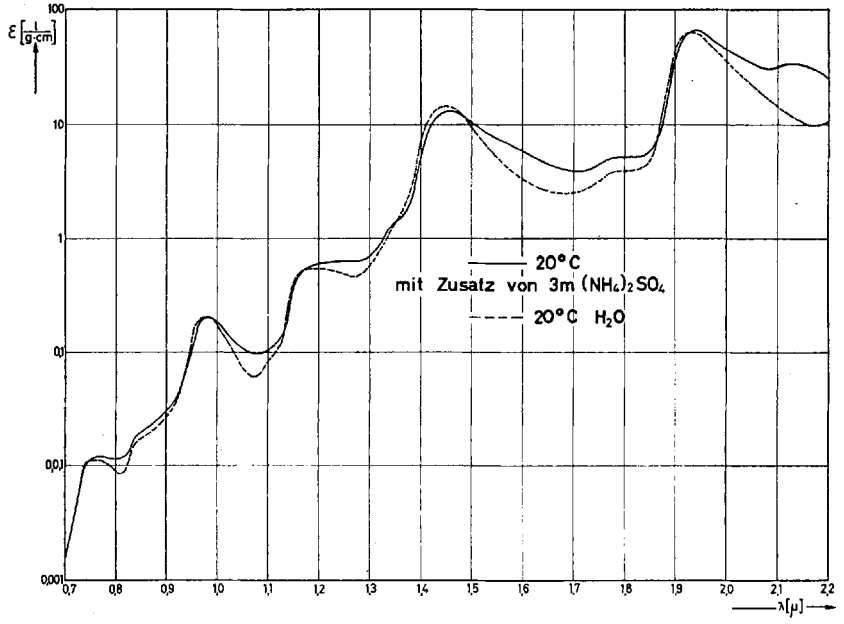


Abb. 91 b. Ultrarot-Spektren von 3 m $(NH_4)_2SO_4$ bei 20° C

was wir bei 3 m $(NH_4)_2SO_4$ bestätigen konnten (Abb. 91b)[1]. Es steht daher zur Diskussion, diese Bandenverbreiterung in einem Platzwechselvorgang der Protonen zu suchen [vgl. *266a, 4, 254, 255, 256, 257*)].

Bei Gasspektren ist die Lebensdauer τ von angeregten Zuständen einfach aus der Halbwertsbreite der Bande $\Delta\nu_{1/2}$ nach der Heisenbergschen Unschärferelation gegeben:

$$\Delta E \cdot \tau = h \tag{22}$$

$$h(\nu_1 - \nu_2)\,\tau = h$$

$$\tau = \frac{1}{\nu_1 - \nu_2}. \tag{23}$$

Diese einfache Abschätzung wird bei Schwingungsbanden wegen der Verbreiterung durch die Rotationsbewegung und außerdem im vorliegenden Fall durch die Lösungsmitteleinflüsse im allgemeinen nicht angewandt.

Rechnet man trotzdem in ganz roher Abschätzung aus der Bandenbreite der H_2O-Spektren eine Lebensdauer τ aus, so erhält man Werte in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-14}$ sec. Dieser Wert würde natürlich nur ein Mittelwert über die H_3O^+-Ionen und H_2O-Molekeln sein.

Würde man die starke Verkürzung der Lebensdauer allein den H_3O^+-Ionen zuschreiben und auf ihre Konzentration umrechnen, würde man in die Größenordnung der Schwingungsfrequenz von 10^{-15} sec kommen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das überschüssige Proton des H_3O^+ innerhalb einer Schwingung abgegeben wird.

Dieser außerordentlich schnelle Vorgang würde im Einklang stehen zu den in letzter Zeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten schneller Reaktionen. BERNAL und FOWLER (*4*) schätzen die Zeit für einen Protonensprung auf $6{,}5 \cdot 10^{-13}$ sec. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion:

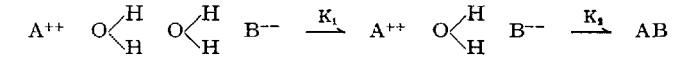
$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

wird $1{,}4 \cdot 10^{11}$ Liter/mol · sec angegeben (*258, 259, 260, 261, 262, 266*). Hierbei wird ein Abstand von 5—8 Å angenommen. Umgerechnet auf 10 n-Lösungen wären dies $7 \cdot 10^{-13}$ sec. Dies muß aber kein Widerspruch zu den oben angegebenen $5 \cdot 10^{-14}$ sec sein, da schon WICKE, EIGEN u. ACKERMANN (*254*) darauf hinwiesen, daß das Proton des H_3O^+ in der ersten Hydrathülle aus drei H_2O-Molekeln „praktisch als frei beweglich anzusehen" ist. In den hochkonzentrierten 10 n-Lösungen ist aber höchstens noch diese eine Hydrathülle vorhanden. Aus den Spektren wird zudem die Lebensdauer von Grund- und Anregungszustand gemessen.

Bekannt ist ja auch der schnelle Austausch von Protonen im System H_2O—D_2O (*263, 264*). Aus den in den letzten Jahren stark entwickelten Methoden der schnellen Reaktionen sind in Kürze sicher weitere Auf-

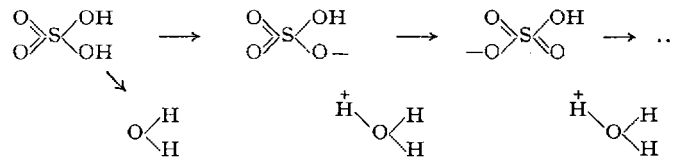
[1] In diesem Fall ist auch die Absorption der N^+H_4-Gruppe zu diskutieren.

schlüsse über die Ionenlösungen und auch über das H_2O zu erwarten. Nachdem diese Arbeitstechnik beinahe heute schon ein eigenes Gebiet geworden ist, würde es den Rahmen dieser Arbeit sprengen, wenn auf die schon heute vorliegenden hochinteressanten Arbeiten *näher* eingegangen wird. Als Beispiel möchten wir nur erwähnen, daß EIGEN (*262*) für das Durchdringen der Hydratschicht:



eine hohe aber recht unspezifische Geschwindigkeitskonstante K_1 angibt, während K_2 sehr stark von der Art des Ions A^{++} abhängt [vgl. auch (*265, 266*)]. Auch hier tritt also eine hohe Spezifität der Ionen auf. — Nach den Eigenschen Untersuchungen [vgl. z. B. (*266*)] für die Dissoziation von Säuren treten hohe Geschwindigkeitskonstanten nur auf, wenn ein H-Brücken-Mechanismus möglich ist.

Der schnelle Protonenaustausch kann auch erklären helfen, daß mesomere Zustände die Acidität organischer Verbindungen erhöhen. Bei Alkoholen würde eine Dissoziation durch Protonensprung zu einem benachbarten H_2O-Molekül einer schnellen Rückreaktion unterliegen, da ja geladene Strukturen einer erhöhten Protonenplatzwechselfrequenz entsprechen. Sofern nun aber bei einer Carbonsäure die negative Ladung am O-Atom nach einem erfolgten Protonensprung zur C=O-Gruppe abwandern kann, wäre so ein Mechanismus denkbar, nachdem in diesem Fall die Rückreaktion mehr Zeit erfordert, d. h. die Verbindung ist partiell dissoziiert. Entsprechend ist bei Oxy-Säuren die Säurestärke um so höher (*267*), je mehr Doppelbindungen die Anionenladung verteilen können. Vgl. das folgende Modellschema für die Dissoziation der H_2SO_4:



Nach dieser Diskussion erscheint es einleuchtend, daß die Dissoziationskonstanten der Säuren auf Änderungen der H-Brücken ansprechen. Entsprechend tritt auch ein Salzeffekt auf die Dissoziation auf (*268*). Zum Beispiel geben v. HALBAN, KORTÜM u. SEILER (*269, 267*) eine Änderung der Dissoziation von 2,4-Dinitrophenol durch Salze an in der Reihenfolge: $BaCl_2$, NaCl, $KClO_4$ und $NaClO_4$. Bekannt sind ja auch die Salzfehler der Indikatorsäuren (*270*) oder etwa die medienabhängige Dissoziation der Aminobenzoesäure (*271*). Kürzlich konnte auch gezeigt werden, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Säure-

stärke durch eine Hydratation über H_3O^+ hinausgehend verstanden werden kann (*272*). EIGEN diskutiert in seinen Arbeiten einen $H_9O_4^+$-Komplex, dessen besondere Stabilität BECKEY (*273*) massenspektroskopisch nachweisen konnte.

SAMOILOW (*1, 274*) diskutiert die Salzeffekte in wäßrigen Lösungen vollkommen über die Änderung der Platzwechselfrequenz der H_2O-Molekeln. Ionen mit positiver Hydratation sollen die Aufenthaltszeit τ einer H_2O-Molekel in einer Gleichgewichtslage erhöhen. Ionen mit negativer Hydratation erniedrigen τ. Die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Viscosität erscheint SAMOILOW eine wichtige Stütze seiner Anschauung. Wenn τ_i die mittlere Aufenthaltszeit eines H_2O-Moleküls auf seinem Platz in Nähe eines Ions ist, so ist

$$\frac{\tau_i}{\tau} \approx e^{\frac{\Delta h - \Delta w}{kT}}. \tag{24}$$

Hierbei bedeuten Δw die Aktivierungsenergie, die für Platzwechsel im reinen Wasser notwendig ist, während Δh die entsprechende Energieänderung eines H_2O-Moleküls in Ionennähe darstellt. Δw und Δh hängen von der Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergien $w(r)$ und $h(r)$ ab. Nachdem die Ionenwirkungen mit der Entfernung langsamer abklingen als sonstige zwischenmolekulare Kräfte, ist es denkbar, daß bei kleinen Abstandsänderungen beim Platzwechsel $\Delta w > \Delta h$; hierin sieht SAMOILOW den Fall der sogenannten negativen Hydratation. Nachdem das Abklingen der Ionenwirkung $h(r)$ vom Ionenradius selbst abhängt, würde dies im Einklang stehen mit der Erfahrung, daß negative Hydratation vorzugsweise bei großen Ionen auftritt. Eine Erhöhung der Platzwechselfrequenz käme einer Erhöhung der Translationsbewegung und damit einem Zerreißen von H-Brücken gleich und umgekehrt (*275*). Die Parallele zu dem Bild der Strukturtemperaturen wäre so zu verstehen: eine Erniedrigung der Strukturtemperatur bedeutet eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und umgekehrt. Die Änderungen der Trübungstemperaturen durch Salze bei unseren kolloidchemischen Modellen zeigte deutlich die Grenzen einer allzu wörtlichen Aufnahme der Bezeichnung Strukturtemperatur[1]. Salze mit erhöhter Strukturtemperatur erhöhen ja die Trübungstemperatur. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie zum Platzwechsel der H_2O-Molekeln führt zu einer Erhöhung der Wechselwirkungsenergie zu gelösten Substanzen. Zur Aufhebung dieser erhöhten Wechselwirkungsenergie ist dann ein höheres kT notwendig. Aus der Ionenbeweglichkeit berechnet SAMOILOW (*1*) die Änderung des Potentialwalls ΔE für den Platzwechsel der H_2O-Molekeln unter dem Einfluß der Ionen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel

[1] Vgl. W. LUCK: Ber. Bunsenges. (im Druck).

der Ionen ungefähr gleich ist der Aktivierungsenergie der H_2O-Molekeln. Dieser Ansatz wird damit begründet, daß der Ionenplatzwechsel ja nur über Platzwechsel von H_2O-Molekeln zustandekommt. Unter dieser Näherung erhält man aus den Rechnungen von SAMOILOW folgende Werte für ΔE bei 21,5° C.

Tabelle 15. *Aktivierungsenergien ΔE in cal/Mol für H_2O-Molekeln bei 21° C nach* SAMOILOW (*1*)

Methode	Li^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	J^-	Cs^+
Ionenbeweglichkeit . .	730	225	225	65	−370	−390	−405	−440	−450
Diffusion . .	730	2600	450	250	−250	−270	−290	−320	−330

In der unteren Zeile sind Werte aufgenommen worden, die SAMOILOW (*1*) aus der Selbstdiffusion in H_2O^{18}/HDO^{16}-Systemen nach den Experimenten von WANG, ROBINSON u. EDELMANN (*251*) errechnet hat. Wenn auch die beiden Methoden quantitative Unterschiede ergeben, so findet er in beiden Fällen sowohl positive als auch negative Werte, deren Vorzeichen in beiden Methoden gleich sind. Die Selbstdiffusionsversuche bringen eindeutig eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten durch Salze mit negativer Hydratation wie z. B. KJ, während umgekehrt NaCl den Diffusionskoeffizienten erniedrigt. Diese Versuche sind eine gute Stütze für die Vorstellung, die wir für die negative Hydratation entwickelt haben.

Aus den Diffusionskoeffizienten D kann übrigens auch die Relaxationszeit τ für die Platzwechselvorgänge abgeschätzt werden nach der Formel (*276*):

$$\tau = \frac{S^2}{6 \cdot D}, \tag{25}$$

wobei S die Entfernung des Platzwechsels ist. Mit $S = 2{,}7$ Å und D $(1{,}1°\text{ C}) = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec erhält man $\tau \approx 10^{-11}$ sec.

Im Eis wird übrigens die Aktivierungsenergie der Diffusion mit einem etwa doppelt so hohen Wert angegeben (*276*), als ihn SAMOILOW für flüssiges Wasser berechnet hat. HAAS (*276*) versucht aus der Übereinstimmung der Relaxationszeit dieser Diffusion mit der dielektrischen Relaxationszeit einen Diffusionsmechanismus im Eis aufzustellen. Er diskutiert hierbei den Platzwechsel von Molekeln auf Zwischengitterplätzen, die an Gitterfehlstellen sitzen. Den Anteil an derartigen Molekeln schätzt er hierbei auf etwa 10^{-9} ab. Mit der halben Aktivierungsenergie in der Flüssigkeit würde mit diesen Formeln von HAAS der Anteil von derartigen „freien" Molekeln auf Zwischengitterplätzen etwa 10^{-4} betragen und würde im Widerspruch stehen zu den Vorschlägen von BRUIJS und CHOPIN, aber mit unseren eigenen Auswertungen vereinbar sein.

Die Beweglichkeit des Protons ist nach den Untersuchungen von EIGEN (*266*) und seinen Mitarbeitern im Eis etwa eine Zehnerpotenz größer als in flüssigem H_2O[1]. Zur Deutung dieses Befundes könnte man vorschlagen, daß die Protonenleitung im Eis längs ausgebildeter H-Brükken erfolgt, während im flüssigen Zustand der zeitbestimmende Schritt die Ausbildung neuer H-Brücken ist (*277*). Wobei nach unseren Vorstellungen der langsamste Schritt der Übergang von einer Cluster-Oberfläche zur nächsten wäre.

WATARI (*278*) hat aus der geänderten Fluidität die Erhöhung der Platzwechselfrequenz durch Ionen berechnet. Er erhält bei J^- einen Steigerungsfaktor von etwa 170, für die übrigen Ionen entsprechend der Ionenreihe kleinere Werte. Auf Grund seiner theoretischen Überlegungen fordert er die Hauptwirkungen in der primären Hydratschicht. Von dort aus tritt dann eine weitere Wirkung auf die sekundäre Hydratschicht ein. Seine ausführliche Theorie führt allerdings für die Zahl an geänderten H-Brücken hypothetische Werte ein und kann daher für unsere Hauptprobleme nicht weiterführen, sondern bringt nur eine Bestätigung der normalen Ionenreihe.

Die Platzwechselfrequenz ist nach Austauschversuchen TAUBES (*278a*) offenbar besonders durch Kationen beeinflußbar. TAUBE studierte die Austauschreaktion:

$$H_2O^{16}_{\text{Hydrat}} + H_2O^{18}_{\text{Lösungsmittel}} \rightleftarrows H_2O^{18}_{\text{Hydrat}} + H_2O^{16}_{\text{Lösungsmittel}}.$$

Hierbei ist der Austausch begünstigt in der Reihenfolge:

$$Al^{+++} > Mg^{++} > H^+ > Li^+ > Ag^+ > Na^+ > Cs^+.$$

Die Anionen beeinflussen den Austausch nach TAUBE nicht. So zeigten z.B. NaJ, $NaClO_4$ und NaCl oder $MgCl_2$ und $Mg(ClO_4)_2$ gleiche Ergebnisse. Nach diesen Befunden sind also Kationen nicht nur stärker hydratisiert in der primären Hydratationsschicht, sondern sie begünstigen den Platzwechsel der Protonen.

Direkte Relaxationszeitmessungen können durch DK-Messungen im Wellenlängenbereich von 1—10 cm ausgeführt werden. Für reines H_2O bei 25° erhielten HAGGIS, HASTED u. BUCHANAN (*95*) einen Wert:

$$\tau_0(25^\circ\,\text{C}) = \frac{1{,}56}{2 \cdot \pi \cdot 3 \cdot 10^{10}}.$$

Für die Temperaturabhängigkeit von τ wurden folgende Werte erhalten (*279, 280*):

Tabelle 16. *Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit von H_2O nach DK-Messungen*

t [°C]	−0,1° (Eis)	−10°	0°	10°	20°	30°	40°
$\tau \cdot 10^{12}$ [sec]	$2{,}2 \cdot 10^7$	27,5*	18,7	13,6	10,1	7,5	4,7

* Extrapoliert aus Messungen bei −8° C.

[1] Die Lebensdauer eines „individuellen" H_3O^+-Ions ist im Eis $(0{,}8-1) \cdot 10^{-13}$ sec im H_2O $3 \cdot 10^{-12}$ sec (*266*).

Mit Hilfe der Debye-Beziehung:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

würde nach der Tabelle für 20° C $a = 1{,}46$ Å folgen. Dies liegt in der Größenordnung des zu erwartenden Wertes $a = 1{,}35$ Å.

Durch Ionenzusätze der Konzentration c wurde eine Erniedrigung von τ nach der Beziehung:

$$\tau = \tau_0 + \frac{c}{2 \cdot \pi \cdot 3 \cdot 10^{10}} \cdot \delta\lambda \tag{26}$$

gefunden. Verschiedene $\delta\lambda$-Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 17. *Änderungen der H_2O-Relaxationszeit bei 25° C durch Zusätze (95)*

	$\delta\lambda \times 100$ (±4)	$\delta\varepsilon$		$\delta\lambda \times 100$ (±4)	$\delta\varepsilon$
Dioxan	+20		NaJ	−25	−15,5
n-Propylalkohol	+35	− 5,9	LiCl	−10	
iso-Propylalkohol	+30	− 7,3	KCl	−20	−13,3
t-Butylalkohol	+40	− 6,7	NH_4Cl	−15	−12,2
Diäthylketon	+30		RbCl	−20	−13
Phenol	+20		KF	−10	−11,2
Anilin	+15		Na-Propionat	+15	−13,4
Propionsäure	+20	− 6,7	Na-Butyrat	+10	≈ −16
Äthylamin	+20		Äthylamin-HCl	+15	−11,2
n-Propylamin	+20		n-Propylamin-HCl	+15	−13,7
Glutarsäure	+15	− 9,8	Diäthylamin-HCl	+15	
Äthylendiamin	+30	− 7,2	Triäthylamin-HCl	+20	
α-Alanin	0	−11,7	Tetraäthylammonium-Cl	+30	
β-Alanin	0	−11,2	Tetramethylammonium-Br	+ 5	
NaF	− 5	− 9,4	Tetramethylammonium-I	+10	
NaCl	−20	−15,2	Guanidin-Cl	−10	
NaBr	−20	−14,9			

Die benutzten Ionen erniedrigen die Relaxationszeit, sie erhöhen also die Beweglichkeit der H_2O-Molekeln. Die benutzten Ionen geben die immer wieder in der vorliegenden Arbeit erwähnte Ionenreihe wieder. Leider sind keine Beispiele wie SO_4^{--} oder PO_4^{---} genannt für stark strukturtemperaturerniedrigende Anionen. Dafür zeigen organische Zusätze bis auf Guanidin eine Erniedrigung der Beweglichkeit der H_2O-Molekeln, die wohl durch starke H-Brücken zu diesen organischen Systemen bedingt ist. Dies stimmt überein mit den oben diskutierten hohen HZ hydrophiler organischer Molekeln.

Als Aktivierungsenergie für die Relaxationszeit geben aus DK-Messungen COLLIE, HASTED u. RITSON (*81*) 5 kcal/Mol an, ebenso SAXTON (*279, 279a*). HAGGIS, HASTED u. BUCHANAN (*95, 281*) lesen aus den Experimenten 3 kcal/Mol ab. Sie sehen in diesem Wert die Aktivierungs-

energie, die zum Aufbrechen und Wiederschließen einer H-Brücke notwendig ist, so daß diese Abweichung von der H-Brückenenergie ihnen nicht überraschend erscheint. Grund dieser Diskrepanz ist, ob $f(T)$ in der Gleichung:

$$\frac{1}{\tau} \approx f(T)\, e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

berücksichtigt wird oder nicht.

Kürzlich hat HERTZ aus Kernresonanzdaten die Spin-Gitter-Relaxationszeit für verschiedene Lösungen ermittelt (*282*). Er findet hierbei sowohl Erhöhungen, als auch Erniedrigungen von τ je nach Ionenart. Allerdings treten hierbei Abweichungen von der normalen Ionenreihe auf. WICKE (*282*) vermutete, daß bei der Kernresonanz eine komplizierte Mittelwertbildung erfolgt etwa über Vorgänge H_2O-H_2O und Ion $-H_2O$ etc. Es wäre auch denkbar, daß in der primären Hydratationsschicht oder auch nur in den dem Ion direkt benachbarten H-Brücken mehr Effekte auftreten können als in der sekundären Hydratschicht. Widersprüche zwischen strukturbrechenden und strukturaufbauenden Einflüssen der Ionen nach verschiedenen Methoden können nach unserer Meinung gemildert werden, wenn man die „Intensität" der H-Brücke von der Platzwechselfrequenz trennt. Der erste Faktor ist durch die Tiefe der Potentialkurve gegeben — die wiederum von der sterischen Winkelabhängigkeit abhängen kann —, der zweite Faktor kann durch die Form der Potentialkurve und von dem Abstand zweier Potentialminima beeinflußt werden. Die Trennung der beiden Faktoren wird durch die UR-Spektren nahegelegt. Sie wird gestützt durch die Trennung der Deuteronenlage im Eis nach Neutronenbeugungsbefunden in $2 \cdot \frac{1}{2} D$ (Abb. 9). Dies tritt nach den bisherigen Experimenten nicht bei Säuren im Kristallzustand auf, obwohl hier in Lösungen sicher ein erhöhter Platzwechsel vorhanden ist und außerdem die Stärke der H-Brücken in Säuren sicher nicht kleiner ist als im H_2O.

Die Schwierigkeit in der Deutung komplizierterer Erscheinungen ist gerade an den DK-Messungen zu demonstrieren. DEBYE hat aus der Abnahme der DK durch Ionen auf eine erhöhte Ausrichtung der H_2O-Dipole geschlossen. HAGGIS, HASTED und BUCHANAN haben aus der Abnahme der DK mit der Temperatur auf einen Abbau an H-Brücken geschlossen. Nach den Experimenten dieser Autoren geht der Einfluß der Zusätze auf die statische DK und auf τ keineswegs parallel. Alle Zusätze erniedrigen die DK, während $\delta\tau \gtrless 0$ ist (vgl. Tabelle 17). Es besteht zwar eine gewisse Parallelität zwischen $\delta\tau$ und $\delta\varepsilon$. Na-Butyrat fällt allerdings aus dieser Korrelation heraus, was vermutlich auf die verschiedenen Einflüsse der Na^+- und der $Butyrat^-$-Ionen zurückzuführen ist.

Die Tatsache, daß die DK sowohl durch Ausrichtung der H_2O-Dipole bis zur Sättigung als durch Verkleinerung der effektiven Dipole durch Verkleinerung der Cluster-Größe mit steigender Temperatur abnehmen kann, zeigt deutlich die Schwierigkeiten in der Deutung experimenteller Ergebnisse, sofern hierzu theoretische Annahmen notwendig sind, die verschiedene Parameter berücksichtigen müssen[1].

Wir hoffen, daß die neuen spektroskopischen Bestimmungen des Anteils freier OH-Gruppen von derartigen Hypothesen freier sind und unsere Kenntnisse der H_2O-Struktur uns daher weiterbringen werden.

Die lyotrope Ionenreihe

HOFMEISTER (*285*) hatte für die Flockungswirksamkeit anorganischer Ionen auf Hühnereiweiß die Reihenfolge beobachtet:

Sulfat > Chlorid > Nitrat > Chlorat.

Bromid, Jodid und Rhodanid zeigten demgegenüber keine Flockung. Diese Reihe wird oft als Hofmeistersche Ionenreihe in der Kolloidchemie zitiert. In vielen Lehrbüchern wird zwar die Kolloidflockung durch

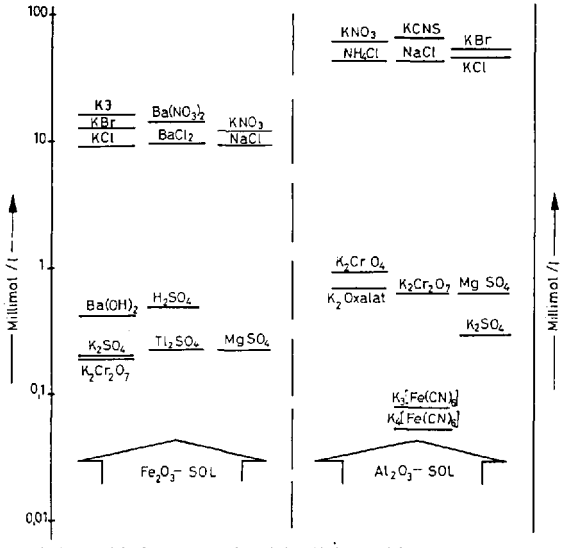


Abb. 92. Flockungswerte in Millimol/l für positiv geladene Sole

Salze einfach als im wesentlichen von der Ladung abhängig beschrieben. Es treten aber doch Feinheiten in der Salzwirkung auf, die nicht durch diese sogenannte Schulze- (*286*) Hardy- (*287*) Regel erfaßbar sind (*288, 289, 290*) (vgl. Abb. 92). Diese Feinheiten werden durch die Hofmeistersche Ionenreihe geordnet. Sie wird etwa wie folgt angegeben (*291*):

[1] So haben z.B. RITSON u. HASTED (*284*) für den Bereich der DK-Erniedrigung in Ionennähe eine viel kleinere Ausdehnung berechnet als DEBYE oder AZZAM.

Kationen:

$Th^{4+} > Al^{3+} > H^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$,

Anionen:

Zitrat > Tartrat > SO_4^{2-} > Acetat > Cl^- > NO_3^- > Br^- > J^- > CNS^-.

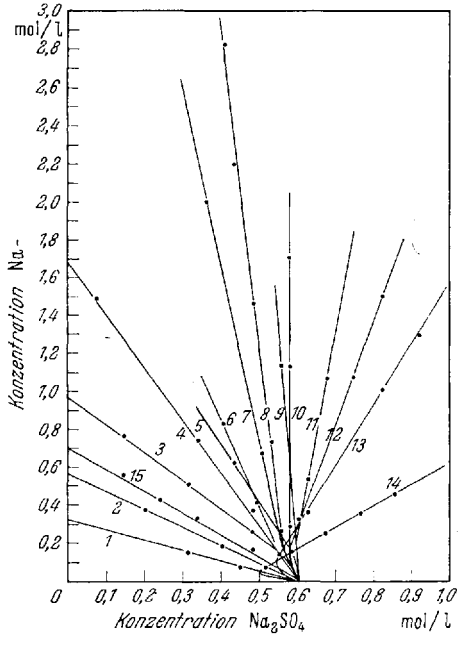


Abb. 93. Flockung von Agarsolen durch Salze verschiedener Konzentration (*292*)

BÜCHER und KLEIJN haben hierzu in geschickter Weise unter Ausnutzung der Additivität der Salzwirksamkeit die ursprünglich von HOFMEISTER erfaßte Reihe ausgedehnt (*292*). Hierzu wird bestimmt, wieviel Na_2SO_4 dem System bei einer bestimmten Konzentration eines zu bestimmenden Salzes zugegeben werden muß, um z.B. Agarsole zu fällen. Hierbei erhält man etwa gradlinige Flockungskurven (Abb. 93). Im Falle der Abb. 93 wird die Fällungskonzentration von Na_2SO_4 durch die Salze:

$NaClO_3$, NaBr, NaJ, $Na_2Cr_2O_7$

erhöht, d. h. die genannten Salze wirken einsalzend, während die übrigen Salze die Flockungssulfatkonzentration herabsetzen, d. h. sie haben selbst einen aussalzenden Einfluß. Die Ionenreihe ist ziemlich unabhängig von dem benutzten Kolloid, BÜCHNER u. POSTMA (*293*) fanden sie z.B. in Gelatine-Sole wieder. BÜCHNER und KLEIJN haben jedoch schon bemerkt, daß die Grenze zwischen aussalzenden und einsalzenden Ionen vom kolloiden System abhängt. Die gleiche Beobachtung konnten wir — wie oben erwähnt — bestätigen. Interessant ist hierbei noch, daß eine Reihe von einsalzenden Ionen, wie z.B. NaJ, bei Agarsolen nach Abb. 93 bei kleinen Konzentrationen aussalzend wirken und erst bei höheren Konzentrationen eine einsalzende Wirkung zeigen. Für Gelatine hat sogar CNS bei kleinen Konzentrationen den stärksten Aussalzeffekt, der später dann aber für höhere Konzentrationen sich in einen Einsalzeffekt umkehrt (*293*)[1]. Bei der Messung der Trübungstemperatur T_k

[1] Sofern die Wirkung der großen Ionen als „Gitterstörung" der Cluster zu deuten ist, entspräche der Bereich kleiner Konzentrationen der Kristallographischen Erfahrung, daß in ein Kristallgitter kleine Mengen von Fremdbausteinen mit größeren Radien aufgenommen werden können.

von neunfach äthoxylierten p-iso-Octylphenol konnten wir bei $Na_2Cr_2O_7$, NaJ und NaSCN nur Erhöhungen von T_k beobachten; nur bei Zusatz von niedrigen HCl-Konzentrationen trat eine Erniedrigung ein, die dann bei hohen Konzentrationen in eine Erhöhung übergeht.

BRUINS (*294*) hat für den geradlinigen Teil der Salzwirksamkeit durch den Vergleich der Ergebnisse an Agar und Gelatine aus dem Anstieg der Geraden sogenannte lyotrope Zahlen für jedes Ion ermittelt, die nun unabhängig sind von dem benutzten Meßsystem.

Tabelle 18. *Lyotrope Zahlen N für verschiedene Na-Salze aus der Flockung hydrophiler Kolloide (294, 295, 296)*

CNS^-	J^-	ClO_4^-	NO_3^-	Br^-	ClO_3^-	NO_2^-	BrO_3^-	$H_2PO_4^-$	JO_3^-	F^-	$Fe(CN)_6^{----}$
13,25	12,5	11,8	11,6	11,3	10,65	10,1	9,55	8,2	6,25	4,8	−4,5

Kationen zeigten bei den hydrophilen Kolloiden nur schwache Wirkungen. Größere Unterschiede zwischen den Kationen treten aber bei der Flockung von hydrophoben Kolloiden auf (*297*). So konnten BÜCHNER, VOET u. BRUINS (*298*) auch lyotrope Zahlen für Kationen an Hand der Fällung von Goldsolen ermitteln.

Auffallend ist zunächst, daß etwa gleiche Zahlenwerte bei der Flockung verschiedener Kolloide erhalten werden. Ähnlich wie bei den Löslichkeitsuntersuchungen ROTHMUNDs sprechen diese Beobachtungen also für eine Änderung in der Struktur des H_2O. Noch interessanter ist dann die Beobachtung, daß die verschiedensten Effekte lineare Beziehungen zu diesen lyotropen Zahlen N bzw. Z geben. Es sind dies z.B.: Gelatinequellung, Verseifungsgeschwindigkeiten von Estern, Inversionsgeschwindigkeit von Zuckern, die Viscosität von Elektrolytlösungen, Erstarrungstemperaturen von Gelatinegelen oder auch das elektrokinetische Potential von Tonsuspensionen oder von Paraffinsolen (*298, 295, 296, 299*). Andere kompliziertere Effekte, wie z.B. die Viscosität von Dextrinlösungen oder Adsorption von Natriumsalzen geben auch noch funktionale Zusammenhänge mit derartigen lyotropen Zahlen, aber keine linearen Abhängigkeiten mehr (*296*).

Tabelle 19. *Lyotrope Zahlen Z für Kationen aus der Flockung hydrophober Kolloide (295, 296, 298)*

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
115	100	75	69,5	60

In einer neueren Arbeit haben MEYERSTEIN u. TREININ (*300*) die Frequenzverschiebung der J^--Absorption im Ultravioletten in verschiedenen Salzlösungen vermessen und auch hierbei eine Parallele zu dieser lyotropen Ionenreihe feststellen können.

Die Extinktion von 2,4-Dinitrophenolat wird in der Reihenfolge $ClO_4^- > Cl^- > SO_4^- > F^-$ beeinflußt (*301*) entsprechend der Änderung der Dissoziationskonstanten durch diese Ionen (*269*).

In hoch verdünnten Lösungen im Bereich der Gültigkeit der Debye-Hückel-Theorie wird im allgemeinen eine Unabhängigkeit der Lichtabsorption absorbierender Ionen von zugesetzten Fremdionen beobachtet (*302—305*). Diese Erscheinung der „optischen Konstanz" erscheint mit der Vorstellung großer Hydrathüllen verständlich. FRANK u. EVANS (*306*) haben dies so ausgedrückt, daß um jedes Ion ein „Eisberg" von Hydratmolekeln liegt, der die Ionen an einer Annäherung hindert. Die optische Konstanz weist darauf hin, daß die „Eisberge" eine nicht unbeträchtliche Ausdehnung haben.

DUNCAN und KEPERT haben aus der Unabhängigkeit der Spektren von $NiSO_4$ Lösungen von der Sulfatkonzentration bis in Bereiche, in denen die Dissoziation zurückgeht, geschlossen, daß es schon vorher Ionenassoziationen über größere Entfernungen gibt (*307, 308*).

Einen direkten Hinweis auf die gitterartig geordneten Hydrate geben Absorptionsspektren seltener Erden. Die Europium-Linien spalten z.B. in Kristallgittern auf Grund der elektrischen Feldstärke auf. Derartige Aufspaltungen treten nun auch in wäßrigen Lösungen dieser Ionen auf (*309*). Die Art der Aufspaltung wird durch verschiedene Anionen schon in Konzentrationsbereichen von 0,01 m und kleiner variiert. Hieraus kann auf Struktureinflüsse des H_2O über größere Entfernungen geschlossen werden. Es wird offenbar, daß etwa Cl^--Ionen sich den Eu^{+++}-Ionen nicht so stark nähern als No_3^--Ionen (*309*), daß also letztere eine kleinere oder ungeordnetere Hydrathülle besitzen. EWALD (*310*) deutete Aufspaltungen der Elektronenübergangsspektren von festen Hydraten des Nd um einige 100 cm^{-1} als Kombination von Elektronensprüngen mit Gitterschwingungen. Zur Deutung der Ionenabsorption vgl. (*311*).

Salzeffekte auf das Spektrum im kurzwelligen UV auf das System CCl_4-H_2O haben SHUI-LIN LIN und TZU-CHING HUANG untersucht (*312*). Die unterschiedliche Wirkung verschiedener Kationen auf das Absorptionsspektrum von $UO_2(NO_3)_2$-Lösungen zeigten MINTS u. UGNEVSKAYA (*313*). Änderungen der Nitratabsorption durch verschiedene Anionen in Konzentrationsbereichen von 1 m hatten auch schon v. HALBAN und EISENBRAND angegeben (*314, 314a*).

Als Deutung der lyotropen Zahlen wurde auf den linearen Zusammenhang mit den Hydratationswärmen oder mit den Ionisierungspotentialen bei Kationen hingewiesen (*298, 295, 296, 315, 315a, 316*). Wobei die Hydratationswärmen wiederum in direktem Zusammenhang mit den Ionenradien stehen (*317, 316, 315, 318*). Nach GENOV sind auch die Hydratationszahlen linear von den Hydratationswärmen abhängig (*319*). KAPUSTINSKII (*320*) diskutierte einen Unterschied zwischen den Ionenradien im Kristall zu der Lösung um $+0{,}28$ Å für Kationen durch Wechselwirkung mit den infolge von H-Brücken zu den Anionen freien Elektronenpaaren der O-Atome und um $-0{,}28$ Å für Anionen. Derartige quantitative Zusammenhänge leiden darunter, daß über die Dielektrizitätskonstante in Ionennähe gewisse Annahmen eingeführt werden.

Die lyotropen Zahlen werden als wenig von der Temperatur und von der Konzentration abhängig angegeben (*295*). Die Konzentrationsaussage bezieht sich allerdings nur auf Werte $<1\ n$ (*295*) und schließt bei einigen einsalzenden Ionen ganz kleine Konzentrationen aus. Auch hieraus erklärt sich die andere Ionenreihe, die BUIJS und CHOPPIN angegeben haben. Die Beobachtung, daß das Auftreten von Einsalz-

effekten von dem jeweiligen gelösten Stoff abhängt, gilt auch für die kolloiden Systeme (*296*). — BANCROFT u. GOULD (*321*) deuteten die Hofmeister-Reihe als selektive Adsorption am Kolloid und als Struktureffekt auf das Wasser. Unsere Strukturtemperaturen aus den Ultrarotspektren ordnen die Ionen ebenfalls nach dieser lyotropen Reihe. Eine strenge Linearität zwischen Strukturtemperaturen und den lyotropen Zahlen können wir zwar nicht angeben. Derartige Abweichungen sind einerseits schon in der Fehlergrenze der Methode, andererseits dürften doch die quantitativen Beziehungen durch das jeweilige System der gelösten bzw. kolloiden Substanzen beeinflußt werden, wie es die Vorstellung des Wechselspieles verschiedener H-Brücken plausibel macht.

Ein direkter Zusammenhang besteht zwischen den Strukturtemperaturen aus den Ultrarotspektren und der Verschiebung des Kernresonanzsignales in Elektrolytlösungen (*322*) (Abb. 94). In diesem Fall wird auch nur die Wechselwirkung Ion-H_2O erfaßt. Auch nach den Kernresonanzbefunden treten positive und negative Verschiebungen je nach Salzart auf [vgl. auch (*323, 324*)]. Aus derartigen Messungen hat HINDMANN (*325*) Hydratationszahlen berechnet und findet entsprechend Fälle mit negativer Hydratation (vgl. auch (*326*)]. Daß J^- nicht hydratisiert ist, haben aus der Kernresonanz VALIEV und KHABIBULLIN geschlossen (*327*). In einer Reihe verschiedener Nitrate zeigte AXTMANN, daß die Verschiebung der H_2O-Kernresonanzsignale von der Stärke der Hydratbildung verschiedener Kationen linear abhängt (*326*).

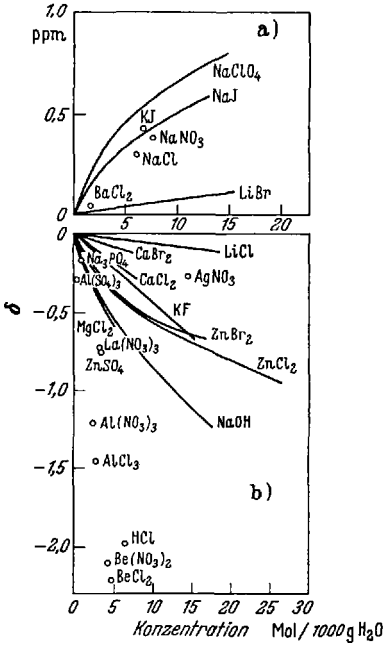


Abb. 94. Verschiebung der Kernresonanzsignale durch Salze

Aus den Kernresonanzspektren werden zwei Wirkungen der Ionen auf H_2O abgeleitet (*322, 323*): Zerstörung der Struktur über Störung der H-Brücken und eine Polarisationswirkung auf die elektronische Struktur der H_2O-Molekeln. Die Strukturstörung soll nach SHOORLEY und ALDER bei einwertigen Ionen überwiegen, während mehrwertige Ionen vorzugsweise über eine Polarisation der H_2O-Molekeln wirken, wobei die Polarisationswirkung bei Anionen und Kationen verschieden ist (*322*).

Zur Belegung der lyotropen Ionenreihe sollen im folgenden noch einige Beispiele hierfür angegeben werden: zunächst sei auf die Parallele

zu den nach elektrochemischen Methoden angegebenen primären Hydratationszahlen hingewiesen:

Tabelle 20. *Primäre Hydratationszahlen (328)*

	J^-	Br^-	Cl^-	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Nach EUCKEN	7,5	9,8	10,5	12,0	11,0	9,7	10,5	12,8	13,6	14,0
Aus der Aktivitätsänderung des Lösungsmittels . .	~2	~5	~7	—	~6	~9	~5,5	~11	—	—
Aus der Hydratationsentropie (nach ULICH) .	0,5	1,5	2	2	2	3,5	5	7,5	7,5	9
Aus dem effektiven Viscositätsvolumen . .	0,2	1,4	2,3	1,7	2,3	4,6	6,0	9,0	10,5	11,5
Aus der Ionenbeweglichkeit:										
a) nach ULICH	<0	<0	<0	<0	<0	2—4	3,5—7	5—9	7,5—10,5	10,5—13
b) neue Berechnung . .	0,2	0,6	0,9	1,75	1,5	3,1	6,0	9,9	11,8	14
Aus Messungen der Überführungszahl (REMY) .	3,7	2,2	3,0	—	4,0	8,4	12,6	4,1	10,0	13,3

Die Tabelle haben wir einer Zusammenstellung von EUCKEN (*328*) entnommen. In der ersten Reihe stehen die von ihm aus calorischen Daten abgeschätzten Werte. Besonders auffallend sind in Tabelle 20 die nach ULICH auftretenden negativen HZ. Die folgende Tabelle 21 gibt eine Zusammenstellung primärer Hydratationszahlen von BELL (*329*).

Tabelle 21. *Primäre Hydratationszahlen nach* BELL (*329*)

Ion	Methoden			
	Beweglichkeiten	Diffusion	Aktivitäten	Kompressibilitäten
Li^+ . . .	5	3	3	4
Na^+ . .	4	1	2	5
K^+ . . .	4	1	1	5
Mg^{2+} . .	12	—	5	12
Ca^{2+} . .	10	—	4	10
La^{3+} . .	13	—	8	18[1]
F^- . . .	—	—	2	4
Cl^- . . .	4	0	1	2
Br^- . .	2	1	1	1
J^- . . .	1	1	1	1

[1] Wert für Pr^{3+}.

Ein Vergleich der beiden letzten Tabellen zeigt, daß auch in den Werten der primären Hydratationszahlen gewisse Unsicherheiten bestehen. Zweifel an der Genauigkeit der an sich klassischen Methode zur Bestimmung der primären Hydratation durch Überführungsmessungen sind wegen Unklarheiten in der Rückströmung (*1*) und in der Hydratation der benutzten Nichtelektrolyte geäußert worden (*329*). BELL hält die Methode der Kompressibilitäten für eine der aussichtsreichsten. Die Kompressibilitäten können recht genau aus Schallgeschwindigkeitsmessungen ermittelt werden. Aus der Änderung der Kompressibilität durch zugesetzte Ionen kann dann auf die primäre Hydratation geschlossen werden.

Aus der letzten Tabelle ist deutlich zu erkennen, daß die primären HZ für Kationen mit zunehmender Ladung und abnehmenden Ionen-

radien zunehmen. Mit Ausnahme von F^- sind demgegenüber die Anionen weniger hydratisiert. Diese Aussagen stimmen mit den Erfahrungen der sekundären HZ gut überein. Die Angaben selbst der primären Hydratationszahlen sind in den verschiedenen Arbeiten recht unterschiedlich (*330*). Selbst bei der primären Hydratation differiert oft die Reihenfolge der Ionen. Diskrepanzen können hierbei durch unterschiedliche Konzentrationen, Temperaturen aber auch in den Berechnungsweisen gedeutet werden. Es treten daneben auch recht beträchtliche Größenschwankungen auf. Aus der Ionenbeweglichkeit (*331*) oder aus der Dialyse (*332*) werden HZ bis zu 160 angegeben. Diese Größenschwankungen können zunächst auch wiederum aus Konzentrations- und Temperaturunterschieden verstanden werden, hängen aber andererseits sehr von den benutzten Methoden ab. Die Grenze zwischen primärer und sekundärer Hydratation ist ja nicht scharf; sie hängt von der Meßmethode ab oder wird mitunter einfach verschieden definiert.

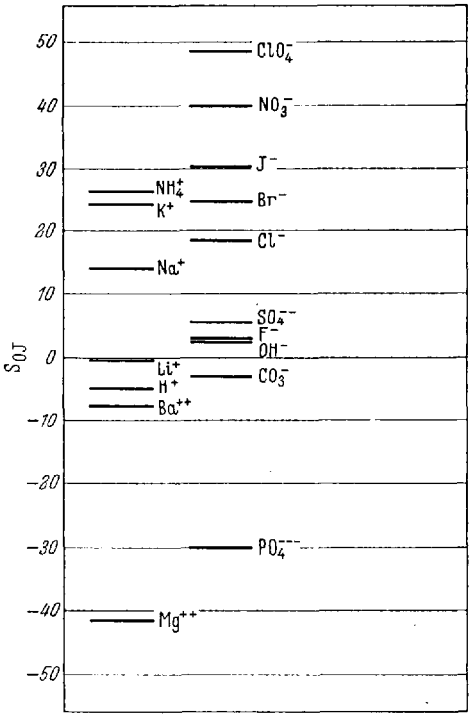


Abb. 95. Normalentropien gelöster Ionen

Einen schönen direkten Nachweis der primären Hydratation hat TAUBE durch Austauschversuche mit H_2O^{18} und H_2O^{16} gegeben (*278a*). Cr^{+++} hält demnach 6 H_2O nicht austauschfähig gebunden. Eine so starke Bindung konnte bei anderen Ionen nicht beobachtet werden. Vielleicht ist es daher günstig, diesen Fall des $Cr^{+++}(H_2O)_6$ nach der Definition AZZAMS (*203*) als permanente Solvatation von der primären Hydratation abzuheben. Für Be^{++}, Al^{+++} und Ga^{+++} ist die Lebensdauer der Hydratschicht in Lösungen 10^{-4} sec, für andere Ionen kürzer (*278a*).

Die lyotrope Ionenreihe ist ebenfalls an der Normalentropie gelöster Ionen wiederzufinden (Abb. 95). Auch aus Entropiewerten wurde schon versucht, Hydratationszahlen zu berechnen [vgl. auch (*333, 334, 335, 336*)].

Nach WOOD ist für Anionen die Lösungsentropie dem reziproken Ionenradius proportional (*337*). Die direkten Zusammenhänge zwischen

der Ionenentropie und den beobachteten Salzeffekten auf die Viscosität, auf die Löslichkeit oder die Dissoziation haben ausführlich FRANCK u. EVANS diskutiert (*306*).

Negative, partielle Molwärmen (*337*) von Ionen sind durch den hohen Energiebedarf zur Zerstörung der H_2O-Ordnungszustände zu verstehen (vgl. auch (*338*)]. Teile hiervon werden bei strukturbrechenden Ionen schon beim Lösen aufgebracht (*306*).

Die Debye-Hückel-Theorie hat bekanntlich nur positive integrale Verdünnungswärmen gefordert (*339*). Es ist ersichtlich, daß die H_2O-Strukturdiskussion diese Theorie ergänzen muß. KNO_3 oder auch $NaBO_3$ geben für kleine Konzentrationen zunächst positive partielle Molwärmen, die dann nach Durchlaufen eines Maximums mit steigender Konzentration negativ werden (*339*). Es liegt hier also eine ähnliche Vorzeichenumkehr bei einem Salz vor, wie sie BÜCHNER bei der Ermittlung der lyotropen Zahlen beobachtet hat. FRANK u. ROBINSON (*340*) haben in einer ausführlichen Zusammenstellung der Verdünnungsentropie der Ionen auf eine vollkommene Parallele zwischen den partiellen molaren Ionenentropien und den Ultrarotbefunden von SUHRMANN und BREYER hingewiesen.

Auf Zusammenhänge zwischen der lyotropen Ionenreihe und den Aktivitätskoeffizienten hatten wir schon im vorletzten Kapitel hingewiesen. Für einen quantitativen Vergleich müssen beide Effekte: Wechselwirkung der Ionen untereinander und Änderung der Wasserassoziation diskutiert werden. Im allgemeinen wird mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie das Schwergewicht auf den ersten Term gelegt. Zum Ausgleich betrachtet die vorliegende Darstellung hauptsächlich den zweiten Term. Es sind einige Ansätze gemacht worden, um beide Erscheinungen gemeinsam zu diskutieren. Wir möchten daher für diese Diskussion auf die Ansätze von GLUECKAUF (*341*), STOKES u. ROBINSON (*341a*) besonders hinweisen. Beide Vorschläge sind jedoch noch Näherungslösungen.

Die oben erwähnten anormalen Erhöhungen der Oberflächenspannung des Wassers (Abb. 66) durch Salze können so gedeutet werden, daß diese ungewöhnliche Erhöhung im gleichen Sinn wie eine Temperaturerniedrigung wirkt, d. h. auch in diesem Fall wird eine Zunahme der H-Brücken durch Ionen beobachtet. Falls man auch hier Strukturtemperaturen einführen wollte, durch die Temperaturangabe, die H_2O hat bei gleicher Oberflächenspannung wie eine entsprechende Salzlösung, kämen für 1 Mol/l Salz etwa folgende Werte heraus:

Tabelle 22. *Strukturtemperatur von Lösungen 1 m/l bei 25° C nach der Oberflächenspannung*

H_2SO_4: 21° C,	NaCl: 15° C,
$BaCl_2$: 5° C,	$Al_2(SO_4)_3$: <0° C;
0,5 m/l $HClO_4$: 45° C	

Auch die Messung der Schallgeschwindigkeit von Elektrolytlösungen gibt die Ionenreihe wieder. Es werden Änderungen der Schallgeschwindigkeit beobachtet in der Reihenfolge (*342, 343*):

$$MgSO_4 > MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl > KCl > NaBr > KBr > NaJ > KJ.$$

In einer anderen Arbeit wird im Bereich kleiner Konzentrationen die Reihenfolge beobachtet (*344*):

$$K_4[Fe(CN)_6] > Na_2CO_3 > K_3[Fe(CN)_6] > MgSO_4 > NaCl$$
$$BaCl_2 > KBr.$$

Für den Bereich größerer Konzentrationen ist interessant, daß die meisten Salze die Schallgeschwindigkeit erhöhen, dagegen NaJ und KJ eine Erniedrigung erzeugen, die dann allerdings im Bereich sehr hoher Konzentrationen in eine Erhöhung übergehen. Wir finden also auch hier die bekannte Ionenreihe wieder. Die Schallmessungen sind aber zusätzlich noch dadurch interessant, daß die Ioneneinflüsse sich hier eigentlich nicht durch Strukturtemperaturen beschreiben lassen. Die meisten Ionen wirken so wie eine Temperaturerhöhung und NaJ und KJ wie eine Temperaturerniedrigung. Für diese Experimente würden sich also die Vorzeichen der Temperaturänderungen gerade umkehren. Dies zeigt eindeutig — wie schon an Hand der Trübungstemperaturen angedeutet —, daß die schematische Angabe der Strukturtemperaturen die komplexen Vorgänge zu stark vereinfacht. Nach SURYANARAYANA (*345*) wirken Ionenladung und Hydratation auf die Kompressibilität gegenteilig.

WEISLER (*346*) hat im Anschluß an eine indische Arbeit von RAO darauf hingewiesen, daß die Größe:

$$R = \frac{M\, v^{\frac{1}{3}}}{\varrho} \tag{27}$$

die eigentlich charakteristische Größe für die Schalluntersuchungen ist. Hierbei bedeuten: M Molgewicht, v Schallgeschwindigkeit, ϱ die Dichte. Berechnet man aus den Literaturangaben die Größe $\frac{v^{\frac{1}{3}}}{\varrho}$ nach Gl. (27), so wirken die Salzeffekte im gleichen Sinn wie eine Temperaturerniedrigung. Die Vorgänge bei der Schallabsorption sind also kompliziertere, zusammengesetzte Phänomene. Interessant für unsere Untersuchung ist, daß WEISLER (*346*) aus Gl. (27) auf die Assoziation des reinen H_2O geschlossen hat. R ist bei normalen Flüssigkeiten temperaturabhängig Bei H_2O tritt aber eine deutliche Abnahme von R mit steigender Temperatur auf. WEISLER schließt hieraus auf eine Abnahme der effektiven Molgewichte. Er gibt vorsichtig an, daß die Assoziation im Bereich von 0° bis 100° C um 7% abnimmt. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie unsere eigenen Ultrarotuntersuchungen. Er kann daher als Bestätigung unserer Vorstellungen aufgefaßt werden.

Eine weitere ganz anders geartete Versuchsmethode zur Bestätigung der lyotropen Ionenreihe ist die Fluorescenzlöschung in wäßrigen Farbstofflösungen durch Salzzusätze (*347*). In der entsprechenden Zusammenstellung von FÖRSTER (*347*) werden folgende Halbwertskonzentrationen für die Erniedrigung der Fluorescenzintensität auf die Hälfte angegeben:

Tabelle 23. *Halbwertskonzentrationen für die Fluorescenzlöschung in wäßrigen Farbstofflösungen (347)*

	Chinin 1 *n* H_2SO_4	Fluorescein *n*/10 NaOH	Eosin *n*/10 NaOH	Rhodamin neutral
KJ	0,0054	0,08	0,11	0,05
Na_2S		0,11		
KCNS	0,0068	0,12	0,17	0,10
KBr	0,0085	>1	>1	0,15
KCl	0,012	>1	>1	0,5
$CoSO_4$	0,021			
$FeSO_4$	0,036			
$NiSO_4$	0,184			
$CuSO_4$	0,275			

Bei den drei Triphenylmethanfarbstoffen zeigten Zusätze von KNO_3, K_2CO_3, K_2SO_3 und K_2SO_4 keine Wirkung als Fluorescenzlöscher. Wir würden das Auftreten der Ionenreihe an dieser Stelle so deuten: Durch Ausbildung von H-Brücken zwischen den Farbstoffen und dem H_2O tritt eine Wechselwirkung auf, die die Energie ableitet. Daher wirken in diesem Fall besonders stark Ionen, die die Eigenassoziation des H_2O herabsetzen und damit die Wechselwirkung Farbstoff—H_2O heraufsetzen[1]. Bei Naphthionat in neutraler Lösung treten nach Untersuchungen anderer Autoren andere Wirksamkeiten auf. Nun sind — wie nachgewiesen werden konnte (*224*) — in Farbstofflösungen eine Reihe von gekoppelten Gleichgewichten wirksam wie: Eigenassoziation, Säure-Basen-Gleichgewicht etc. Es mag daher sein, daß Ionen in komplizierterer Weise in diese gekoppelten Gleichgewichte eingreifen können, so daß andere Faktoren in Einzelfällen überwiegen. In einigen Fällen konnten eigene Untersuchungen z.B. zeigen, daß Ionenzusätze die Assoziation der Farbstoffe erhöhen können.

Die verschiedene Wechselwirkung einzelner Ionen mit H_2O ist auch aus den partiellen Molvolumina zu erkennen. Es ist für $J^- > Br^- > Cl^- > 0$, während es für die meisten Ionen negativ ist, was auf eine Erhöhung der H_2O-Assoziation deutet (*4, 349, 350, 328*). EUCKEN (*328*) schloß hieraus auf die Sekundärhydratation. STEWART (*351*) zeigte eine enge Korrelation zwischen den partiellen Molvolumina der Ionen und ihrer Änderung der Röntgenstreuung des H_2O. Beide Größen lassen die lyotrope Ionenreihe erkennen.

[1] Im gleichen Sinne wäre die Fluorescenzlöschung von Chinolinrot (*348*) durch H_3O^+- oder OH^--Ionen verständlich.

Zusammenhänge zwischen den elektrochemischen Erscheinungen und der H_2O-Assoziation hat ULICH diskutiert (*352*). Aus der Ungültigkeit der Gleichung für die spezifische Leitfähigkeit Λ:

$$\Lambda = \frac{\text{const}}{\eta \cdot r} \tag{28}$$

schließt er auf folgende Reihenfolge in der Störungswirkung auf die H_2O-Assoziation: $Li^+ < JO_3^- < Na^+ < Cl^- < ClO_3 < K^+ < NO_3^- < Cs^+$.

ULICH weist auch schon auf die Erniedrigung der Assoziationsbanden im Ultrarot durch schwach hydratisierte Ionen, wie J^- hin.

Nach SAMOILOW (*353*) werden aus wäßrigen Lösungen Ionen mit negativer Hydratation stärker an Feststoffen adsorbiert.

KOPELIOVITSCH (*354*) setzt an die Stelle der Strukturtemperatur den Begriff Strukturdruck [vgl. auch *355*, *356*)]. Dieser wird als der Druck definiert, der angewandt werden muß, um Molekeln in reinem H_2O zur gleichen Translationsbeweglichkeit zu veranlassen, wie sie Ionenlösungen entsprechen. Folgerungen auf geochemische Probleme aus den verschiedenen Vorzeichen der Druckänderung bei Ionen mit positiver und negativer Hydratation werden hierbei diskutiert. Zu der Diskussion der Druckeffekte ist zu sagen, daß sie, wie auch TAMANN gezeigt hat, die Assoziation beeinflussen. Nachdem aber die Bindungswinkel der H-Brücken nachgeben können, sind in erster Näherung keine hohen Druckeffekte auf den Assoziationsgrad zu erwarten (*357*). In einer älteren Arbeit hat daher COLLINS kaum Einflüsse des Druckes auf die Ultrarotspektren des H_2O bei konstanter Temperatur gefunden (*358*).

Besonders starke Assoziationseffekte haben SCHULTZ, HORNIG (*359*) und WESTON (*360*) auf das Raman-Spektrum des H_2O in der Reihenfolge $J^- > Br > Cl^- > F^-$ nachweisen können. Anionen an der Spitze J^- verursachen große Intensitätssteigerungen der Raman-Linien. Kationen haben dagegen nur geringe Einflüsse auf die Raman-Intensitäten[1]. Schon GERLACH hatte in älteren Untersuchungen geschlossen (*361*), daß LiCl-Zusatz auf das Raman-Spektrum des H_2O wie eine Temperaturerhöhung wirkt. In NO_3^--Lösungen wurden schärfere Raman-Banden gefunden (*362*), in $CuSO_4$-Lösungen konnten dagegen von MEYER keine Änderungen der Raman-Linien gefunden werden (*363*). SCHADE und LOHFERT haben sogar behauptet, daß die Intensität der Tyndall-Streuung sowohl mit steigender Temperatur, als durch Zusätze gewisser Salze, wie LiCl, abnimmt (*364*). Dies würde auf eine Verkleinerung größerer Aggregate deuten, sofern der Effekt reell ist.

Auf eine Erhöhung der Strukturtemperatur des H_2O durch Salzzusätze wurde von H. H. MEYER (*365*) auch an Hand der Röntgen-

[1] Dies wurde durch Ramanuntersuchungen von G. E. WALRAFEN [J. chem. Phys. **36**, 1035 (1962)] bestätigt. Er findet durch Br^- und Cl^- starke Störungen der H_2O-Struktur, kleine Störungen durch F^-, OH^-, NO_3^-, SO_4^{--} und Kationen.

streuung für LiCl und NaCl geschlossen, von BRODY (*366*) an Hand von Europium-Lösungen [vgl. (*367*)]. In hochkonzentrierten LiCl-Lösungen (8 n) ging die Strukturzerstörung so weit, daß das dritte Streumaxima ganz verschwindet (*365*) (vgl. auch *350*).

STEWART (*351*) diskutiert auf Grund der Röntgenbefunde im Vergleich mit den partiellen Molvolumina der Ionen folgende Effekte der Ionen auf das Wasser:

Bruch von H-Brücken, verbunden mit einer Dichteerhöhung. Folge hiervon ist eine Verstärkung der normalen Temperaturausdehnung auf Grund des „Schwingungsvolumens". Beide gegeneinander wirkende Effekte verursachen das bekannte Dichtemaxima. Es wird bekanntlich durch Ionenzusätze nach tieferen Temperaturen verschoben. Die lineare Abhängigkeit dieser Verschiebung der Konzentration wird Despretz-Effekt genannt (*368, 369*). Die molare Erniedrigung für einige Substanzen gibt die folgende Tabelle

Tabelle 24. *Molare Erniedrigung der Temperatur maximaler Dichte (369)*

HCl . . .	5,2	HBr. . .	7,4	HJ . . .	8,8	HNO_3 . .	12,4
LiCl . . .	5,6	LiBr . .	7,6	LiJ . . .	9,2	$LiNO_3$ . .	12,4
NH_4Cl . .	7,2	NH_4Br .	9,4	NH_4J . .	10,8	NH_4NO_3 .	14,4
KCl . . .	11,0	KBr. . .	13	KJ . . .	14,8	KNO_3 . .	18
NaCl. . .	12,4	NaBr . .	14,8	NaJ . .	16,4	$NaNO_3$.	20

Auffallend ist hierbei die stärkere Wirkung von NO_3^- gegenüber J^-. Als Erklärung wäre zu diskutieren, daß die Ionenreihe, die an sich nur wenig von der Temperatur abhängt, in der Nähe von 0° C unerwartete Temperaturwechsel zeigt. Oder daß das Dichtemaximum als zusammengesetzter Effekt im Sinne STEWARTS gesondert diskutiert werden muß.

Besonders interessant sind Beobachtungen, nach denen auch chemische Reaktionen durch unterschiedliche H-Brücken im H_2O beeinflußt werden. So wurde etwa eine Erhöhung der H_2O_2-Zerfallsgeschwindikgeiten durch Eisensalze in der Reihenfolge beobachtet (*370*):

$$Fe(ClO_4)_3 > Fe(NO_3)_3 > Fe(SO_4)_3 > Fe(PO_4)_3.$$

Den Einfluß von H-Brücken auf die H_2O_2-Zerfallsgeschwindigkeit haben auch RABEL und ÜBERREITER festgestellt (*371*). Nach diesen Befunden ist es wahrscheinlich, daß auch bei der Emulsionspolymerisation die Initiatormolekeln in den Hydrathüllen der Seifen bzw. Schutzkolloide bevorzugt entstehen. — Für die Reaktionsfähigkeit der Cellulose bei der Viscoseherstellung wird auch über Einflüsse des Hydratationszustandes des anwesenden Wassers berichtet (*372*), wobei für die vorliegende Darstellung besonders interessant ist, daß der Anteil von freien, nicht durch H-Brücken gebundenen OH-Gruppen der Cellulose etwa zu 1% abgeschätzt wird (*372, 373*).

Ein anderes Beispiel für das Auftreten der lyotropen Ionenreihe bei chemischen Reaktionen ist von ÅKERLÖF bei der Zerfallsgeschwindigkeit von Diacetonalkohol mit der Reihe SO_4^{--}, Cl^-, Br^-, J^-, SCN^- gefunden worden (*374*). Die SO_4^{--}-Wirkung unterscheidet sich auch in Vorzeichen gegenüber den anderen Ionen.

Die Ioneneinflüsse auf die Zuckerinversion oder die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern wurden bereits erwähnt (*298, 299, 375*).

Folgende Substanzen mit großen HZ konnten direkt als feste Hydrate isoliert werden (*376*):

$$(C_4H_9)_4NOH \cdot 31\,H_2O$$
$$(C_5H_{11})_4NOH \cdot 32\,H_2O$$
$$(C_4H_9)_4C_2O_4 \cdot 38\,H_2O$$
$$(C_4H_9)_4NCHO_2 \cdot 33\,H_2O$$
$$(C_4H_9)_4NBr \cdot 26\,H_2O.$$

Für Tetra-isoamyl-ammoniumformiat wurde ein Hydrat mit etwa 50 H_2O, für Tetra-n-Butylammoniumacetat mit etwa 60 H_2O erhalten (*376*). Diese Beispiele stützen die oben erwähnte Vorstellung, daß organische Substanzen in Lösung beträchtliche Hydratationszahlen besitzen. Für eine Erhöhung der H_2O-Struktur durch organische Ionen sprechen auch hohe partielle Molwärmen dieser Ionen, wie sie ACKERMANN gefunden hat (*377*).

Hydratationsvorgänge und die lyotrope Ionenreihe sind durchaus auch für technische Systeme von Bedeutung. Dies kann z.B. an der textilchemischen Färberei nachgewiesen werden. Beim Färben läuft eine Reihe von gekoppelten Vorgängen ab, in die alle das Wasser wesentlich eingreift (*378*). So spielt der Wassergehalt der Faser eine wesentliche Rolle für die Farbstoffaufnahme(*378*) und auch für die mechanischen Eigenschaften der Fasern (*379*). Auch hierbei kann die lyotrope Ionenreihe nachgewiesen werden. So erniedrigt etwa NaCl-Zusatz im Färbebad die H_2O-Aufnahme von Polyamiden, $NaClO_4$-Zusatz erhöht sie (*378*). An gespreiteten Schichten konnte die Beeinflussung des Aufbrechens der $-C{=}O \ldots H{-}N$-Brücke durch H_2O studiert werden (*380*). Dieses Aufbrechen ist durch Salze entsprechend der lyotropen Ionenreihe beeinflußbar. Beim Einsatz von Äthylenoxydderivaten als Textilhilfsmittel können ebenfalls die Salzeffekte der lyotropen Reihe nachgewiesen werden. So kann etwa die Farbstoffaufnahme einer Baumwollfärbung durch Perchloratzusatz erhöht werden, durch Sulfatzusatz erniedrigt werden (*378*). Die Affinität der Baumwollfarbstoffe ist stark durch Salze im Färbebad zu beeinflussen (*381, 382*). Zum Beispiel fand WIKTOROFF (*383*) beim Färben mit Benzoreinblau folgende Ionenreihe:

$$Al > Cd > Zn > Ni > Mg > K > Na > NH_4.$$

Ein wesentlicher Faktor ist ferner die Beeinflussung der Farbstoffassoziation durch Salze (*384*) in Form einer Verstärkung der Assoziation. Auffallend ist, daß selbst Farbstoff*ionen* entgegen der Coulombschen Abstoßung selbst bei mehrfacher Ladung assoziieren. Kann man sich diese Assoziation noch analog der Micellbildung der Seifen als Gleichgewichtseinstellung zwischen den hydrophilen Kräften, der hydratisierten Ladungsstelle und den hydrophoben organischen Gruppen vorstellen, so ist doch die Diskussion der Assoziation kleiner anorganischer Ionen zu Doppelionen überraschend (*385, 386*). Nach LANGE u. HERRE (*386*) müßte hier die Doppelionenbildung mit der Ionengröße zunehmen. Diese Doppelionenbildung soll stärker auftreten, als Ionenpaarbildungen. Beide Autoren diskutieren die Ionenassoziation der Säuren von J^- oder ClO_4^-, die wir in vielen Beispielen als wenig hydratisiert kennengelernt haben. Sie bilden demnach schon eine Zwischenstufe zu organischen Ionen. Die Ionen-Assoziation wurde aus Abweichungen von der Debye-Hückel-Theorie im Vergleich zwischen der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktsänderung berechnet. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Hydratation und die H_2O-Cluster-Bildung in komplizierterer Weise in die Beobachtungen eingreifen könnte. — Demgegenüber muß vielleicht noch betont werden, daß die Anionen, die nach den Ultrarotbefunden die H-Brückenbildung besonders stark erhöhen, sich meist auch durch feste Hydratbildungen mit hohen Kristallwassergehalten auszeichnen.

Eine andere technisch bedeutsame Anwendung der Salzeffekte ist die Beeinflussung der Fließfähigkeit von Tonen durch Austausch der Ca-Ionen mit Na-Ionen (*387—391*) oder die Bedeutung der Ionengehalte von landwirtschaftlichen Böden (*392*). An Folien aus Polystyrolsulfonsäure konnte direkt an Hand der Ultrarotspektren die verschiedene Hydratation unterschiedlicher Kationen nachgewiesen werden (*393*). Ebenso spielt für die Härtung und die Härte des Zementes der Wassergehalt eine bedeutsame Rolle. Mit Kernresonanzspektren kann im Zement freies und hydratisiertes und „permanent solvatisiertes" H_2O getrennt beobachtet werden (*394*). Im Laufe der Zementhärtung verschwindet das freie H_2O.

Mit diesen Hinweisen möchten wir uns begnügen. Eine vollständige Literaturübersicht über die zahlreichen Arbeiten zum Problem der Struktur des H_2O und seiner Lösungen kann kaum noch gegeben werden. Über nicht zitierte Arbeiten sei damit kein Werturteil gegeben. Wir möchten daher auf andere ausführlichere Darstellungen über das Wasser nochmals hinweisen (*1, 160, 395, 396*).

Meinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn W. DITTER, danke ich für die fleißige Hilfe bei den eigenen Untersuchungen[1].

[1] Bei Abbildungen ohne Literaturhinweis handelt es sich um eigene Untersuchungen.

Zusammenfassung

Es werden die verschiedenen Theorien zur Deutung der Assoziation des Wassers besprochen. Für die Netzwerk- bzw. Cluster-Vorstellungen sprechen neue Untersuchungen der Ultrarot-OH-Banden. Auf Grund des bisherigen Erfahrungsmaterials wären Modellvorstellungen zu diskutieren, die um 0° C für die mittlere Cluster-Größe im H_2O einige Hundert Molekeln annehmen. Die Cluster-Größe geht dann bis zum kritischen Punkt allmählich zurück.

Ioneneinflüsse auf das Wasser sind nach verschiedenen experimentellen Methoden je nach Ionenart strukturauflösend oder auch strukturerhöhend zu erkennen. Für sehr viele Beobachtungen lassen sich die Ionenwirkungen in groben Zügen in der bekannten lyotropen Ionenreihe konform mit spektroskopischen Erfahrungen ordnen. Gelegentliche Diskrepanzen in der Literatur sind teils durch verschiedene Konzentrationsfunktionen oder auch durch verschiedene Temperaturen zu deuten. Auch muß klar unterschieden werden zwischen primärer und sekundärer Hydratation, um die umfangreichen Literaturangaben zu ordnen. Wichtig erscheint auch, daß die Stärke bzw. die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen und die Protonenplatzwechselfrequenz als zwei verschiedene Parameter angesehen werden, beide können, müssen aber nicht parallel gehen. Wenn auch neue experimentelle Erfahrungen unsere Vorstellungen über die Struktur des Wassers um ein bedeutendes Stück vorangebracht haben, und nunmehr die große Zahl von Arbeiten über das Wasser und seine Lösungen langsam ein abgerundetes Bild ergibt, so harren jedoch noch viele Feinheiten der Klärung.

Literatur

1. Samoilow, O. J.: Die Struktur von wäßrigen Elektrolytlösungen. Leipzig: Teubner 1961.
2. Darling, B. T., and D. M. Dennison: Phys. Rev. **57**, 128 (1940). — Mecke, R.: Phys. Z. **30**, 907 (1929); — Naturwissenschaften **20**, 657 (1932); — Z. Physik **81**, 313 (1933). — Mecke, R., u. W. Baumann: Phys. Z. **33**, 833 (1932); — Z. Physik **81**, 445 (1933). — Herzberg, G.: Infrared and Raman Spectra polyatomie Molecules. New York 1945.
3. Petterson, S. W., u. H. A. Levy: Acta Cryst. **10**, 78 (1957).
4. Bernal, J. D., and R. H. Fowler: J. chem. Phys. **1**, 516 (1933).
5. Mulliken, R. S.: Phys. Rev. **41**, 756 (1932).
6. Porzig, W.: Zeiss-Informationen **47**, 28 (1963).
7. Lonsdale, D. K.: Proc. Roy. Soc. A **247**, 426 (1958). — Megaw, H. D.: Nature **134**, 900 (1934).
8. Brill, R.: Angew. Chem. **74**, 895 (1962).
9. Bjerrum, N.: Kongl. Dansk. Vidensk. Selskab København **27**, 1 (1951).
10. Luck, W., M. Klier u. H. Wesslau: Ber. Bunsenges. phys. Chem. **67**, 75 (1963); — Naturwissenschaften **50**, 485 (1963).
11. Luget, B. J.: Phys. Rev. **56**, 1244 (1939).

12. LISGARTEN, N. O., and M. BLACKMANN: Nature **178**, 39 (1956).
13. KLUG, A., and D. L. D. CASPAR: Advances in Virus Res. **7**, 289 (1960).
14. BACON, G. E.: Proc. Roy. Soc. A **246**, 78 (1958); — Neutron Diffraction. Oxford: Clarendon Press 1962. — WOLLAN, E. O., W. L. DAVIDSON, and C. G. SHULL: Phys. Rev. **75**, 1348 (1949). — HONJO, G., u. K. SHIMAOKA: Acta Cryst. **10**, 710 (1957).
15. PAULING, L.: J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
16. BACON, G. E., u. N. A. CURRY: Acta Cryst. **9**, 82 (1956).
17. GARRET, B. S.: Oak Ridge Nat. Lab. Report 1745 (1954).
18. ZIMMERMANN, H.: Ann. Chem. **62**, 193 (1958); — Z. Elektrochem. **65**, 821 (1961); **66**, 440 (1962).
19. WHITING, H.: Thesis Harvard University Cambridge, Mass. 1884.
20. RÖNTGEN, W. C.: Ann. Phys. **45**, 91 (1892).
21. CHADWELL, H. M.: Chem. Rev. **4**, 375 (1927).
22. THOMSEN, J.: Ber. **18**, 1088 (1885).
23. RAOULT, F. M.: Ann. chim. phys. **4**, 401 (1885).
24. VERNON, M. H.: Phil. Mag. **31**, 387 (1891).
25. LAAR, J. J. VAN: Z. phys. Chem. **31**, 1 (1899).
26. WITT, H.: Vetens Akad. Forhandl. **57**, 63 (1900); — Chem. Zentr. **71**, 946 (1900).
27. SUTHERLAND, W.: Phil. Mag. **50**, 460 (1901).
28. ARMSTRONG, H. E.: Proc. Roy. Soc. **81** (1908); **103**, 610 (1923).
29. GUYE, P. A.: Trans. Farad. Soc. **6**, 71 (1910).
30. BOUSFIELD, W. R., and T. M. LOWRY: Proc. Roy. Soc. **74**, 280 (1904).
31. ROSENSTIEHL, A.: Compt. Rend. **152**, 598 (1911).
32. SCHAMES, L.: Ann. Phys. **38**, 832 (1912).
33. DUCLAUX, J.: Compt. Rend. **152**, 1387 (1911); — J. chim. Phys. **10**, 73 (1912).
34. TAMMANN, G.: Z. anorg. Chem. **158**, 1, 25 (1926).
35. EUCKEN, A.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **1946**, 38; — Z. Elektrochem. **52**, 264 (1948).
36. — Z. Elektrochem. **53**, 102 (1949).
37. RAMSAY, W., u. J. SHIELDS: Z. phys. Chem. **12**, 472 (1893).
38. LANGMUIR, I.: J. Am. Chem. Soc. **38**, 2240 (1916).
39. DRUCKER, K., u. R. KASSEL: Z. phys. Chem. **76**, 381 (1911).
40. LATIMER, W. M., and W. H. RODEBUSH: J. Am. Chem. Soc. **42**, 1430 (1920).
41. ARMSTRONG, H. E.: Nature **117**, 553 (1926).
42. RAO, I. R.: Proc. Roy. Soc. A **145**, 507 (1934).
43. ANTONOFF, G. N.: Phil. Mag. **3**, 571 (1927).
44. DEBYE, P.: Vortrag Naturforscher Tagg 1920.
45. —, u. H. MENKE: Phys. Z. **31**, 797 (1930).
46. MENKE, H.: Phys. Z. **33**, 593 (1932).
47. DEBYE, P., u. P. SCHERRER: Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1916.
48. HEWLETT, C. W.: Phys. Rev. **20**, 688 (1922).
49. EASTMAN, E. D.: J. Am. Chem. Soc. **46**, 917 (1924).
50. STEWART, G. W.: Phys. Rev. **31**, 1, 174 (1929); **32**, 153 (1929); **35**, 726 (1930); **37**, 9 (1931).
51. LANGMUIR, I.: J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
52. STEWART, G. W.: Koll.-Z. **67**, 130 (1934).
53. NÉMETHY, G., and H. A. SCHERAGA: J. chem. Phys. **36**, 3382 (1962).
54. BOSE, E.: Phys. Z. **8**, 513 (1907); **9**, 708 (1908).
55. MORGAN, J., and B. E. WARREN: J. chem. Phys. **6**, 666 (1938).
56. PANTHALEON, C. L. VAN, VAN ECK, H. MENDEL, and W. BOOY: Disc. Far. Soc. **24**, 200 (1957).

57. BRADY, G. W., and W. J. ROMANON: J. chem. Phys. **32**, 306 (1960).
58. DANFORD, M. D., and H. A. LEVY: J. Am. Chem. Soc. **84**, 3965 (1962).
59. FINBACK, CHR.: Acta Chim. Scand. **3**, 1293 (1949).
60. PAULING, L.: In: Hydrogen Bonding, herausgeg. von D. HADZI, S. 1. Pergamon Press 1959.
61. — Die Natur der chemischen Bindung, S. 436. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Verlag Chemie 1962.
62. STACKELBERG, M. v., O. GOTZEN, J. PIETUCHOWSKY, O. WITSCHER, H. FRUHBUSS u. M. MEINHOLD: Fortschr. Mineral. **26**, 122 (1947). — STACKELBERG M. v., and H. R. MÜLLER: J. chem. Phys. **19**, 1319 (1951); vgl. SCHLENK, W.: Fortschr. chem. Forschung **2**, 127 (1951).
63. CLAUSSEN, W. F.: J. chem. Phys. **19**, 259, 662, 1425 (1951).
64. PAULING, L., and R. E. MARSH: Proc. Nat. Acad. Science USA **38**, 112 (1952).
64a. FRANK, H. S., and A. J. QUIST: J. chem. Phys. **34**, 604 (1961).
65. HENSHAW, D. G.: Phys. Rev. **119**, 10, 22 (1960).
66. RICHTER, H., u. G. BREITLING: Z. Naturf. **16a**, 187 (1961).
67. — — Z. Naturf. **18a**, 23 (1963).
67a. GOETZ, A.: Phys. Rev. **35**, 193 (1930); **47**, 257 (1935); — Z. Kristallogr. **89**, 310 (1934).
67b. WEBB, W. L.: Proc. Roy. Soc. **140**, 653 (1933).
67c. STAUDE, H.: Persönliche Mitteilung.
67d. LOEB, L. B., A. F. KIP, and A. W. FINARSSON: Phys. Rev. **6**, 264 (1938).
68. GINGRICH, N. S.: Rev. mod. Phys. **15**, 90 (1943).
69. KATZOFF, S.: J. chem. Phys. **841**, 2 (1934).
70. LENNARD-JONES, J. E., and A. F. DEVONSHIRE: Proc. Roy. Soc. A **169**, 317 (1939); A **170**, 464 (1939).
71. EYRING, H.: J. chem. Phys. 1935—1936.
72. FRENKEL, J.: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Berlin: VEB Verl. Wissenschaften 1957; Oxford: Clarendon Press 1946.
73. FÜRTH, R.: Proc. Cambr. Phil. Soc. **37**, 34 (1941). — KIRKWOOD, J. G.: J. chem. Phys. **7**, 919 (1939); **9**, 514 (1941). — LANDAU, L., u. G. PLATSCHEK: Phys. Z. Sowj. **5**, 172 (1934). — LANDAU, L.: z. B. Phys. Z. Sowj. **8**, 113 (1935); — J. exp. u. theor. Phys. (russ.) **7**, 627 (1937). — MARK, H.: Z. Physik **54**, 505 (1929). — KRATKY, O.: Phys. Z. **34**, 482 (1933).
74. PRINS, J. A.: z. B. Naturwissenschaften **19**, 435 (1931); — Physica **3**, 147 (1936).
75. FRENKEL, J.: loc. cit. S. 123.
76. BRESLER, S. E.: Acta Physicochim. USSR **10**, 491 (1939).
77. BRAGG, W. L., and E. J. WILLIAMS: Proc. Roy. Soc. A **145**, 699 (1934).
78. HUGGINS, M. L.: J. phys. Chem. **40**, 723 (1930).
79. FRANK, H. S.: Proc. Roy. Soc. A **247**, 481 (1958).
80. —, and W. Y. WEN: Disc. Far. Soc. **24**, 133 (1957).
81. COLLIE, C. H., J. B. HASTED, and D. M. RITSON: Proc. Phys. Soc. **60**, 145 (1948).
82. VORLÄNDER, D.: (a) In: Ahrens Vorträge, Bd. 12, S. 321. Stuttgart: Ferdinand Enke 1907; — (b) Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1924.
83. WEYGAND, C.: Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik **2**, 17 (1941).
84. KAST, W.: Phys. Z. **38**, 627 (1937).
85. WIEGAND, CH.: Houben-Weyl, Bd. III/1, S. 685. Stuttgart: Georg Thieme 1955.
86. MAIER, W.: Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II, 8, S. 553. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962.
86a. ORNSTEIN, L. S., and W. KAST: Trans. Far. Soc. **29**, 931 (1933).

87. WILLIAMS, J. W., and F. DANIEL: J. Am. Chem. Soc. **46**, 1569 (1924).
88. CHAIKIN, S. E.: Ber. Akad. Wiss. USSR 1941.
89. HUGHES, D. J., H. PALEVSKY, W. KLEY, and E. TUNKELO: Phys. Rev. **119**, 872 (1960).
90. MAGAT, M.: Ann. Phys. **6**, 108 (1936).
91. FRUHWIRTH, O.: Monatshefte Chemie **70**, 157 (1937).
92. GINELL, R.: J. chem. Phys. **34**, 1249, 2175 (1961).
93. PAULING, L.: Nature of the chemical bond. London: Oxford Univ. Press 1960.
94. FOX, J., and A. E. MARTIN: Proc. Roy. Soc. A **174**, 23 (1940).
95. HAGGIS, G. H., J. B. HASTED, and J. BUCHANAN: J. chem. Phys. **20**, 1452 (1952).
96. EWELL, R. H., and H. EYRING: J. chem. Phys. **5**, 733 (1937).
97. HALL, L.: Phys. Rev. **73**, 775 (1948).
98. LITOVITZ, A., and E. CARNEVALE: J. Appl. Phys. **26**, 816 (1955).
99. SMITH, A. H., and A. W. DAWSON: J. chem. Phys. **22**, 358 (1954).
100. EIGEN, M.: Z. phys. Chem. **1**, 180 (1954); — Z. Elektrochem. **64**, 115 (1960); — Bericht internat. Kolloquium. Schnelle Reaktionen. Z. Elektrochem. **64**, H. 1 (1960); — Angew. Chem. **75**, 489 (1963).
101. GRJOTHEIM, K., u. J. KRUGH-MOE: Acta Chem. Scand. **8**, 1193 (1954).
102. LENNARD-JONES, J., and J. A. POPLE: Proc. Roy. Soc. **205**, 155 (1951).
103. POPLE, J. A.: Proc. Roy. Soc. **205**, 163 (1951).
104. CROSS, P. C., J. BURNHAM, and P. A. LEIGHTON: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1130 (1937).
105. Diesen Hinweis verdanke ich meinem Mitarbeiter W. DITTER.
106. GIERER, A., u. K. WIRTZ: Z. Naturf. **5a**, 577 (1950).
107. — — Ann. Phys. **6**, 257 (1949).
108. NÉMETHY, G., and H. A. SCHERAGA: J. chem. Phys. **36**, 3382 (1962).
109. LUCK, W.: Z. Elektrochem. **66**, 766 (1962); — Ber. Bunsenges. phys. Chem. **67**, 186 (1963); — Angew. Chem. **75**, 766 (1962); — Kolloquiumsvortrag GdCh Saarbrücken 21. 2. 1963.
110. — III. Internat. Kongr. Oberflächenaktiver Stoffe 1960, Köln, Bd. I A, S. 264.
111. MECKE, R.: Wiss. Veröffentlichungen Inst. phys. Chemie, Freiburg i. Br. 1937—1960.
112. Vgl. z. B. KORTÜM, G.: Kolorimetrie, Photometrie u. Spektrometrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955. — LUCK, W.: Z. Naturf. **6a**, 191 (1951).
113 LIPPERT, E., u. R. MECKE: Z. Elektrochem. **55**, 368 (1951).
114. LUCK, W.: Z. Elektrochem. **65**, 355 (1961).
115. — Vortrag Bunsentagg 1963 in Mainz. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **50**, 485 (1963).
116. ERRARA, J., R. GASPART, and H. SACK: J. chem. Phys. **8**, 63 (1940).
117. FOX, J., and A. E. MARTIN: Trans. Far. Soc. **36**, 897 (1940).
118. KUHN, L. P.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 2492 (1952); **76**, 4323 (1954).
119. WELTNER, W., and K. S. PITZER: J. Am. Chem. Soc. **73**, 2606 (1951).
120. BECKER, E. D., U. LIDDEL, and J. SHOOLERY: J. mol. Spectrosc. **2**, 1 (1958). — REID, C., and T. M. CONNOR: Nature **180**, 1192 (1957).
121. REEVES, L. W., and W. G. SCHNEIDER: J. chem. Phys. **34**, 314 (1958).
122. WOLFF, H., u. D. STASCHEWSKY: Z. Elektrochem. **66**, 141 (1962).
123. THIEL, M. VAN, E. D. BECKER and G. C. PIMENTEL: J. chem. Phys. **27**, 486 (1957).
124. — — — J. chem. Phys. **27**, 95 (1957).
125. HUISGEN, R., u. H. WALZ: Chem. Ber. **89**, 2616 (1956).
126. GEISENFELDER, H., u. H. ZIMMERMANN: Ber. Bunsenges. phys. Chem. **67**, 482 (1963).

127. SCHNEIDER, W. G.: J. chem. Phys. **23**, 26 (1955).
128. POPLE, J. A.: Proc. Roy. Soc. A **202**, 323 (1950).
129. DUNCAN, A. B. F., and J. A. POPLE: Trans. Far. Soc. **49**, 217 (1953).
130. GREINACHER, E., W. LÜTTKE u. R. MECKE: Z. Elektrochem. **59**, 25 (1955).
131. MECKE, R.: Phys. Z. **30**, 907 (1929); — Z. Physik **81**, 313 (1933).
132. BAUMANN, W., u. R. MECKE: Z. Physik **81**, 445 (1933).
133. FREUDENBERG, K., u. R. MECKE: Z. Physik **81**, 465 (1933).
134. PLYLER, E. K., and W. W. SLEATOR: Phys. Rev. **37**, 1493 (1931); **39**, 77 (1932).
135. RANDAHL, H. M., D. M. DENNISON, N. GINSBURY, and L. R. WEBER: Phys. Rev. **52**, 160 (1937).
136. ROYERS, T. F.: Phys. Rev. **95**, 622 (1954).
137. DARLING, B. T., and D. M. DENNISON: Phys. Rev. **57**, 128 (1940).
138. HERZBERG, G.: Molecular spectra and Molecular structure, Bd. II, S. 489. New York 1953.
139. GORDY, W.: J. chim. Phys. **50**, C 114 (1953).
140. RUBENS, H., u. E. LADENBURG: Ver. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 16 (1909).
141. ELLIS, J. W.: Phys. Rev. **38**, 693 (1931).
142. ACKERMANN, TH.: Z. phys. Chem. **27**, 253 (1961).
143. CARTWRIGHT, C. H.: Nature **136**, 181, 872 (1935); — Phys. Rev. **49**, 470 (1936).
144. BERNAL, J. D., and G. TAMM: Nature **135**, 229 (1935).
145. SCHROEDER, R. A., C. E. WEIR, and E. R. LIPPINCOTT: J. Res. Nat. Bur. Stand A **66**, 407 (1962).
146. BORN, M.: Nature **158**, 830 (1946).
147. GROSS, E., and M. VUKS: Nature **135**, 100 (1935).
148. BADGER, R. M., and S. H. BAUER: J. chem. Phys. **5**, 851 (1937).
149. — J. chem. Phys. **8**, 288 (1940).
150. MALADIÈRE, P., et M. MAGAT: Compt. Rend. **225**, 676 (1947).
151. COLLINS, J. R.: Phys. Rev. **20**, 486 (1922); **26**, 771 (1925).
152. SUHRMANN, u. F. BREYER: Z. phys. Chem. B **20**, 17 (1933).
153. — — Z. phys. Chem. B **23**, 193 (1933).
154. STANSFELD, B.: Z. Physik **74**, 460 (1932).
155. GANZ, E.: Ann. Phys. **26**, 331 (1936); **28**, 445 (1937).
156. — Z. phys. Chem. **33**, 163 (1936).
157. — Z. phys. Chem. **35**, 1 (1937).
158. ELLIS, J. W.: J. opt. Soc. Am. **8**, 1 (1924); — Phys. Rev. **38**, 582 (1931).
159. REDLICH, O.: Monatsh. Chemie **54**, 875 (1929).
160. MEERLENDER, G.: Diss. Braunschweig 1959.
161. SCHULTZ, J. W., and D. F. HORNIG: J. phys. Chem. **65**, 2131 (1961).
162. WESTON, R. E.: Spectrochim. Acta **18**, 1257 (1962).
163. HAGGIS, G. H.: Philos. Thesis, London 1951.
164. GRANT, E. H.: J. chem. Phys. **26**, 1575 (1957).
165. UKENS, H.: Diss. Braunschweig 1958.
166. HAUSSER, R.: Z. Naturf. **18a**, 1143 (1963).
167. BUIJS, K., and G. R. CHOPPIN: J. chem. Phys. **39**, 2035 (1963).
168. HONIGMANN, B.: Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Darmstadt 1958.
169. PEIBST, H.: Z. phys. Chem. **216**, 304 (1961).
170. ECKSTEIN, B.: Fortschr. Mineral. **40**, 144 (1963); — Glastechn. Ber. **36**, 323 (1963).
171. PORAI-KOSHITZ, E. A.: Glastechn. Ber. **32**, 450 (1959).
172. ZURZYCKI, J., and R. MEZARD: Phys. Chem. Glasses **3**, 163 (1962).
173. ROTHMUND, V.: Z. phys. Chem. **33**, 401 (1900).

174. ROTHMUND, V.: Zur Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie (Hrsg. G. BREDIG), Bd. VII. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1907.
175. BILTZ, W.: Z. phys. Chem. **43**, 41 (1903).
176. STEINER, P.: Ann. Phys. **52**, 275 (1894).
177. BRAUN, L.: Z. phys. Chem. **33**, 721 (1900).
178. GEFFKEN, G.: Z. phys. Chem. **49**, 287 (1904).
179. KNOPP, W.: Z. phys. Chem. **48**, 97 (1904).
180. GORDON, V.: Z. phys. Chem. **18**, 1 (1895).
181. ROTH, W.: Z. phys. Chem. **24**, 114 (1897).
182. SETSCHENOW, J.: Z. phys. Chem. **4**, 117 (1889).
183. EULER, H.: Z. phys. Chem. **31**, 360 (1899).
184. SETSCHENOW, J.: Mém. de l'Academie de St. Petersburg **22**, 6 (1875).
185. TILDEN, W. A.: Lecture Bristol Naturalist's Society, Febr. 1878.
186. BJERRUM, N.: Z. phys. Chem. **104**, 406 (1923).
187. ARMSTRONG, H. E., and R. J. CALDWELL: Proc. Roy. Soc. **79**, 586 (1907).
188. WASHBURN, E. W.: Jahrbuch der Radioaktivität **5**, 493 (1908).
189. MÜLLER, P. TH., et C. FUCHS: Compt. Rend. **140**, 1640 (1905).
190. MANCHOT, W., M. JAHRSTORFER u. H. ZEPTER: Z. anorg. Chem. **141**, 45 (1924).
191. SEITH, W.: Z. phys. Chem. **117**, 278 (1925).
192. FREUNDLICH, H.: Kapillarchemie, Bd. I, S. 98. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1930.
193. loc. cit. S. 69.
194. SALCEANU, C.: Compt. Rend. **253**, 862 (1961).
195. FREUNDLICH. H., u. A. SCHNELL: Z. phys. Chem. **133**, 151 (1928).
196. Landolt-Börnstein, Bd. II, 3, S. 446. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
197. — Bd. II, 2, S. 857. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.
198. JONES, H. C.: Hydrate in wäßriger Lösung. Carnegie Inst. Publ. Nr. 60.
199. BRÖNSTED, J. N.: J. Am. Chem. Soc. **42**, 761 (1920); **43**, 2277 (1921); — Z. phys. Chemie **102**, 171 (1922); — Chem. Rev. **5**, 230 (1928). — BRÖNSTED, J. N., and R. LIVINGSTON: J. Am. Chem. Soc. **49**, 435 (1927).
200. ÅKERLÖF, G.: J. Am. Chem. Soc. **51**, 984 (1929).
201. KORTÜM, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. Weinheim 1957.
202. BOCKRIS, J. O. M.: Quart. Rev. **3**, 173 (1949).
203. AZZAM, A. M.: Z. Elektrochem. **58**, 889 (1954); — Can. J. Chem. **38**, 993, 2203 (1960).
204. KEHREN, M., u. M. RÖSCH: Z. ges. Textilind. **59**, 90 (1957). — RÖSCH, M.: Koll.-Z. **152**, 149 (1957).
205. BOEDEKER, K.: Koll.-Z. **94**, 161 (1941).
206. RÖSCH, M.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **59**, 745 (1957). — KEHREN, M., u. M. RÖSCH: Fette, Seifen, Anstrichmittel **59**, 1 (1957).
207. — Fette, Seifen, Anstrichmittel **65**, 223 (1963).
208. PETER, S.: Vortrag Bunsentagg 1962 Mainz. — PETER, S., u. H. FASBENDER: Koll.-Z. **188**, 14 (1963).
209. LANGE, H.: Koll.-Z. **169**, 124 (1960).
209a. MARINESCO, N.: Koll.-Z. **58**, 285 (1932).
210. KOBLITZ, W., u. H. KIESSIG: Das Papier **14**, 179 (1960).
211. EKWALL, P., I. DANIELSSON u. L. MANDELL: Koll.-Z. **169**, 113 (1960).
212. HESS, K.: Naturwissenschaften **26**, 184 (1938).
213. FRANK, H. S., and M. W. EVANS: J. chem. Phys. **13**, 520 (1945).
214. BUTLER, J. A. V.: Trans. Far. Soc. **33**, 229 (1937).
215. BUNGENBERG DE JONG, H. G., u. H. R. KRUYT: Koll.-Z. **50**, 39 (1930).

216. Bungenberg de Jong, H. G.: Koll.-Z. **58**, 209 (1932); **79**, 233, 334 (1937); **80**, 221, 350 (1937). — In: Kruyt, H. R.: Colloid Science, Bd. II, S. 244. New York u. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1949.
217. — Protoplasma **29**, 38, 483 (1937).
218. Ostwald, Wo., u. R. H. Hertel: Koll.-Z. **47**, 258, 357 (1929).
219. Bemmelen, J. M. van: Z. anorg. Chem. **13**, 234 (1896).
220. Lumière, A.: Arch. physique biol. **13**, 121 (1936).
221. Bungenberg de Jong, H. G.,u. G. G. P. Saubert: Protoplasma **28**, 329 (1937).
222. Perutz, M. F.: Endeavour **17**, 190 (1958).
223. Eigen, M.: Naturwissenschaften **50**, 426 (1963). — H. Friedrich-Freksa, H.: In: Zwischenmolekulare Kräfte. Biophysikalische Arbeitstagg 1948, Mosbach, S. 115. Karlsruhe: Braun.
224. Luck, W.: Angew. Chem. **2**, 57 (1960).
225. Cordier, M.: J. chim. Phys. **43**, 54 (1946).
226. Alonso, J. I. F., J. Mira u. J. L. S. Lucas: Quimica **49**, 337 (1953).
227. Debye, P.: Polare Molekeln, Kap. VI. Leipzig: Hirzel 1929. — Sack, H.: Phys. Z. **28**, 199 (1927).
228. Durham, K.: Surface Activity and Detergency. London: Millan 1961.
229. Sugden, J. N.: J. Chem. Soc. **128**, 174 (1926).
230. Halban, H. v., G. Kortüm u. M. Seiler: Z. phys. Chem. **173**, 454 (1935).
231. Bingham, E. C.: J. phys. Chem. **45**, 885 (1941)
232. Satoh, T.. and K. Hayashi: Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 1260 (1961).
233. Nightingale jr., E. R.: J. phys. Chem. **63**, 742, 1381, 1777 (1959).
234. Rabinovich, A. I.: J. Am. Chem. Soc. **44**, 954 (1922).
235. Lindenstrom-Lang, K.: Comptes-rendus Laboratoire Carlsberg, Bd. 15, 4. Kopenhagen 1924.
236. Suhrmann, R., u. F. Breyer: Z. phys. Chem. B **20**, 17 (1933); **23**, 193 (1933).
237. Ganz, E.: Z. phys. Chem. **33**, 163 (1936).
238. Ganz, E.: Z. phys. Chem. **35**, 1 (1937).
239. Redlich, O.: Monatsh. Chemie **54**, 875 (1929).
240. Verwey, E. J. W.: Rec. Trav. chim. **61**, 127 (1942).
241. Elteren, J. F. van: Proc. Akad. Wetenschap. Amsterdam **44**, 930 (1941).
242. Noyes, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **84**, 513 (1962).
243. Williams, D., and W. Millet: Phys. Rev. **66**, 6 (1944).
244. Davies, C. W.: In: Structure of Electrolytic Solutions, herausgegeb. W. J. Hamer, S. 19. London: Chapman & Hall 1959; — Ion-Association, Buther Worths, Washington 1962. — Rossotti, F. J. C., and H. Rossotti: The Determination of Stability Constants and other Equilibrium Constants in Solution. New York: McGraw Hill Book Co. 1961.
245. Debye, P., u. J. McAnlay: Phys. Z. **26**, 22 (1925). — P. Debye: Z. phys. Chem. **130**, 56 (1927).
246. Satoh, T., and K. Hayashi: Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 1260 (1961).
247. Choppin, G. R., and K. Buijs: J. chem. Phys. **39**, 2042 (1963).
247a. Satoh, T.: J. Phys. Soc. Japan **15**, 1134 (1960); **17**, 279 (1962).
248. Emerson, M. T., E. Grunwald, M. L. Kaplan, and R. A. Kromhout: J. Am. Chem. Soc. **82**, 6307 (1960).
249. Samoilow, O. J.: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **95**, 587 (1954).
250. Wang, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 510, 4181 (1951).
251. Wang, J. H., C. V. Robinson u. I. S. Edelmann: J. Am. Chem. Soc. **75**, 466 (1953).
252. Azzam, A. M.: Z. phys. Chem. **32**, 309 (1962).
253. Ackermann, Th.: Z. phys. Chem. **32**, 327 (1962).

254. WICKE, E., M. EIGEN u. TH. ACKERMANN: Z. phys. Chem. **1**, 348 (1954).
255. HÜCKEL, E.: Z. Elektrochem. **34**, 546 (1928).
256. GIERER, A., u. K. WIRTZ: Ann. Phys. **6**, 259 (1949).
257. EIGEN, M.: Z. phys. Chem. **1**, 190 (1954).
258. —, u. L. DE MEYER: Z. Elektrochem. **59**, 986 (1955).
259. ERTL, G., u. H. GERISCHER: Z. Elektrochem. **65**, 629 (1961).
260. MEIBOOM, S.: J. chem. Phys. **34**, 375 (1961).
261. MEYER, L. DE, and K. KUSTIN: Ann. Rev. phys. Chem. **14**, 5 (1963).
262. EIGEN, M.: Z. Elektrochem. **64**, 122 (1960).
263. BONHOEFER, B. K. F., u. G. W. BROWN: Z. phys. Chem. **23**, 171 (1933).
264. MÜNZBERG, K. F.: Z. phys. Chem. **33**, 23, 39 (1936).
265. DIEBLER, H., u. M. EIGEN: Z. phys. Chem. **20**, 299 (1959).
266. EIGEN, M.: Angew. Chem. **75**, 489 (1963).
266a. ZUNDEL, G., H. NOLLER u. G. M. SCHWAB: Z. Elektrochem. **66**, 129 (1962).
267. KORTÜM, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 332. Weinheim: Verlag Chemie 1957.
268. BRÖNSTED, J. N.: J. Am. Chem. Soc. **42**, 785 (1920).
269. HALBAN, H. v., G. KORTÜM u. M. SEILER: Z. phys. Chem. **170**, 351 (1934); **173**, 449 (1935).
270. KOLTHOFF, J. M.: Säuren, Basen, Indikatoren. Berlin 1932.
271. MICHAELIS, L., u. M. MIZUTANI: Z. phys. Chem. **116**, 135, 350 (1925); **18,1** 318, 327 (1925).
272. WYATT, P. A. H., and R. P. BELL: Disc. Far. Soc. **24** (1957).
273. BECKEY, H. D.: Z. Naturf. **14a**, 712 (1959); **15a**, 822 (1960).
274. SAMOILOW, O. J.: Dokl. Akad. Nauk UdSSR **102**, 1173 (1955); — Disc. Far. Soc. **24**, 141 (1957); — Zhur Fiz. Khim. UdSSR **33**, 1147 (1959).
275. Privatmitteilung O. J. SAMOILOW.
276. HAAS, C.: Physics Letters **3**, 126 (1962).
277. KRAUSS, H.: Naturwiss. Rdschau **14**, 176 (1961).
278. WATARI, T.: Bull. Tokyo Institute Technology B **2**, 5, 28 (1950).
278a. TAUBE, H.: J. phys. Chem. **58**, 523 (1954). — JACKSON, J. A., J. F. LEMONS, and H. TAUBE: J. chem. Phys. **32**, 533 (1960).
279. LAUE, J. A., and J. A. SAXTON: Proc. Roy. Soc. **213**, 400 (1952).
279a. SAXTON, J. A.: Proc. Roy. Soc. **213**, 473 (1952).
280. DAVIES, M.: Quart. Rev. **8**, 256 (1954).
281. HASTED, J. B., D. M. RITSON, and C. H. COLLIE: J. chem. Phys. **16**, 1 (1948).
282. Vortrag E. WICKE GdCh-Kolloquium Darmstadt 20. 1. 1964.
283. ZIMMERMANN, H.: Angew. Chem. **76**, 1 (1964).
284. RITSON, D. M., and J. B. HASTED: J. chem. Phys. **16**, 11 (1948).
285. HOFMEISTER, F.: Arch. exp. Path. Pharm. **25**, 295 (1890); **28**, 210 (1891).
286. SCHULZE, H.: J. prakt. Chem. **25**, 431 (1882).
287. HARDY, W. B.: Z. phys. Chem. **33**, 391 (1900).
288. OVERBEEK, J. TH. G.: In: H. R. KRUYT, Colloid Science I, S. 307. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1952.
289. EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, 2, S. 1350. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. — FREUNDLICH, H.: Z. phys. Chem. **44**, 151 (1903). — ISHIZAKA, N.: Z. phys. Chem. **83**, 97 (1913).
290. BANCROFT, W. D.: 2. Report Colloid Chemistry and its General and Ind. Applications, London 1918, S. 8.
291. STAUFF, J.: Kolloidchemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.
292. BÜCHNER, E. H., u. D. KLEIJN: Proc. Sect. Science Acad. Wiss. Amsterdam **30**, 740 (1927).
293. —, and G. POSTMA: Proc. Sect. Science Acad. Wiss. Amsterdam **34**, 699 (1931).

294. Bruins, E. M.: Proc. Acad. Science Amsterdam **35**, 107 (1932).
295. Büchner, E. H.: Koll.-Z. **75**, 1 (1936).
296. Voet, A.: Chem. Rev. **20**, 169 (1937).
297. Tourila, P.: Koll.-Beih. **22**, 191 (1926); **27**, 44 (1928).
298. Büchner, E. H., A. Voet u. E. M. Bruins: Proc. Acad. Science Amsterdam **35**, 563 (1932).
299. — E. M. Bruins, and J. H. C. Merkel: Proc. Acad. Science Amsterdam **35**, 569 (1932).
300. Meyerstein, D., and A. Treinin: J. phys. Chem. **66**, 446 (1962).
301. Kortüm, G.: Z. phys. Chem. **30**, 317 (1935); **33**, 1, 243 (1936) (Beeinflussung der Eosinabsorption).
302. Vgl. z.B. Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1957.
303. Kortüm, G.: Ahrend's Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart 1936.
304. Bjerrum, L. N.: Z. Elektrochem. **24**, 321 (1918).
305. Noyes, A. A.: Z. phys. Chem. **52**, 634 (1904).
306. Frank, H. S., and M. W. Evans: J. chem. Phys. **13**, 524, 478, 493 (1945).
307. Duncan, J. F., and D. L. Kepert: In: W. J. Hamer, The structure of electrolytic-solutions, S. 398. London: Chapman & Hall 1959.
308. Jœrgensen, Chr.: Acta Chem. Scand. **9**, 1362 (1955).
309. Freed, S.: Rev. mod. Phys. **14**, 105 (1942). — Freed, S., E. V. Sayre, and D. G. Miller: J. chem. Phys. **26**, 109 (1957).
310. Ewald, E.: Ann. Phys. **34**, 209 (1939).
311. Platzmann, R., u. J. Franck: Z. Physik **138**, 411 (1954). — Smith, M., and M. C. R. Symons: Disc. Far. Soc. **24**, 206 (1957); — Trans. Far. Soc. **54**, 340 (1958). — Stein, G., and A. Treinin: Trans. Far. Soc. **55**, 1086 (1959). — Farkas, A., and L. Farkas: Trans. Far. Soc. **34**, 1113 (1938). — Maruyama, A., M. Shimoji and K. Nina: Bull. chem. Soc. Japan **34**, 1243 (1961).
312. Shui-Lin Lin u. Tzu-ching Huang: Sci. Sinica (Peking) **10**, 700 (1961).
313. Mints, S., u. A. Ugnevskaya: Radio Khimiga **3**, 137 (1961); — Chem. Abstr. **59**, 10992d.
314. Halban, H. v., u. J. Eisenbrand: Z. phys. Chem. **132**, 401 (1928); **146**, 294 (1929).
314a. Suhrmann, R., u. P. Huppert: Z. phys. Chem. **116**, 313 (1925).
315. Morris, D. F. C.: J. Inorg. & Nuclear Chem. **6**, 295 (1958); — Rec. Trav. Pays Bas **78**, 150 (1959).
315a. Voet, A.: Trans. Far. Soc. **32**, 1301 (1936).
316. Webb, T. J.: J. Am. Chem. Soc. **48**, 2589 (1926).
317. Born, M.: Z. Phys. **1**, 45 (1920).
318. Eley, D. O., and M. W. Evans: Trans. Far. Soc. **34**, 1093 (1938).
319. Genov, L.: Bulgar. Akad. Nauk. Izvest. Khim Inst. **4**, 251 (1956).
320. Kapustinskii, A. F.: Zhur. Fiz. Khim **32**, 1648 (1958).
321. Bancroft, W. D., and L. P. Gould: J. phys. Chem. **38**, 209 (1934).
322. Shoorley, J. N., and B. J. Alder: J. chem. Phys. **23**, 805 (1955).
323. Fahricand, B. P., and S. Goldberg: J. chem. Phys. **34**, 1624 (1961).
324. Hertz, H. G., u. W. Spalthoff: Z. Elektrochem. **63**, 1105 (1959).
325. Hindmann, J. C.: J. chem. Phys. **36**, 1000 (1962).
326. Axtmann, R. C.: J. chem. Phys. **30**, 340 (1959).
327. Valiev, K. A., u. B. M. Khabibullin: Zhur. Fiz. Khim **35**, 2265 (1961); — Chem. Abstr. **56**, 2096d.
328. Eucken, A.: Z. Elektrochem. **52**, 1 (1948).
329. Bell, R. P.: Endeavar **27**, 31 (1958).

330. Vgl. z. B. BOURION, F., E. ROUYER et O. HUN: Compt. Rend. **204**, 1420 (1937).
BOURION, F., et E. ROUYER: Compt. Rend. **197**, 197 (1933); **198**, 1490 (1934); **201**, 65 (1935); **205**, 662 (1937); **206**, 1967 (1938).
RUGVEN, V.: Chem. Weekblad **53**, 29 (1957); — Rec. Trav. chim. **56**, 1111 (1937); **73**, 465 (1954).
GELLINGS, P. J.: Chem. Weekblad **72**, 739 (1953); **50**, 522 (1954).
REMY, H., u. W. NIEMITZ: Z. anorg. Chem. **258**, 257 (1949).
REMY, H.: Fortschr. d. Chem. Phys. u. Phys. Chem. **19**, 64 (1927).
DARMOIS, E.: J. phys. Rad. **2**, 2 (1941).
HEPBURN, H. C.: Phil. Mag. **25**, 1074 (1938).
SCHREINER, E.: Z. anorg. Chem. **135**, 333 (1924).
BJERRUM, L. N.: Z. anorg. Chem. **109**, 275 (1919).
BRÜLL, L.: Gazz. chim. ital. **64**, 624 (1934).
ULICH, H.: Z. Elektrochem. **36**, 504 (1930)..
KOSAKEWITSCH, P. P., u. U. A. ISMAILOW: Z. phys. Chem. **150**, 308 (1930).
MOESVELD, A. L. TH., u. H. J. HARDON: Z. phys. Chem. **155**, 238 (1931).
BABOROVSKY, G.: Z. phys. Chem. **168**, 135 (1934).
BABOROVSKY, J., J. VELISEK et A. WAGNER: J. chim. Phys. **25**, 476 (1928).
331. RIESENFELD, E. H., u. B. REINHOLD: Z. phys. Chem. **66**, 672 (1909).
332. REMY, H.: Z. phys. Chem. **89**, 467 (1915).
333. BRINTZINGER, H., u. C. RATANARAT: Z. anorg. Chem. **222**, 113 (1935). — BRINTZINGER, H., C. RATANARAT u. H. OSSWALD: Z. anorg. Chem. **223**, 101 (1935).
334. POWELL, R. E.: J. phys. Chem. **58**, 528 (1954).
335. FREUNDLICH, H., u. H. A. ABRAMSON: Z. phys. Chem. **133**, 51 (1928).
336. Vgl. z. B. ULICH, H.: Z. Elektrochem. **36**, 497 (1930). — KORTÜM, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1957.
337. WOOD, R. H.: J. phys. Chem. **63**, 1347 (1959).
338. FEATES, F. S., and J. G. IVES: J. Chem. Soc. 2798 (1956).
339. EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, 2, S. 1048. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1944.
340. FRANK, H. S., and A. L. ROBINSON: J. chem. Phys. **8**, 933 (1940).
341. GLUECKAUF, E.: Trans. Far. Soc. **51**, 1235 (1955).
341a. STOCKES, R. H., and R. A. ROBINSON: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1870 (1948).
342. BARRNATT, S.: J. chem. Phys. **20**, 278 (1952).
343. FREYER, E. B.: J. Am. Chem. Soc. **53**, 1313 (1931).
344. BACHEM, CH.: Z. Physik **101**, 541 (1936). — FALKENHAGEN, H., u. CH. BACHEM: Z. Elektrochem. **41**, 570 (1935).
345. SURYANARAYANA, M.: J. Acoust. Soc. Am. **33**, 1245 (1961).
346. WEISLER, A.: J. chem. Phys. **15**, 210 (1947).
347. FÖRSTER, TH.: Fluoreszenz organischer Verbindung, S. 184. Göttingen: Vandenhoek & Rupprecht 1951.
348. KATHEDER, F.: Koll.-Z. **92**, 299 (1940); **93**, 28 (1940).
349. MUKERJEE, P.: J. phys. Chem. **65**, 740, 744 (1961). — WASHBURN, E. W.: Jahrb. Radioaktivität **5**, 5539 (1908).
350. STEWART, G. W.: Proc. Iowa Acad. Sci. **45**, 188 (1938).
351. — J. chem. Phys. **11**, 72 (1943); **7**, 869 (1939).
352. ULICH, H.: Angew. Chem. **49**, 279 (1936).
353. SAMOILOW, O. J.: Izvest. Akad. Nauk UdSSR, Otdel Khim Nauk **1959**, 931.
354. KOPELIOVITSCH, A. V.: Zhur. Struktur Khim **2**, 279 (1961).
355. EVJEN, H. M., and F. ZWICKY: Phys. Rev. **33**, 861 (1929).
356. YASUNAGA, T.: J. Sci. Hiroshima Univ. Soc. A **23**, 133 (1959).
357. BRIDGEMAN, P. W.: The Physics of high Pressure. London: Bell 1931.

358. COLLINS, J. R.: Phys. Rev. **36**, 305 (1930).
359. SCHULTZ, J. W., and D. F. HORNIG: J. phys. Chem. **65**, 2131 (1961).
360. WESTON, R. E.: Spectrochim. Acta **18**, 1257 (1962).
361. GERLACH, W.: Naturwissenschaften **18**, 63 (1930); — Phys. Z. **31**, 695 (1930).
362. MEYER, E. H. L.: Phys. Z. **31**, 509, 510, 699 (1930).
363. — Phys. Z. **32**, 293 (1931).
364. SCHADE, H., u. H. LOHFERT: Koll.-Z. **51**, 65 (1930).
365. MEYER, H. H.: Ann. Phys. **5**, 701 (1930).
366. BRODY, G. W.: J. chem. Phys. **33**, 1079 (1960).
367. STEWART, G. W.: Proc. Iowa Acad. Sci. **47**, 283 (1940).
368. DESPRETZ, M.: Ann. Chim. Phys. **70**, 49 (1839); **73**, 296 (1840).
369. WRIGHT, R.: J. Chem. Soc. **65**, 119 (1919).
370. SIMON, A., W. HAUFFE, TH. REETZ u. R. PREISSLER: Z. anorg. Chem. **230**, 135 (1936).
371. RABEL, K., u. W. ÜBERREITER: Makromol. Chemie **68**, 12 (1963).
372. BARTUNEK, R.: Koll.-Z. **133**, 125 (1953); **146**, 35 (1956); — Kolloidchem. makromol. Naturstoffe **18**, 24 (1958); — Das Papier **7**, 153 (1963).
373. BARCHEWITZ, P., L. HENRY et J. CHÉDIN: J. chim. Phys. **48**, 590 (1951).
374. ÅKERLÖF, G.: J. Am. Chem. Soc. **49**, 2971 (1927); **50**, 737 (1928); **51**, 984 (1929).
375. BRÖNSTED, J. N.: Z. phys. Chem. **102**, 171 (1922); — Chem. Rev. **5**, 230 (1928).
376. FOWLER, D. L., W. V. LOEBENSTEIN, D. B. PALL and CH. A. KRAUS: J. Am. Chem. Soc. **62**, 1140 (1940).
377. Vortrag E. WICKE, GdCh-Kolloquium Darmstadt 20. 1. 1964.
378. LUCK, W.: Vortrag VTCC Ludwigshafen v. 7. 12. 63. Mell. Textilberichte (im Druck).
379. ILLERS, K. H.: Makromol. Chemie **38**, 168 (1960).
380. HIBBERD, G. E., and A. E. ALEXANDER: J. phys. Chem. **66**, 1854 (1962).
381. VICKERSTAFF, TH.: The physical Chemistry of "Dyeing". London: Oliver & Boyd 1954.
382. NEALE, S. M., and A. M. PATEL: Trans. Far. Soc. **30**, 905 (1934).
383. WIKTOROFF, P. P.: Koll.-Z. **55**, 72 (1931).
384. KORTÜM, G.: In: Zwischenmolekulare Kräfte. Biophys. Arbeitstagg 1949, S. 87. Karlsruhe: Braun; — Z. phys. Chem. **30**, 1 (1935); — Z. Elektrochem. **42**, 287 (1936); — Lehrbuch der Elektrochemie, S. 201. Weinheim: Verlag Chemie 1957.
385. LANGE, J.: Z. phys. Chem. **168**, 147 (1934); **177**, 193 (1936).
386. — u. E. HERRE: Z. phys. Chem. **181**, 329 (1938).
387. HOFMANN, U.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. **26**, 21 (1949).
388. CZERCH, W., K. FRÜHAUF u. U. HOFMANN: Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37**, 255 (1960).
389. HOFMANN, U., R. FAHN u. A. WEISS: Koll.-Z. **151**, 97 (1957).
390. FRÜHAUF, K., W. BURCK u. U. HOFMANN: Koll.-Z. **180**, 150 (1962).
391. JOHNSON, A. L., and F. M. NORTON: J. Am. Ceram. Soc. **25**, 337 (1942).
392. AMPHLETT, C. B.: Endeavar **17**, 149 (1958).
393. ZUNDEL, G., H. NOLLER u. G. M. SCHWAB: Z. Elektrochem. **66**, 122 (1962).
394. WATANABE, K., u. T. SASAKI: Koll.-Z. **172**, 185 (1960).
395. DASAY, N. E.: Propertes of Ordinary Water Substance. New York: Reinhold & Co. 1950.
396. LAWSON, A. W., and A. J. HUGHES: In: R. S. BRADLEY, High Pressure Physics and Chemistry. London and New York: Acad. Press 1963.

(Abgeschlossen am 20. Januar 1964)

Dr. WERNER LUCK, BASF-Hauptlabor, 67 Ludwigshafen a. Rhein

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 4, S. 782—806 (1965)

Die Trennung von Mikromengen organischer Feststoffgemische durch einen triboelektrischen Effekt

Von

H. SCHILDKNECHT und H. LÖBLEIN

Mit 20 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Seite

1. Einleitung 782
2. Elektrostatische Methoden zur Aufbereitung und Trennung von Stoffgemischen 783
   2.1. Allgemeines 783
   2.2. Berührungselektrizität 783
   2.3. Vorgänge im Trennfeld 787
3. Das Trennverfahren 790
   3.1. Die Trennapparaturen 790
   3.2. Arbeitstechnik 793
   3.3. Die Trennung von Stoffgemischen 794

Literatur 806

1. Einleitung

Die großen Fortschritte der organischen Chemie der letzten Jahrzehnte — besonders die der Naturstoff- und Biochemie — sind letzten Endes der Erfindung und Entwicklung neuartiger Trennverfahren zu verdanken. Die überwiegende Zahl der gebräuchlichen Trennverfahren beruht auf thermodynamischen Phasengleichgewichten, wobei die beim Phasenübergang auftretenden, meist geringen Trenneffekte (Konzentrationsverschiebungen) ausgenutzt werden. Die Möglichkeit einer großen Vervielfältigung dieser Einzeltrenneffekte (z.B. in Kolonnen) bewirkt bei diesen Verfahren ihre enorme Leistungsfähigkeit. Es ist gleichgültig, ob man hierbei ein Phasengleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase (fraktionierte Kristallisation, Säulenchromatographie, Zonenschmelzen, Kolonnenkristallisieren), zwischen flüssigen Phasen (Papierchromatographie, Gegenstromverteilungen) oder zwischen flüssiger und gasförmiger Phase (Rektifikation, Gaschromatographie) in Betracht zieht.

Von Anwendung elektrostatischer Trennverfahren zur Trennung organischer Stoffgemische ist bislang nichts bekannt geworden. Bei ihnen bilden Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften der Stoffe die Grundlage für die Trennung.

2. Elektrostatische Methoden zur Aufbereitung und Trennung von Stoffgemischen

2.1. Allgemeines

Unter elektrostatischen Trennverfahren versteht man Verfahren zur Aufbereitung und Trennung von Gemengen feinkörniger bis staubfeiner Stoffe auf Grund unterschiedlicher elektrischer Eigenschaften der Komponenten mit Hilfe elektrostatischer Hochspannungsfelder.

Die geschichtliche Entwicklung dieser Verfahren reicht bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts zurück. Die Impulse zu ihrer Entwicklung gingen vom Bergbau aus, weil man hier schon seit langem vor das Problem einer wirtschaftlichen und zweckmäßigen Aufbereitung körnigen Massenguts gestellt war.

Sie sind daher ausschließlich technische Verfahren, die den Durchsatz großer Mengen, wie sie eben im Bergbau bei der Gewinnung der Rohstoffe Kohle, Erz und Mineralien anfallen, erlauben. Ihre Bedeutung erlangten die Verfahren allerdings erst seit der Zeit, als es möglich war, die für die elektrostatischen Felder nötigen Hochspannungen zu erzeugen.

Das Prinzip der wichtigsten elektrostatischen Trennmethoden besteht darin, die in einer bestimmten Richtung bewegten, feinkörnigen Teilchen des zu trennenden Gemenges elektrisch aufzuladen und anschließend mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung abzulenken. Die Aufladung der stofflich verschiedenen Teilchen des Gemenges kann dabei gleichnamig (z.B. durch Sprühelektrode mit Koronaentladung) oder ungleichnamig (durch Ausnutzung berührungselektrischer Effekte) erfolgen (*15, 20*). Von den beiden Möglichkeiten der Aufladung ist die ungleichnamige der gleichnamigen vorzuziehen, da man ohne Sprühelektrode einfacher arbeitet und die Trennwirkung im Hochspannungsfeld größer wird, weil die stofflich verschiedenen Komponenten zu beiden Feldgrenzen hin abgelenkt werden. Schließlich ergibt sich eine größere Spezifität der erreichbaren Trennung. Denn für die ungleichnamige Aufladung, unter Ausnutzung des berührungselektrischen Effekts (innige Berührung der Komponenten und ihre darauffolgende räumliche Trennung) ist ein Unterschied der Dielektrizitätskonstanten der Komponenten ausschlaggebend. Von den beiden Stoffgrößen — Dielektrizitätskonstante und Oberflächenleitfähigkeit — aber, ermöglicht die Dielektrizitätskonstante für organische Stoffe zweifellos eine größere Differenzierung der zu trennenden Komponenten.

2.2. Berührungselektrizität

THALES (um 600 v. Chr.) berichtet bereits von der Eigenschaft des Bernsteins, nach dem Reiben leichte Körperchen anzuziehen. In späterer Zeit hat man dann nachweisen können, daß diese Eigenschaft nicht nur

dem Bernstein zukommt, sondern daß viele andere Stoffe ebenfalls diese Eigenschaft besitzen. Es ist heute allgemein bekannt, daß man durch Reiben eines Glasstabes mit einem Wollappen diesen elektrisch aufladen kann.

Man nennt daher diese Art der Elektrizitätserregung auch heute noch „Reibungselektrizität", obwohl diese Benennung nur historisch bedingt ist und nicht das Wesentliche des Vorganges trifft. Man spricht besser von Berührungselektrizität, zuweilen wird auch die Bezeichnung Triboelektrizität gebraucht. PERUCCA (*14*) beschreibt den Vorgang wie folgt:

„Man versteht unter triboelektrischem Effekt die Erscheinung der Abtrennung entgegengesetzter elektrischer Ladung mittels Reibung zweier Körper; die Triboelektrizität zeigt sich als eine Elektrisierung der Flächen beider Körper, welche bis zum Kontakt genähert, miteinander gerieben und dann getrennt werden. Von beiden Körpern muß wenigstens einer ein Isolator sein."

Was den Aggregatzustand der beiden Komponenten betrifft, so ist das Auftreten elektrischer Ladungen durchaus nicht auf das System fest/fest beschränkt. Außer am System gasförmig/gasförmig wurde statische Elektrizitätserregung hinsichtlich des Aggregatzustands der das System aufbauenden Komponenten an allen anderen Kombinationen beobachtet. So konnten berührungselektrische Effekte bei Bewegung von Flüssigkeiten oder Gasen gegen feste Körper oder Flüssigkeiten festgestellt werden (*7*); weiterhin beim Zerstäuben von Flüssigkeiten und Pulvern. Selbst der kurzzeitige, elastische Stoß zweier fester Körper kann bereits zum Austausch elektrischer Ladung führen (*16, 21*).

Im Rahmen dieser Arbeit sind von besonderem Interesse die sog. staubelektrischen Erscheinungen. RUDGE (*17*) hat über die Elektrizitätserregung beim Aufsteigen einer Staubwolke umfangreiche Untersuchungen angestellt. Es wurden insgesamt 185 Staubarten aller Körperklassen, sowohl anorganischer wie organischer Natur, geprüft. RUDGE fand als Ergebnis seiner Untersuchungen, daß sich alle Arten staubfeiner Substanzen beim Aufwirbeln durch einen Luftstrom elektrisch aufladen, und daß die Art der Ladung auf den Staubteilchen von der chemischen Natur des Staubes abhängt. Aber auch gleichartige Stoffe, wie Glaskugeln, die über eine Platte aus derselben Glassorte rollen, laden sich auf. Beim Reiben von Eisstücken aneinander treten ebenfalls entgegengesetzte Ladungen auf.

In diesem Zusammenhang stellte BÖNING (*2*) interessante Versuche an: Bläst man Staub eines beliebigen Isolierstoffes gegen eine Fläche aus dem gleichen Stoff, so erweisen sich die Staubteilchen als elektrisch geladen. Wird dagegen derselbe Staub von einer Fläche aus dem gleichen Stoff abgeblasen, so trägt der Staub ebenfalls elektrische Ladungen,

aber mit dem entgegengesetzten Vorzeichen. Bei Untersuchungen über die durch einen Luftstrahl aufgewirbelten Staubwolken hat BÖNING gefunden, daß die feineren Teilchen Ladungen des einen Vorzeichens, die größeren dagegen die des anderen besitzen.

Abschließend soll hier bereits erwähnt werden, daß noch viele äußere Faktoren, wie Oberflächenbeschaffenheit, Luftfeuchtigkeit u.a. die berührungselektrischen Erscheinungen in oft unübersehbarer Weise beeinflussen können, so daß es sehr schwer ist, vom gesamten Fragenkomplex ein einheitliches Bild zu bekommen.

Bei den berührungselektrischen Erscheinungen handelt es sich sicher um reine Grenzflächeneffekte.

Uns interessierten deswegen die berührungselektrischen Erscheinungen an beliebigen organischen Stoffen und damit auch die theoretischen Vorstellungen von HELMHOLTZ u. a. über die Struktur der Phasengrenzen zwischen zwei in Kontakt stehenden Metallen (Volta-Effekt) und über die Struktur der Phasengrenzen zwischen den Phasen einer einfachen Elektrode Metall/Elektrolytlösung. Danach sind die sich berührenden Phasengrenzschichten anders beschaffen als das Phaseninnere: sie bilden eine elektrochemische Doppelschicht. Das Zustandekommen dieser elektrochemischen Doppelschicht und die damit verbundene Existenz eines elektrostatischen Feldes im Dielektrikum muß auch bei der Berührung zweier Isolatoren angenommen werden. Allerdings dürften als übergangsfähige Ladungsträger im Falle zweier Nichtleiter, wenn man dabei von der Möglichkeit oberflächlich adsorbierter Fremdionen absieht, nur Elektronen in Frage kommen. Die elektrochemische Doppelschicht kann also als die eigentliche Ursache der berührungselektrischen Erscheinungen betrachtet werden.

Die räumliche Trennung der in Kontakt stehenden Phasen hat die Trennung der Doppelschicht und damit gleichzeitig die Trennung der im elektrochemischen Gleichgewicht vorhandenen gegenpoligen Überschußladungen der beiden Phasen zur Folge. Voraussetzung für das Zustandekommen der berührungselektrischen Aufladungen ist, daß wenigstens eine der beiden Phasen ein Isolator oder schlechter Leiter ist. Bei hinreichender Leitfähigkeit beider Phasen findet während des Trennvorgangs ein Ausgleich der entgegengesetzten Ladungen statt und es kann daher nicht zu einer Aufladung der beiden Phasen kommen [vgl. hierzu LANGE und GÖHR (*9*)]. Von Einfluß auf die Art der Aufladung können auch adsorptiv gebundene Ionen sein. Besonders die Versuche von BÖNING (*2*) haben gezeigt, daß die beiden Komponenten zur Aufnahme entgegengesetzter Ladungen chemisch gleich sein können. Ferner geht aus den Böningschen Versuchen hervor, daß das Vorzeichen der Ladung einer Staubart u. a. auch von der Versuchsführung abhängt.

2.2.1. Zusammenhang zwischen Richtungssinn der Ladungen und chemischer Natur der Stoffe

Als erster hat wohl DAVY einen Zusammenhang zwischen Ladungssinn und chemischem Charakter beobachtet. Er fand, daß sich Metalle (Kupfer, Zink, Zinn) bei der Berührung mit trockenen Säuren (Oxal-, Benzoe-, Bernstein-, Borsäure) positiv, bei Berührung mit trockenen, basischen Oxyden (Kalk, Strontium- und Magnesiumoxyd) negativ laden.

Zum selben Ergebnis kam später KNOBLAUCH (*8*). Er bestimmte die Ladungen, die Platin, Glas, Schwefel und Paraffin bei der Berührung und nachfolgender Trennung mit pulverförmigen Substanzen annahmen. Insgesamt wurden 75 Körper untersucht, darunter viele organische Stoffe. Die Versuchstechnik bestand darin, daß das Vorzeichen der Ladung bestimmt wurde, die die obengenannten, plattenförmigen Stoffe annahmen, wenn die pulverförmigen Substanzen mit ihnen in Berührung gebracht und dann getrennt wurden. Die Trennung erfolgte durch Drehung der Unterlage, wobei die aufgestreuten Substanzen von selbst abglitten oder abgeklopft wurden.

Das Vorzeichen der Ladungen von Staubwolken, die beim Aufwirbeln pulverförmiger Substanzen durch einen Luftstrom entstehen, hat RUDGE (*17*) in umfangreichen systematischen Versuchen bestimmt. Zur Untersuchung gelangten 185 Substanzen der verschiedensten chemischen Körperklassen.

Die Versuchsergebnisse von RUDGE zeigen wieder einen engen Zusammenhang zwischen Richtungssinn der elektrischen Ladungen und chemischem Charakter der aufgewirbelten Substanzen. Nichtmetalle ergaben im allgemeinen positiv geladene Staubwolken, wenn die feinzerteilten Substanzen durch einen Luftstrom aufgewirbelt wurden; Metalle dagegen waren, von einigen Ausnahmen abgesehen, negativ geladen. An den organischen Säuren wurden durchweg positive Ladungen beobachtet, während bei den Oxyden wiederum das chemische Verhalten in Lösung für das Vorzeichen der Ladung maßgebend war. Die Säureanhydride luden sich wie die Säuren selbst positiv, die Basenanhydride zeigten dagegen negative Aufladungen, ebenso organische Amine. Ein Unterschied des Richtungssinns der Aufladung liegt auch im Falle neutraler und saurer Salze vor. An Kaliumchromat und Tricalciumphosphat wurden negative, an Kaliumbichromat und Monocalciumphosphat positive Ladungen festgestellt.

Zu starken Aufladungen führte das Aufwirbeln von Alkaloiden und Glykosiden. Tropanalkaloide (Cocain und Atropin), Opiumalkaloide (Morphin und Codein), Strychnosalkaloide (Strychnin und Brucin) und Chinarindenalkaloide (Chinin und Cinchonin) nahmen negative Ladungen an, während Purine positive Ladungen zeigten. Positive Ladungen wurden auch an Glykosiden beobachtet.

Bei erster Betrachtung scheinen sich nun die Ergebnisse von KNOBLAUCH und RUDGE im Falle der Säuren und Oxyde völlig zu widersprechen. Die Versuchsergebnisse der beiden Forscher sind aber praktisch nicht miteinander vergleichbar, weil die angewandten Untersuchungsmethoden voneinander prinzipiell verschieden waren. Eines aber zeigten beide Arbeiten deutlich, daß nämlich verschiedene Stoffe einer Körperklasse unter gleichen Versuchsbedingungen Ladungen mit dem gleichen Vorzeichen annehmen.

Man hat früher die berührungselektrischen Erscheinungen vom Standpunkt der Ionentheorie zu erklären versucht. Hierbei spielte die Löslichkeit von Ionen in verschiedenen Medien eine Rolle. Diese steht aber nach NERNST in enger Beziehung mit den Dielektrizitätskonstanten ε der Medien. So kam COEHN (*6*) zu der nach ihm benannten Regel über Richtungssinn der Elektrisierung bei der Berührung und nachfolgender Trennung zweier dielektrischer Stoffe. Sie lautet:

„Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegen den Stoff mit niederer Dielektrizitätskonstante. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe."

Die Regel besitzt nicht nur Gültigkeit für die Systeme festes Dielektrikum/festes Dielektrikum, sondern wurde auch an den Systemen festes Dielektrikum/flüssiges Dielektrikum (*4*) und flüssiges Dielektrikum/Gas (*5*) bestätigt gefunden.

Da es sich bei den berührungselektrischen Vorgängen um Oberflächeneffekte handelt, ist zu beachten, daß eigentlich nur die Dielektrizitätskonstanten der Oberflächen der in Kontakt gebrachten Stoffe, nicht die der Gesamtkörper, für die Ladungsverteilung maßgebend sind. Ein adsorbierter Wasserfilm oder eine eventuell vorhandene oberflächliche Oxydschicht können die Verhältnisse u. U. grundlegend verändern.

Auf Grund der Coehnschen Regel ist der Idealfall für die gegenseitige, ungleichnamige Aufladung eines pulverförmigen Zweistoffgemisches dann gegeben, wenn das zu trennende Gemisch vor dem Trennprozeß nur mit solchen Stoffen (z. B. Material der Reibschale, des Substanzbehälters, der Zerstäuberdüse) in Berührung kommt, deren Dielektrizitätskonstante zwischen denen der beiden Komponenten liegt.

2.3. Vorgänge im Trennfeld

2.3.1. Verhalten der geladenen Teilchen

Den Vorgängen im elektrischen Feld liegen für geladene Teilchen die Beziehungen zwischen elektrisch geladenen Körpern (Coulombsches Gesetz) zugrunde. Gelangt ein geladenes Teilchen ins Feld, so wird es von seiner ursprünglichen Bahn zur entgegengesetzt geladenen Feld-

grenze hin abgelenkt. Die Größe der Ablenkung hängt dabei von der Masse und Ladung des Teilchens, sowie von der Höhe der Feldstärke ab. Sollen die Teilchen bis zu den Elektroden abgelenkt werden, spielt noch die Länge des Feldes und die Geschwindigkeit der Teilchen eine Rolle. Dabei wird die Ablenkung durch größere Teilchenladung, größere Feldstärke und größere Länge des Feldes verstärkt, während größere Masse und Geschwindigkeit der Teilchen der Ablenkung entgegen wirken.

Ein wesentlicher Vorteil eines elektrostatischen Trennverfahrens auf berührungselektrischer Grundlage ist u. a., daß es in weiten Grenzen von der Korngröße der zu trennenden Substanzen unabhängig ist. Der pulverisierte Stoff kann innerhalb weiter Grenzen in den verschiedensten Kornklassen vorliegen, ohne daß dadurch die Trennung beeinflußt wird. Andererseits muß aber beachtet werden, daß zu große Partikel eine Trennung schwieriger gestalten oder sogar unmöglich machen. Bei größeren Teilchen ist die Oberfläche im Verhältnis zur Teilchenmasse bedeutend kleiner als bei den kleineren. Da man annehmen muß, daß die Ladungsdichte auf gleichartigen Teilchen gleich ist, ist daher die Ladung auf den größeren Partikeln im Verhältnis zur Masse sehr viel kleiner. Bei gegebener Feldstärke kann daher die ablenkende Kraft u.U. nicht mehr ausreichen, das größere Teilchen auf eine für die Trennung erforderliche Bahn abzulenken. Der Ablenkeffekt im Trennfeld ist also für die kleineren Teilchen günstiger, erstens wegen der geringeren Masse und zweitens wegen der im Verhältnis zur Masse größeren Ladung [vgl. hierzu auch LANGER (*10*)].

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der Aufladung aufgewirbelter Staubsorten in Abhängigkeit von der Korngröße erhalten wurden. Es hat sich gezeigt, daß nur bei den kleinsten Korngrößen keine ungeladenen Teilchen vorkommen (*3*).

Die elektrische Feldstärke kann wegen der Durchbruchfeldstärke in Luft im Höchstfall ca. 3 kV/mm betragen. Während hohe Feldstärken die Ablenkung der Teilchen positiv beeinflussen, können sie sich auf den Trennerfolg sehr nachteilig auswirken. Bei hohen Feldstärken muß beachtet werden, daß an den Kanten und Unebenheiten der Kondensatorplatten Sprühentladungen auftreten. Die dadurch entstehenden Ionen würden mit den Teilchen im Feld in Wechselwirkung treten, sie wahllos auf- und entladen und daher eine Trennung mehr oder weniger unmöglich machen.

Diese Überlegungen wurden im Experiment eindrucksvoll bestätigt.

2.3.2. Polarisationserscheinungen und ihr Einfluß auf den Trennerfolg

Gelangen infolge ungenügender Aufladung oder von Ladungsverlusten ungeladene Teilchen in das Trennfeld, so treten Polarisations-

erscheinungen auf, die sich u. U. auf den Trennerfolg auswirken können. Die elektrische Polarisation der Staube wurde vor allem wegen ihrer Bedeutung für die Elektrofilterung von WINKEL (*22*) näher untersucht.

Im folgenden sollen nun diese Erscheinungen, die zweifellos auch für die elektrostatische Trennung von Bedeutung sind, kurz erörtert werden. In einem homogenen Feld verhält sich, nach Orientierung in Feldrichtung, ein polarisiertes Teilchen vollkommen ruhig, im inhomogenen elektrischen Feld dagegen kommt es zu Bewegungserscheinungen. Hier wird das Teilchen von Stellen geringerer Feldstärke in solche höherer Feldstärke wandern.

Das homogene elektrische Feld des Trennkondensators kann nun durch die Staubteilchen in kaum übersehbarer Form gestört werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Teilchen die in ihrer Nähe verlaufenden Feldlinien ablenken und auf sich hinrichten. Die Folge ist, daß sich im äußeren Feld Inhomogenitätsbereiche ausbilden.

Starke Inhomogenitäten treten nun auch beim elektrostatischen Trennvorgang an den Elektrodenplatten auf. Sie entstehen an den Stellen der Elektroden, wo sich bereits Teilchen niedergeschlagen haben. Die an den Elektroden anhaftenden Teilchen tragen an ihren in das Feld ragenden Spitzen starke Ladungen mit dem Sinn der jeweiligen Elektrode und führen daher zur Ausbildung starker Inhomogenitätszentren des äußeren Feldes, zu Bereichen mit stark erhöhter Feldstärke. An diesen ausgezeichneten Stellen findet nun eine weitere Abscheidung bevorzugt statt, und es kann zu einem regelrechten Wachstum der niedergeschlagenen Substanzen kommen, was zu immer größer werdenden Inhomogenitäten des äußeren Feldes führt. Diese Verhältnisse wirken sich nun auch auf die polarisierten Teilchen aus. Die Teilchen bewegen sich zu den Bereichen erhöhter Feldstärken, und es kann damit zur Abscheidung der polarisierten Teilchen an beiden Elektroden kommen.

Mit den Veränderungen des äußeren Feldes durch die polarisierten Teilchen ist eine weitere wichtige Erscheinung verbunden: das erhöhte Koagulationsbestreben der Teilchen. Bei Feldstärken, die größer sind als 5 kV/cm, kann die Koagulation das Vieltausendfache der natürlichen Aerosolzusammenballung übersteigen. Derartig hohe Feldstärken können polarisierbare Aerosole in Bruchteilen von Sekunden niederschlagen.

Die erörterten Vorgänge wirken sich nun natürlich für die Elektrofilterung sehr günstig aus; denn hier kommt es ja nur darauf an, einem Gasstrom seinen Staubgehalt möglichst weitgehend zu entziehen. Die elektrostatische Trennung dagegen wird durch diese Erscheinungen, wie leicht einzusehen, sehr nachteilig beeinflußt werden.

3. Das Trennverfahren

3.1. Die Trennapparaturen

Das Grundprinzip des elektrostatischen Trennverfahrens ist einfach und besteht darin, das zu trennende, pulverförmige Substanzgemisch durch einen Luftstrom in das elektrische Feld eines Plattenkondensators zu blasen. An Hand eines geeigneten Modellsystems organischer Substanzen wurden zunächst die apparativen Grundlagen und die günstigsten Versuchsbedingungen durch quantitative Verfolgung des Trenneffekts ermittelt.

Abb. 1 zeigt die Trennapparatur in ihrer ersten Ausführung. Die Cuvette (*K*) dient zur Aufnahme und mittels der Zerstäubervorrichtung (*Z*) zum Zerstäuben des Trenngutes. Im Verbindungsrohr zwischen der Cuvette und den das Trennfeld begrenzenden Elektrodenplatten (*Epl*) ist in der aus der Abb. 1 ersichtlichen Weise die Düse angebracht. Cuvette und Verbindungsrohr mit Düse sind aus Glas gefertigt, die Elektrodenplatten, die auf einer Isolierscheibe befestigt werden, aus Messing. Die Zerstäubung des Gemisches erfolgt so, daß die gesamte, feinzerriebene Substanzmenge (ca. 50—100 mg) auf einmal durch einen Luftstoß in das Trennfeld befördert wird. Den Luftstoß kann man dadurch erzeugen, daß man den Verbindungsschlauch vom Gebläse zur Apparatur von Hand abklemmt, dann das Gebläse in Betrieb setzt, und, nachdem der so gestaute Luftstrom einen maximalen Druck erreicht hat, den Verbindungsschlauch kurzzeitig freigibt. Verfügt man zur Trennung nur über sehr kleine Substanzmengen, so eignet sich dafür besonders die in Abb. 2 schematisch dargestellte Apparatur.

Die Trennapparatur der Abb. 2 besteht im wesentlichen wieder aus einer Mikrocuvette (*K*), der Zerstäubervorrichtung (*Z*) und dem das Trennfeld begrenzenden Plattenkondensator (*Epl*). Die Mikrocuvette ist lediglich ein Glasrohr (Durchmesser: 0,7 cm; Länge: 3 cm), das unten durch einen Hahn, wie aus der Abbildung ersichtlich, verschlossen werden kann. Das unterhalb des Hahnes befindliche Rohrstück dient dem Anschluß des Verbindungsschlauches zum Gebläse. Die Zerstäubervorrichtung — ebenfalls aus Glas gefertigt — stellt einen oben offenen Zylinder dar, in dessen Boden zentrisch ein zu einer Düse ausgebildetes Glasrohr (mit dem Durchmesser des Cuvettenrohres) in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise eingeschmolzen ist. Der Capillardurchmesser der Düse beträgt ca. 0,5—1 mm. Die Verbindung von Zerstäuberdüse und Cuvette besorgen Kugelschliffe (NS 12). Der Zerstäuber ist in die zentrische Bohrung einer Isolierscheibe (*I*) eingepaßt, auf die die aus Messing hergestellten Elektrodenplatten (25 × 15 cm) symmetrisch zu der Bohrung montiert werden. Die Befestigungsschrauben der Elektrodenplatten können in einer Nut bewegt werden und gestatten somit eine

beliebige Einstellung des Plattenabstandes. Hochspannungskabel und Erdleitung werden durch Bohrungen in der Isolierplatte zu den Elektroden geführt. Den Kontakt stellen Bananenstecker und auf die Rückseiten der Elektrodenplatten gelötete Buchsen her. Zur Abschirmung der Elektroden dient eine Glasglocke. Als Gebläse verwendeten wir eine Medvak-Pumpe der Firma Pfeiffer, Wetzlar. Es ist

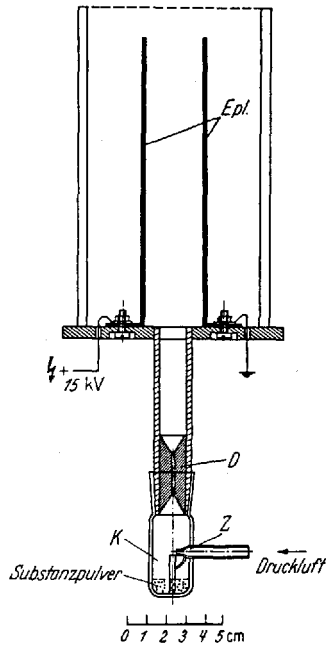


Abb. 1. Trennapparatur (erste Ausführung). *K* Cuvette; *Z* Zerstäubervorrichtung; *D* Düse; *Epl* Elektrodenplatten

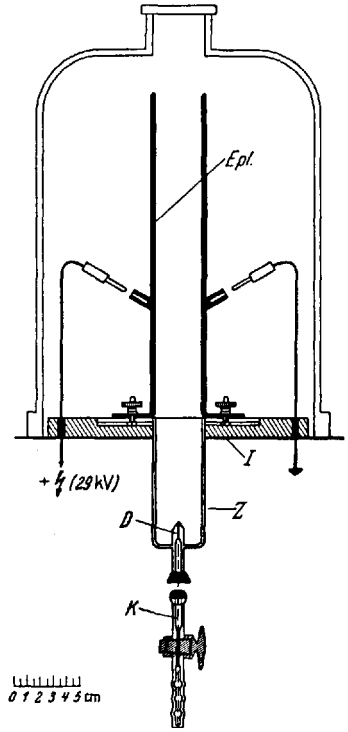


Abb. 2. Trennapparatur, schematisch (zweite Ausführung). *K* Mikrocuvette; *Z* Zerstäubervorrichtung; *D* Düse; *I* Isolierplatte; *Epl* Elektrodenplatten

vorteilhaft, zwischen Gebläse und Apparatur eine Trocknungsvorrichtung zum Trocknen des Luftstromes zu schalten.

Die Hochspannung für das Trennfeld liefert ein Gerät, das als wesentlichsten Bauteil den Hochspannungsteil eines Projektions-Fernsehgerätes enthält („Telerama" der Firma Saba, Villingen/Schwarzwald). In Abb. 3 ist das verwendete Schaltbild gezeigt. Es wurde gegenüber dem des „Telerama" in einigen Punkten geändert und damit unseren Erfordernissen angepaßt. Der im Schaltbild gestrichelt eingerahmte Teil stellt eine feste Einheit dar und wurde als Fertigteil von der Firma Saba bezogen. Die Verwendung der Thyratronschaltung (PL 21) ermöglicht die Erhöhung der maximalen Spannung von 25 kV auf 29 kV[1].

[1] Herrn Dipl.-Physiker H. TREBST danken wir für seine wertvollen Anregungen.

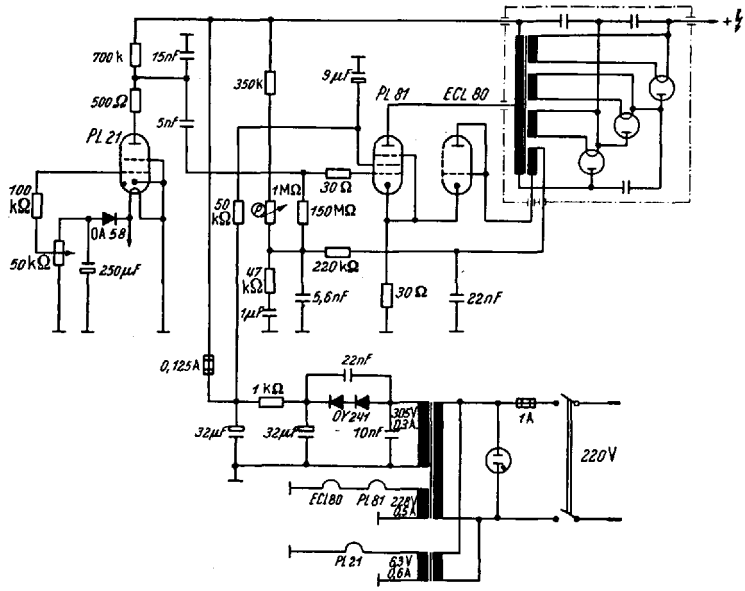


Abb. 3. Schaltplan des Hochspannungsgenerators

Das Potentiometer (P) erlaubt eine stufenlose Regelung der Hochspannung von 14,5 kV bis 29 kV.

Der aus der Abb. 2 zu entnehmende Abstand der Zerstäuberdüse vom Trennfeld ist nicht willkürlich gewählt, sondern wurde experimentell als günstigster Abstand ermittelt. Während der Trenneffekt praktisch gleich bleibt,

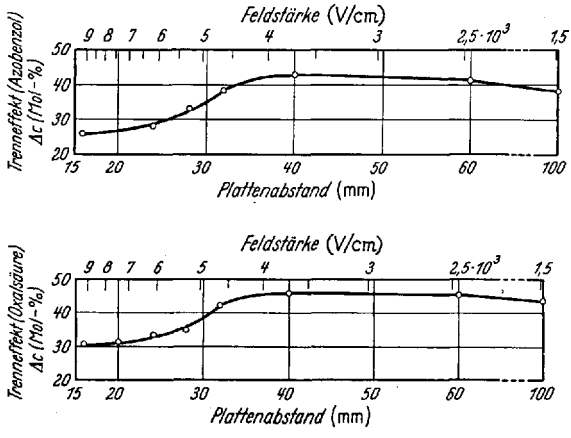


Abb. 4. Abhängigkeit des Trenneffekts vom Plattenabstand

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Trennausbeute vom Düsenabstand*

Abstand Düse—Feld (cm)	Ausbeute (%)
2	39,5
4	50
6	59,5
8	70
10	65

ist also eine starke Abhängigkeit der Trennausbeute vom Düsenabstand zu beobachten; vgl. Tabelle 1.

Der Trenneffekt aber wird vom Plattenabstand beeinflußt. Am Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure (s. u.) konnte dies klar veranschaulicht werden. Zur Charakterisierung des Trenneffekts wurde in Abb. 4 die Konzentrationsverschiebung $\Delta c = b - a$ (Mol-%) auf der Ordinate aufgetragen. Hierin ist a der Gehalt des Ausgangsgemisches (je 50 Mol.-%) und b der Gehalt der jeweils angereicherten Komponente nach einer Trennstufe.

Mit steigendem Plattenabstand (Hochspannung 15 kV) ist zunächst eine starke Zunahme des Trenneffektes verbunden. Nach Erreichen eines Maximalwertes bei 4 cm Plattenabstand bleibt der Trenneffekt dann in etwa gleich, um bei noch größeren Abständen nur geringfügig zu fallen (vgl. Abb. 4).

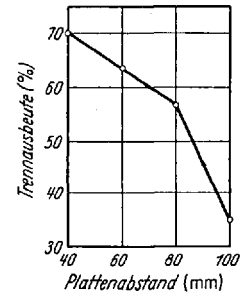


Abb. 5. Trennausbeute in Abhängigkeit vom Plattenabstand

In weitaus stärkerem Maße beeinflußt der Plattenabstand die oben erwähnte Trennausbeute. Dies geht anschaulich aus dem Kurvenverlauf der Abb. 5 hervor. Die besten Trennausbeuten ergeben sich bei relativ kleinem Plattenabstand und einer hohen Arbeitsspannung von etwa 29 kV.

3.2. Arbeitstechnik

Das zu trennende Substanzgemisch wird unmittelbar vor dem Versuch in einer Achatreibschale intensiv verrieben und dann bei geschlossenem Hahn in die Mikrocuvette der Trennapparatur gebracht. Die einzusetzende Menge sollte ca. 100 mg nicht übersteigen.

Die Durchführung des Trennversuchs hat derart zu erfolgen, daß die gesamte in der Cuvette befindliche Substanzmenge auf einmal durch einen kurzzeitigen Luftstoß in das Trennfeld befördert wird. Den Luftstoß erzeugt man dadurch, daß man bei geschlossenem Cuvettenhahn das Gebläse in Betrieb setzt und, nachdem der so gestaute Luftstrom den maximalen Wert von 1 at erreicht hat, den Weg zur Cuvette durch schnelles Drehen des Cuvettenhahnes um 180° kurzzeitig freigibt.

Nach Abschalten der Hochspannung können die beiden Fraktionen mit den jeweils angereicherten Komponenten auf den Elektrodenplatten des Trennkondensators gewonnen werden.

Voraussetzung für den Erfolg der Trennung ist, daß das Gemisch in absolut trockenem Zustand vorliegt. Im einzelnen haben sich folgende Bedingungen als die günstigsten erwiesen:

Bei Verwendung der zur Verfügung stehenden maximalen Hochspannung von $+29$ kV, ein Elektrodenplattenabstand von 4 cm ($\mathfrak{E} = 7{,}25 \times 10^3$ V/cm), und bei Anwendung eines Zerstäubungsdrucks von 1 at ein Düsenabstand vom Trennfeld von 8 cm.

3.3. Die Trennung von Stoffgemischen

3.3.1. Das Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure

Für die Wahl des organischen Testgemisches waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

Farbunterschied der beiden Komponenten, um einen Trennerfolg sogleich erkennen zu können.

Die eine Substanz sollte polar, die andere dagegen unpolar gebaut sein, damit sich die beiden Komponenten in ihren Dielektrizitätskonstanten weitgehend unterscheiden.

Die quantitative Bestimmung beider Stoffe sollte leicht und rasch durchführbar sein.

Das System Azobenzol/Oxalsäure wird diesen Forderungen weitgehend gerecht. Das Testgemisch war aus je 50 Mol-% beider Komponenten zusammengesetzt.

Zur quantitativen Bestimmung des Trenneffekts wurden die an beiden Elektrodenplatten niedergeschlagenen Fraktionen gesammelt. Es wurde jeweils die angereicherte Komponente bestimmt: Oxalsäure maßanalytisch mit n/50 $KMnO_4$-Lösung, Azobenzol in alkoholischer Lösung spektralphotometrisch.

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung von Abb. 1 konnten am Modellsystem sehr gute Trenneffekte erzielt werden. So gelingt mit einer einzigen Trennstufe die Anreicherung des Azobenzols von 50 Mol-% im Ausgangsgemisch auf 88 Mol-% an der geerdeten Elektrode und die der Oxalsäure auf 92 Mol-% an der Hochspannungselektrode. Besonders auch im Hinblick auf die rasche Durchführbarkeit der Trennung (weniger als 1 min) und der Tatsache, daß das Verfahren einstufig arbeitet, ist der erreichte Trennerfolg einer ca. 40%igen Konzentrationsverschiebung als ausgezeichnetes Ergebnis zu werten.

Die unter den für die Apparatur der Abb. 2 genannten Bedingungen erzielbaren, optimalen Trenneffekte am Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure mit je 50 Mol-% beider Komponenten im Ausgangsgemisch sind:

Azobenzol: Anreicherung auf 96 Mol-%;
Oxalsäure: Anreicherung auf 97 Mol-%.

Dies entspricht einer 92—94%igen Anreicherung.

Die erreichbaren optimalen Trennausbeuten liegen bei 80—85%.

Die bisher erwähnten Trennversuche am System Azobenzol/Oxalsäure wurden mit einem Gemisch ausgeführt, das aus gleichen Teilen der Komponenten zusammengesetzt war. Es lag nahe, die Trennverhältnisse an Gemischen anderer Zusammensetzung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Trennungen mit Gemischen folgender Zusammensetzungen durchgeführt (in Mol-%): 10/90; 25/75; 40/60; 60/40; 75/25 und 90/10. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abb. 6 und 7

für beide Komponenten graphisch dargestellt. Aufgetragen wurde der Gehalt der jeweils angereicherten Komponente in der nach einer Trennstufe erhaltenen Fraktion in Abhängigkeit vom Gehalt der gleichen

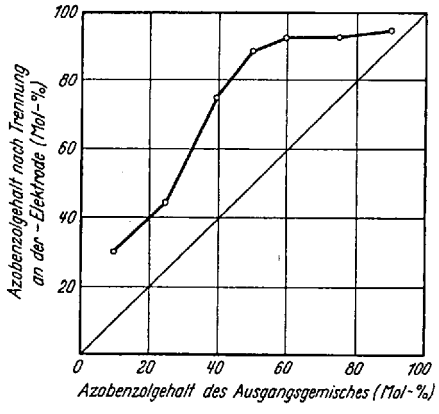


Abb. 6. Gehalt des angereicherten Azobenzols in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

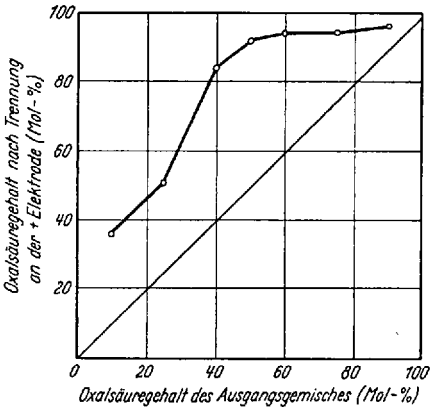


Abb. 7. Gehalt der angereicherten Oxalsäure in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

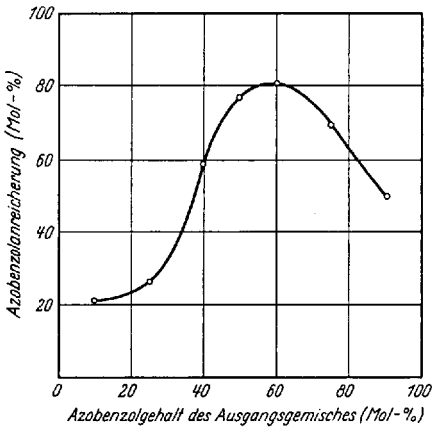


Abb. 8. Prozentuale Azobenzolanreicherung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

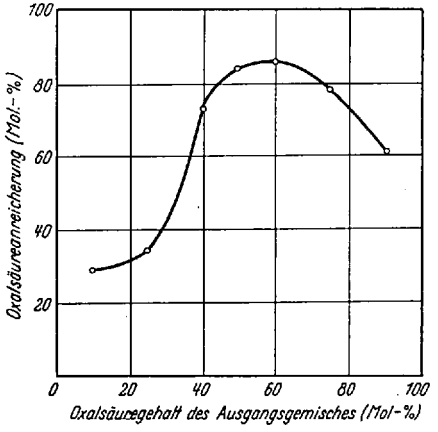


Abb. 9. Prozentuale Oxalsäureanreicherung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

Komponente im Ausgangsgemisch. Die Diagonalen in den Diagrammen sind der besseren Übersicht wegen eingezeichnet. Auf ihnen würden die Kurvenpunkte liegen, wenn keine Trennung stattgefunden hätte.

Wie aus den graphischen Darstellungen ersichtlich, können auch bei Gemischen beliebiger Zusammensetzung Trenneffekte erzielt werden (die Kurvenzüge verlaufen oberhalb der Diagonalen!). Andererseits geht

daraus hervor, daß die maximalen Trenneffekte an den Ausgangsgemischen auftreten, bei denen der Gehalt der jeweiligen Komponente in einem Bereich von 40—70 Mol-% liegt. Dieser Sachverhalt wird besonders deutlich, wenn die Anreicherung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches aufgetragen wird (s. Abb. 8 und 9). Dabei ist die Anreicherung wie folgt definiert:

$$A = \frac{(b - a) \cdot 100}{100 - a} (\%).$$

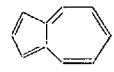
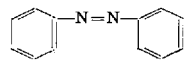
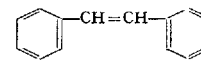
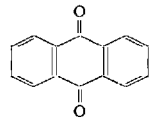
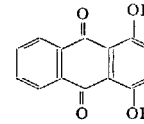
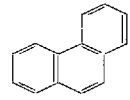
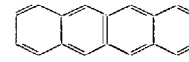
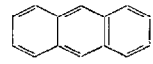
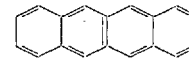
Hierin ist: a der Gehalt in % vor, und b der Gehalt in % nach der Trennung.

Bemerkenswert ist dagegen die durchwegs größere Anreicherung der Oxalsäure gegenüber der des Azobenzols. Eine befriedigende Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Möglicherweise spielen hier Polarisationserscheinungen, wie sie oben erwähnt wurden, eine Rolle.

3.3.2. Testversuche an anderen binären organischen Feststoffsystemen

Im Gegensatz zu diesen quantitativen Versuchen wurde eine mehr qualitative Abschätzung des Trenneffekts durch die Farbunterschiede der Komponenten folgender Gemische ermöglicht. Sichtbar getrennt

Tabelle 2. *Binäre organische Testsysteme zur Erprobung des Verfahrens (sichtbare Trennung)*

System	Komponente I	Komponente II
Azulen (I) Naphthalin (II)		
Azobenzol (I) Stilben (II)		
Anthrachinon (I) Chinizarin (II)		
Phenanthren (I) Tetracen (II)		
Anthracen (I) Tetracen (II)		

wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Systeme. Trotz der chemischen Ähnlichkeit der Komponenten sind die an den fünf genannten Systemen erzielten Trenneffekte durchweg als sehr gut zu bezeichnen und durchaus mit den ausgezeichneten Trennerfolgen am Modellsystem Azobenzol/Oxalsäure vergleichbar.

3.3.3. Eutektische Stoffsysteme

Die Praxis hat gezeigt, daß die Bildung eutektischer Gemische durchaus nicht selten ist und von chemisch sehr verschiedenartigen Stoffen erfolgen kann. Daher fallen auch bei der Anwendung des Zonenschmelzens — sei es zur Reinigung oder Trennung von Reaktionsgemischen aus synthetischen Prozessen oder zur Auftrennung und Isolierung unbekannter Stoffe aus Naturstoffgemischen — häufig eutektische, durch Kristallisation nicht weiter trennbare Gemische an. Daraus ergibt sich die Problemstellung für das elektrostatische Verfahren: Diese beim Zonenschmelzen anfallenden Eutektika einer raschen und wirksamen Auftrennung im elektrischen Feld zugänglich zu machen.

Die Anwendung der elektrostatischen Trennung zur Lösung dieses Problems erscheint insofern vorteilhaft, als die Möglichkeit einer schnellen und vor allem trägerlosen Durchführung der Trennung gegeben ist. Andererseits können die bei der elektrostatischen Trennung anfallenden Fraktionen mit den jeweils angereicherten Komponenten gesondert einem weiteren Zonenschmelzprozeß zugeführt werden. Damit ergibt sich aber für das Zonenschmelzen die Möglichkeit, auch die zunächst nicht abtrennbare Komponente des Eutektikums in reiner Form zu gewinnen. Das elektrostatische Verfahren wäre damit eine wertvolle Ergänzung zum Zonenschmelzen (*13*, *18*).

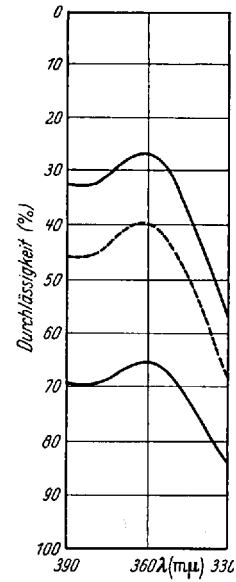


Abb. 10. Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (direkter Trennversuch)

Acetanilid/2,4-Dinitrophenol. Die bei der Herstellung des Eutektikums durch Zonenschmelzen angefallenen Substanzbarren wurden im Achatmörser zerkleinert und intensiv zerrieben. Das pulverförmige eutektische Gemisch diente als Ausgangsprodukt für die elektrostatischen Trennungen, die in der üblichen Weise durchgeführt wurden. Die quantitative Erfassung des Trennverlaufs erfolgte durch Registrierung der Spektrenausschnitte der jeweils nach einer Trennung erhaltenen Fraktionen im Bereich der Analysenwellenlänge.

Die Trennungen verliefen sehr erfolgreich. Der Verlauf eines solchen Trennversuchs wird durch Abb. 10 in eindrucksvoller Weise demonstriert. Der gestrichelte Kurvenzug ist ein Maß für die Konzentration des 2,4-Dinitrophenols im eutektischen Ausgangsgemisch, die beiden ausgezogenen Kurven sind ein Maß für die Konzentrationen der beiden getrennten Fraktionen. Dabei gibt der obere, durchgezeichnete Spektrenausschnitt die Anreicherung des 2,4-Dinitrophenols an der

+-Elektrode, der untere die Abreicherung des Phenols, damit die Anreicherung des Acetanilids, an der —-Elektrode wieder. Es wurden insgesamt fünf Versuche durchgeführt mit folgendem Ergebnis:

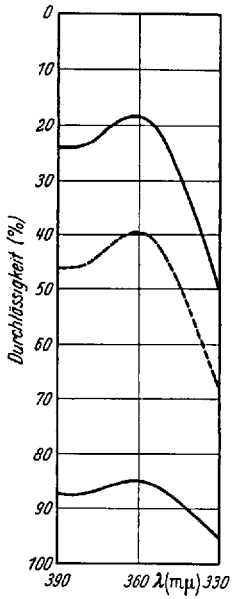


Abb. 11. Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (Trennversuch nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemisches)

+-*Elektrode:* Anreicherung des 2,4-Dinitrophenols von 53 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf 73 Gew.-%.

—-*Elektrode:* Anreicherung des Acetanilids von 47 Gew.-% auf 74 Gew.-%.

Für eine Steigerung des oben erreichten Trenneffekts ergeben sich zwei Möglichkeiten: Entweder man fraktioniert durch Anwendung weiterer Trennstufen, oder aber man löst das Eutektikum zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel auf, verdampft das Lösungsmittel und unterwirft das so erhaltene, rekristallisierte eutektische Gemisch der Trennung. Wir haben den zweiten Weg gewählt. Erstens deswegen, weil hier gegenüber der direkten Trennung die Möglichkeit besteht, eine Trennstufe zu überspringen, und zweitens im Hinblick auf höhere Trennausbeuten. Im Versuch konnte dies voll und ganz bestätigt werden.

Das Eutektikum wurde in wenig Methanol aufgelöst und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum verdunstet; das rekristallisierte eutektische Gemenge wurde daraufhin einer scharfen Trocknung in der Trockenpistole unterworfen. Die Trennungen erfolgten nach der bekannten Art.

Das Ergebnis eines solchen Trennversuchs veranschaulicht eindrucksvoll die Abb. 11.

Die analytische Auswertung der Trennung am eutektischen System Acetanilid/2,4-Dinitrophenol (nach vorheriger Auflösung) ergab (Mittelwert aus fünf Versuchen):

+-*Elektrode:* Anreicherung des 2,4-Dinitrophenol von 53 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf 93 Gew.-%.

—-*Elektrode:* Anreicherung des Acetatanilids von 47 Gew.-% auf 88 Gew.-%.

Mit einer einzigen Trennstufe gelang damit für beide Komponenten eine Konzentrationsverschiebung um ca. 40% gegenüber dem Ausgangsgemisch. Dieses ausgezeichnete Trennergebnis erfährt noch dadurch eine Bereicherung, daß die erzielten Trennausbeuten durchwegs über 70% liegen.

Acetanilid/Benzil. Zur „Vorzerkleinerung" lösten wir das Eutektikum Acetanilid/Benzil in wenig Methanol, verdunsteten das Lösungs-

mittel bei Raumtemperatur und trockneten den erhaltenen Kristallkuchen in der Trockenpistole. Nach intensivem Verreiben wurden die Trennungen in der üblichen Weise durchgeführt.

Der Trenneffekt ist in Form der Registrierkurven der Abb. 12 dargestellt. Dieses Trennergebnis konnte an sechs weiteren Trennungen mit gutem Erfolg reproduziert werden.

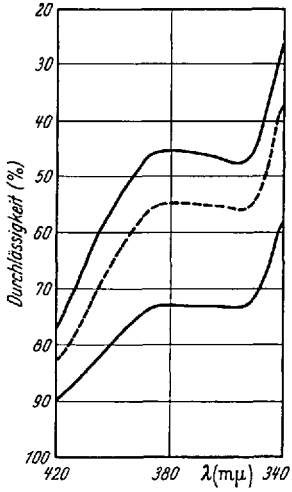


Abb. 12

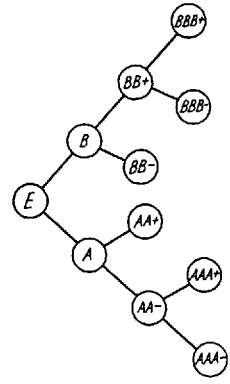


Abb. 13

Abb. 12. Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Acetanilid/Benzil. (Trennversuch nach vorheriger Auflösung des Ausgangsgemisches)

Abb. 13. Schema für die fraktionierte elektrostatische Trennung des eutektischen Systems Acetanilid/Benzil. Es bedeuten: *E* das eutektische Ausgangsgemisch, *A* die mit Acetanilid, *B* die mit Benzil angereicherten Fraktionen. Die Zahl der verwendeten Symbole entspricht der Zahl der angewandten Trennstufen. Die Vorzeichen + und — beziehen sich auf die Ladung der Elektrodenplatten. (BB+ z.B. bedeutet also die Benzilfraktion nach zwei Trennstufen an der +-Elektrode)

Die analytische Auswertung für die erste Trennstufe (Mittelwert aus sieben Versuchen) ergibt:

+-*Elektrode:* Anreicherung des Benzils von 69,5 Gew.-% auf 89,5 %.

—-*Elektrode:* Anreicherung des Acetanilids von 30,5 Gew.-% auf 62 Gew.-%.

Bei allen bisherigen Trennungen wurde eine einzige Trennstufe angewandt. Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens ist die Kenntnis der maximal erreichbaren Trennung und im Hinblick auf eine multiplikative Gestaltung die hierzu nötige Zahl der Trennstufen von Bedeutung. Als Grundlage hierfür diente das Fraktionierschema der Abb. 13.

Die Fraktionen der 1. Trennstufe A und B wurden in einer 2. Trennstufe einer weiteren Auftrennung im elektrischen Feld unterworfen und der Trennverlauf in der üblichen Weise registriert (Abb. 14). In Abb. 14

entsprechen die gestrichelten Kurven den Fraktionen der 1. Trennstufe (vgl. Abb. 12) und damit den beiden Ausgangsgemischen für die 2. Trennstufe. Die zugehörigen ausgezogenen Kurvenpaare veranschaulichen deutlich den in der 2. Trennstufe erzielten Trenneffekt. Das obere Kurvenpaar entspricht den Fraktionen BB+ und BB—, das untere den Fraktionen AA+ und AA—.

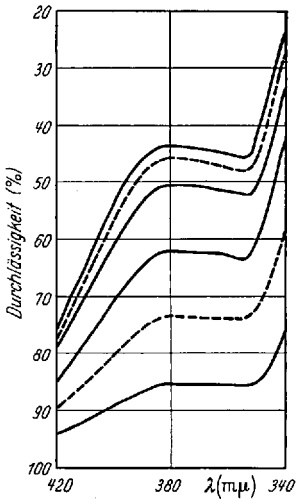


Abb. 14

Die analytische Auswertung für die 2. Trennstufe ergibt (Mittelwert aus den drei Versuchen):

+-*Elektrode:* Anreicherung des Benzils von 89,5 Gew.-% auf 96 Gew.-% (BB+).

—-*Elektrode:* Anreicherung des Acetanilids von 62 Gew.-% auf 80 Gew.-% (AA—).

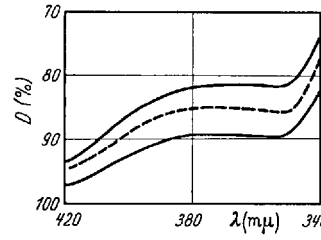


Abb. 15

Abb. 14. Charakterisierung der Trenneffekte der 2. Trennstufe (System: Acetanilid/Benzil). Die Fraktionen BB— (untere Kurve des oberen Kurvenpaares) und AA+ (obere Kurve des unteren Kurvenpaares) wurden der besseren Übersicht wegen nicht besonders herausgestellt

Abb. 15. Charakterisierung des Trenneffekts der 3. Trennstufe (Acetanilidfraktion)

Die Fraktionen BB+ und AA— wurden in einer 3. Trennstufe nochmals aufgetrennt. Damit gelangen wir zu den maximal angereicherten Fraktionen BBB+ und AAA—. Für die Acetanilidfraktion (AA—) ist dies in Abb. 15 dargestellt (die untere, ausgezogene Kurve entspricht der Fraktion AAA—). Für die Fraktion BBB+ des Benzils ist dagegen der Effekt bereits so gering, daß er zur Demonstration nicht mehr geeignet ist.

Die analytische Auswertung ergibt im einzelnen (für die 3. Trennstufe):

+-*Elektrode:* Anreicherung des Benzils von 96 Gew.-% auf 98 Gew.-% (BBB+).

—-*Elektrode:* Anreicherung des Acetanilids von 80 Gew.-% auf 87 Gew.-% (AAA—).

(Die Fraktionen BBB— und AAA+ wurden wiederum der besseren Übersicht wegen nicht aufgeführt.)

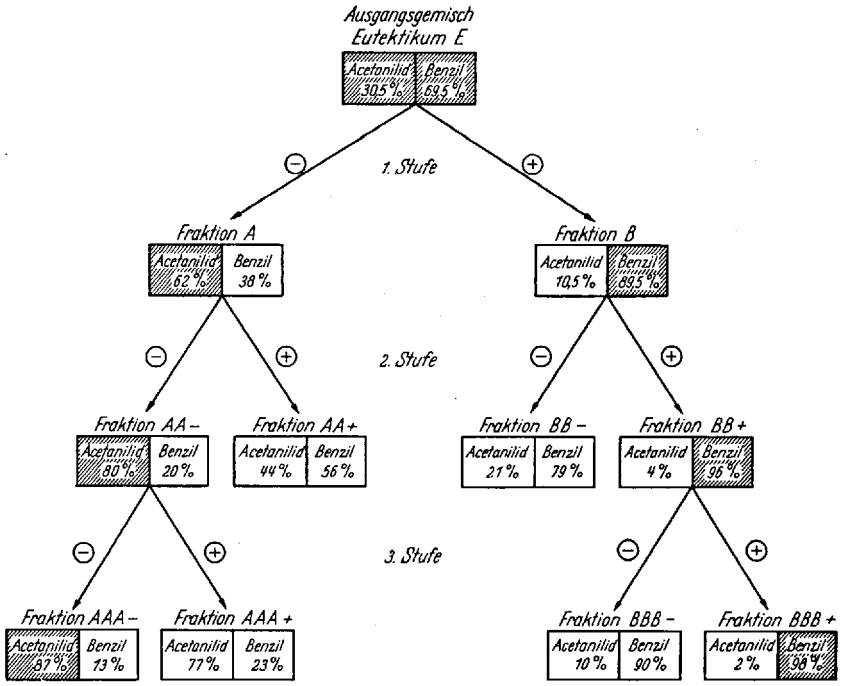


Abb. 16. Übersicht der Ergebnisse der einzelnen Trennstufen bei der elektrostatischen Fraktionierung des Systems Acetanilid/Benzil

Bemerkenswert ist, daß die Versuche zur weiteren Anreicherung des Acetanilids durch eine 4. Trennstufe zu keinem Erfolg führten.

Die Ergebnisse der Auftrennung des eutektischen Systems Acetanilid/Benzil durch fraktionierte elektrostatische Trennung sind in Abb. 16 übersichtlich zusammengestellt.

Die zur maximal erreichbaren Anreicherung nötige Trennstufenzahl beträgt 3. Bei diesen drei Trennstufen findet eine Konzentrationsverschiebung des Benzils um 28,5 Gew.-% (von 69,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf 98 Gew.-%) und des Acetanilids um 56,5 Gew.-% (von 30,5 Gew.-% auf 87 Gew.-%) statt. Für Benzil entspricht dies einer 93,5%igen, für Acetanilid einer 81%igen Anreicherung.

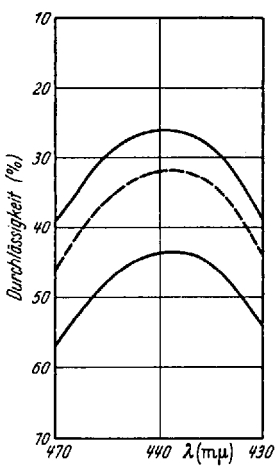


Abb. 17. Spektrenausschnitte zur Charakterisierung des Trenneffekts beim System Azobenzol/Benzil. Obere Kurve: Anreicherung des Azobenzols an der −-Elektrode; unten: Abreicherung des Azobenzols (damit Anreicherung des Benzils) an der +-Elektrode

Azobenzol/Benzil. In Abb. 17 ist der Verlauf einer Trennung durch Registrierung der Spektrenausschnitte charakterisiert.

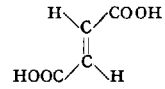
Die analytische Auswertung brachte im einzelnen folgendes Ergebnis:

+-*Elektrode:* Anreicherung des Benzils von 37,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf ca. 53,5 Gew.-%.

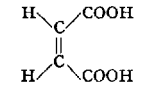
—-*Elektrode:* Anreicherung des Azobenzols von 62,5 Gew.-% auf ca. 73,5 Gew.-%.

3.3.4. Die Trennung von geometrischen Isomeren

Fumarsäure — Maleinsäure. Am klassischen Beispiel für geometrische Isomere, der Fumarsäure (I) und Maleinsäure (II), sollte die elektrostatische Trennbarkeit cis-trans-isomerer Verbindungen erprobt werden.



(I)



(II)

Geometrische Isomere sind meist durch einen ausgeprägten Unterschied ihrer physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet. Besonders die für die elektrostatische Trennung wichtigen Stoffgrößen, die Dielektrizitätskonstante und das Dipolmoment, weisen bei cis-trans-Isomeren mitunter erhebliche Unterschiede auf. Die Möglichkeit ihrer Trennbarkeit im elektrischen Feld erscheint daher von vornherein als aussichtsreich.

Die elektrostatischen Trennversuche am System der cis-trans-Isomeren Fumar-Maleinsäure wurden mit einem synthetischen Gemisch durchgeführt, das aus etwa gleichen Teilen der beiden Komponenten zusammengesetzt war. Um annähernd die Bedingungen für ein Reaktionsgemisch zu schaffen, wurde das synthetische Gemenge in Wasser gelöst und das Lösungsmittel hierauf bei ca. 60° C und Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer abgezogen. Das so erhaltene, rekristallisierte Gemisch wurde über P_2O_5 gut getrocknet.

Die Analyse des Versuchsgemisches ergab einen Fumarsäuregehalt von 49 Gew.-%.

Die elektrostatischen Trennungen wurden wie bisher durchgeführt. Zur Charakterisierung des Trennverlaufs und für die quantitative Ermittlung des Trenneffekts wurde im IR die Fumarsäure-Analysenbande registriert. Das Ergebnis eines Trennversuchs zeigt Abb. 18. Die gestrichelte Bande wurde vom Ausgangsgemisch, die ausgezeichneten Banden von den beiden getrennten Fraktionen aufgenommen. Die Konzentrationsverschiebungen der beiden Fraktionen gehen hieraus

deutlich hervor. Die Anreicherung der Fumarsäure erfolgte an der +-Elektrode, die der Maleinsäure an der —-Elektrode. Dieser Trennversuch wurde dreimal wiederholt.

Die analytische Auswertung der Trennversuche am System der geometrischen Isomeren Fumar-Maleinsäure ergab im einzelnen für eine Trennstufe:

+-Elektrode: Anreicherung der Fumarsäure von 49 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf ca. 60 Gew.-%.

—-Elektrode: Anreicherung der Maleinsäure von 51 Gew.-% auf ca. 60 Gew.-%.

Gemessen an den sehr guten Ergebnissen der vorher beschriebenen Versuche verliefen diese Trennungen somit weniger erfolgreich. Trotzdem kann das Versuchsergebnis einer ca. 10%igen Konzentrationsverschiebung durch eine einzige Trennstufe als durchaus positiv beurteilt werden. Als das eigentliche Ergebnis dieser Versuche ist aber weniger die Größe der erzielten Trenneffekte, als vielmehr die prinzipielle Möglichkeit der Trennung geometrischer Isomerer durch die elektrostatische Methode an sich, zu werten.

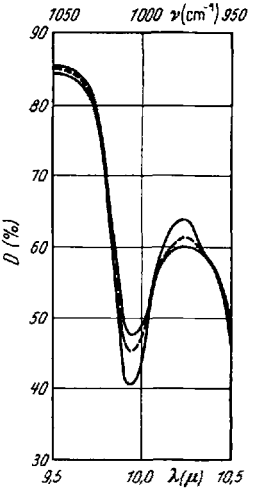


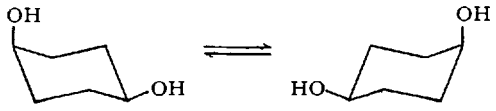
Abb. 18. IR-spektroskopische Charakterisierung des Trenneffekts am System der cis-trans-Isomeren Fumar-Maleinsäure

3.3.5. Zur elektrostatischen Trennung von Konformations-Isomeren

Cis-Trans-Chinit. Die cis-trans-isomeren Chinite sind ein Beispiel für Konformationsisomere, sie stellen sog. Atropisomere dar (*11*). Man versteht darunter solche Konformere, die — wenn auch oft nur sehr schwierig und mit großem apparativen Aufwand — getrennt werden können.

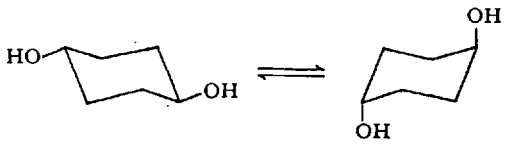
Die Konformationsanalyse sieht für cis-Chinit (I) nur eine mögliche Konformation (ea), für das trans-Isomere (II) dagegen zwei mögliche Konformationen (ee bzw. aa) vor (*1, 11*):

(I)



cis-Chinit

(II)



trans-Chinit

Das Umklappen des Cyclohexanringes von der einen Sesselkonformation in die andere bewirkt einen Wechsel aller zunächst äquatorial orientierten Bindungen in axiale, und aller axialen Bindungen in äquatoriale. Daher ist für cis-Chinit nur eine Konformation möglich: ea⇌ae; beide Konformere sind identisch. Beim trans-Chinit dagegen haben wir zwei konformationseinheitliche Isomere (aa bzw. ee) zu betrachten, von denen die ee-Konformation aus sterischen Gründen energetisch stark bevorzugt ist (*19*).

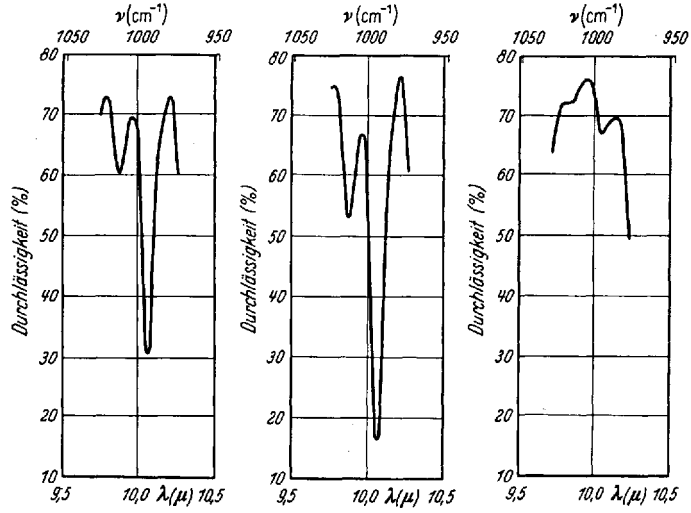


Abb. 19. Verlauf der elektrostatischen Trennung eines synthetischen Gemenges aus cis- und trans-Chinit, charakterisiert durch die trans-Chinitbande bei 995 cm^{-1}. Links: Ausgangsgemisch; mitte: Fraktion der +-Elektrode; rechts: Fraktion an der —-Elektrode

Als Ausgangsprodukte dienten die mehrmals aus Aceton umkristallisierten Komponenten (cis-Chinit: Fp. 102° C; trans-Chinit: Fp. 143° C). Um überhaupt einmal Einblick in die Verhältnisse bei der Trennung von Konformationsisomeren zu gewinnen, wurde zunächst ein Modellversuch mit einem rein synthetischen Gemenge (aus etwa gleichen Anteilen der Komponenten bestehend) durchgeführt, weil hier erfahrungsgemäß die größten Trenneffekte erreicht werden können. Der bei diesem Versuch erzielte Trenneffekt übertraf alle Erwartungen. Die Konzentrationsverschiebungen betrugen etwa 40%. So wurde cis-Chinit von 50,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch mit einer einzigen Trennstufe auf einen Gehalt von 94,5 Gew.-% an der —-Elektrode, und trans-Chinit von 49,5 Gew.-% auf einen Gehalt von 88,5 Gew.-% an der +-Elektrode angereichert. In Abb. 19 ist der Trennverlauf dieses Versuchs durch Registrierung der trans-Chinit-IR-Analysenbande veranschaulicht.

Die weiteren Untersuchungen am System cis/trans-Chinit hatten zum Ziel, die Trennverhältnisse für Gemische, wie sie bei Synthesen entstehen, kennenzulernen. Um annähernd die Bedingungen für ein Reak-

tionsgemisch zu schaffen, wurden die synthetischen Gemenge in Aceton gelöst, und das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur verdunstet. Die so erhaltenen, gut getrockneten Gemische wurden dann in der bekannten Art der elektrostatischen Trennung zugeführt. Die Trennung dieser Gemische brachte erwartungsgemäß nicht die beim Modellversuch erreichten hervorragenden Trenneffekte. Den Verlauf eines Trennver-

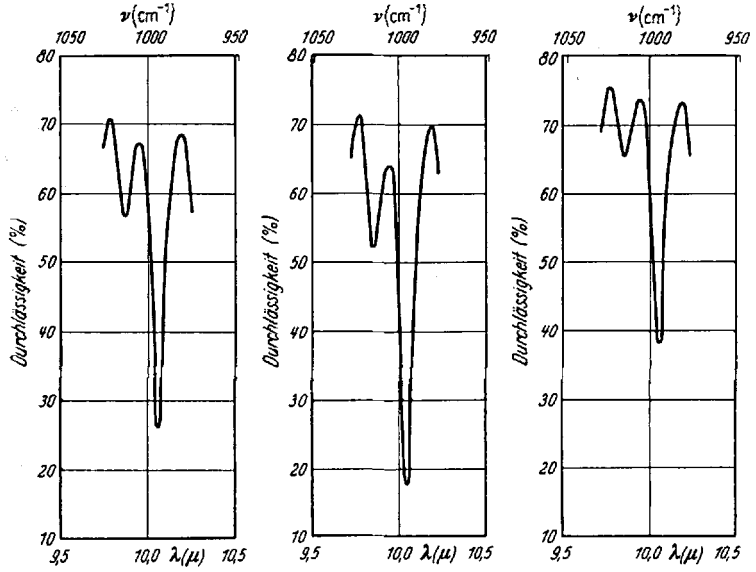


Abb. 20. Verlauf der elektrostatischen Trennung eines aus Lösung gewonnenen cis/trans-Chinit-Gemisches, charakterisiert durch die trans-Chinitbande bei 995 cm^{-1}. Links: Ausgangsgemisch; Mitte: Fraktion der +-Elektrode; rechts: Fraktion an der —-Elektrode

suchs an einem solchen aus Lösung gewonnenen cis/trans-Chinit-Gemisch (trans-Chinit-Gehalt 58,5 Gew.-%) zeigt Abb. 20. Der Trenneffekt ist aus der unterschiedlichen Intensität der Analysenbande deutlich erkennbar.

Die analytische Auswertung ergab für eine Trennstufe:

+-*Elektrode:* Anreicherung des trans-Chinit von 58,5 Gew.-% im Ausgangsgemisch auf maximal 79,5 Gew.-%.

—-*Elektrode:* Anreicherung des cis-Chinit von 41,5 Gew.-% auf 60 Gew.-%.

An einem weiteren Gemisch der isomeren Chinite (Gehalt an trans-Chinit 46,5 Gew.-%) gelang in erster Stufe eine Anreicherung des trans-Chinits auf 68 Gew.-% und mit einer zweiten Trennstufe eine weitere Konzentrierung auf 82,5 Gew.-% trans-Chinit. Mit zwei Trennstufen wurde damit eine Konzentrationsverschiebung von 36% erzielt, was einer 67,5%igen Anreicherung entspricht.

Diese grundlegenden Versuche zur Trennung von Konformationsisomeren verliefen somit sehr erfolgreich. Es erscheint wünschenswert, die Anwendbarkeit der elektrostatischen Trennmethode an weiteren der-

artigen Isomeren-Gemischen zu prüfen. Die Erfolgsaussichten sind auf Grund der hier gesammelten Erfahrungen günstig zu beurteilen.

Literatur

1. BARTON, D. H. R.: The stereochemistry of cyclohexane derivatives. J. chem. Soc. **1953**, 1027.
2. BÖNING, P.: Staubelektrizität; Versuche zu ihrer Erklärung. Z. techn. Phys. **8**, 385 (1927); Theorie der Aufladungserscheinungen an Staub, Papier und Spinnstoffen. Elektrotechn. Z. Ausgabe A **73**, 655 (1952).
3. BODENSTEDT, E.: Über die elektrische Aufladung aufgewirbelter Staubwolken. Z. angew. Phys. **6**, 297 (1954).
4. COEHN, A., u. J. FRANKEN: Über die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. Ann. Phys. IV. F. **48**, 1005 (1915).
5. —, u. H. MOZER: Über die Berührungselektrizität von Gasen gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. Ann. Phys., IV. F. **43**, 1048 (1914).
6. —, u. U. RAYDT: Über die quantitative Gültigkeit des Ladungsgesetzes für Dielektrika. Ann. Phys., IV. F. **30**, 777 (1909).
7. FREYTAG, H.: Raumexplosionen durch statische Elektrizität. Weinheim: Verlag Chemie 1951.
8. KNOBLAUCH, O.: Versuche über die Berührungselektrizität. Z. phys. Chem. **39**, 225 (1902).
9. LANGE, E., u. H. GÖHR: Thermodynamische Elektrochemie, S. 89 u. 108. Heidelberg: Alfred Hüthig.
10. LANGER, F.: Über die Möglichkeit, durch Reibung aufgeladenen Kohlenstaub elektrostatisch aufzubereiten. Bergbau Archiv **11/12**, 122 (1950).
11. MISLOW, K.: Die absolute Konfiguration der atropisomeren Diaryl-Verbindungen. Angew. Chem. **70**, 683 (1958).
12. ORLOFF, H. D.: The stereoisomerism of cyclohexane derivatives. Chem. Rev. **54**, 359 (1954).
13. PFANN, W. G.: Zone melting. New York: John Wiley & Sons 1958.
14. PERUCCA, E.: Ein gründliches Experiment über die Kontakttheorie der Triboelektrizität — Volta-Effekt erster Art und elektrische Doppelschichten beim Kontakt. Z. Physik **51**, 268 (1928).
15. RALSTON, O. C.: Electrostatic seperation of mixed granular solids. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier Publ. Co. 1961.
16. RICHARDS, H. F.: Electrification by impact. Phys. Rev. **16**, 290 (1920).
17. RUDGE, W. A. D.: On the electrification associated with dust-clouds. Phil. Mag. **25**, 481 (1913).
18. SCHILDKNECHT, H.: Normales Erstarren, Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue Trennmethoden des fraktionierten Kristallisierens aus der Schmelze. Z. anal. Chem. **181**, 254 (1960).
19. SVIRBELY, W. J., and J. J. LANDER: The electric moments of some keto and hydroxy derivates of cyclohexane. J. Am. Soc. **72**, 3756 (1950).
20. SZANTHO, E. v.: Aufbereitung tonhaltiger Braunkohle auf elektrostatischem Wege. Braunkohle **38**, 803 (1939).
21. TAGGER, J.: Versuche und Gedanken über Reibungselektrizität. Phys. Z. **28**, 365 (1927).
22. WINKEL, A.: ZVDI Beiheft Verfahrenstechnik **1941**, 25.

(Abgechlosssen im Mai 1964)

Prof. Dr. H. SCHILDKNECHT, Organisch-Chemisches Institut der Universität, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße

Dr. H. LÖBLEIN, 7750 Konstanz-Wollmatingen, Lötzelstätter Straße 55

Fortschr. chem. Forsch., Bd. 4, S. 807—876 (1965)

A review of the chemistry of 1,2,4-oxadiazoles*

By
F. ELOY

Contents

Pages

1. Introduction 808
   1.1. Nomenclature 808
   1.2. Molecular structure 809
   1.3. Scope of the review 809
2. Synthesis of 1,2,4-oxadiazoles 810
   2.1. Cyclization of O-acylated amidoximes [A] 812
   2.2. Cyclization of carbonic acid derivatives of amidoximes [B] 814
   2.3. Cyclization of intermediate N-acylated amidoximes 814
      2.3.1. Action of hydroxylamine on N-acylated amidines, iminochlorides and iminoethers [C] 815
      2.3.2. Action of hydroxylamine on acyl imidothiocarbonates and acyl pseudothioureas [D] 816
      2.3.3. Action of nitrous acid on acylaminomalonic esters and acylamino-2-dihydroresorcine [E] 816
      2.3.4. Hydrolysis of nitrosoimidazoles [F] 817
      2.3.5. Curtius rearrangement of α-oximino acid azides [G] 817
   2.4. Condensation of amidoximes with amides [H] 817
   2.5. Condensation of amidoximes with iminoether hydrochlorides [K] . . 818
   2.6. Condensation of amidoximes with β-ketocarboxylic esters [L] 819
   2.7. Reactions involving nitrile-oxides or hydroxamyl chlorides. 819
      2.7.1. Reaction of nitrile oxides with nitriles [M] 820
      2.7.2. Reaction of hydroxamyl chlorides with nitriles [N] 821
      2.7.3. Reaction of hydroxamyl chlorides with iminoethers [O] 822
      2.7.4. Reaction of hydroxamyl chlorides with amidines [P] 823
   2.8. Oxidation of aromatic aldoximes and amidoximes 823
      2.8.1. Oxidation of aldoximes [Q] 824
      2.8.2. Oxidation of amidoximes [R] 825
   2.9. Oxidation of oxadiazolines [S] 825
   2.10. Reaction of hydroxylamine with acyldicyandiamides [T] 825
   2.11. Rearrangement and dehydration of α-dioximes [U] 826
   2.12. Reactions involving glyoxime peroxides [V] 828
   2.13. Reaction of aldehydes with oxyamidoximes [W]. 829
   2.14. Action of p-tolylisothiocyanate on benzamidoxime [X] 829
3. Physical properties 829
   3.1. Infrared spectra 830
   3.2. Ultra-violet spectra 831
   3.3. Nuclear magnetic resonance spectra. 833
4. Chemical properties 834
   4.1. Stability and hydrolysis of oxadiazoles 834

* The author takes pleasure in acknowledging the generous assistance of his colleagues, Drs. B. HARGITAY and R. LENAERS.

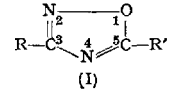
Pages
4.2. Addition compounds of oxadiazoles with inorganic salts 835
4.3. Reduction of oxadiazoles 836
4.4. Electrophilic substitutions 837
4.5. Nucleophilic substitutions 837
4.6. Activation by the oxadiazole ring 838
5. Oxadiazoles substituted by functional groups 839
3-Halogeno-oxadiazoles 839
5-Halogeno-oxadiazoles 840
3-Hydroxy-oxadiazoles 840
5-Hydroxy-oxadiazoles 841
Oxadiazolinones 841
3-Amino-oxadiazoles 842
5-Amino-oxadiazoles 843
5-Hydrazino-oxadiazoles 843
3,5-Diamino-oxadiazole 844
5-Guanido-oxadiazoles 844
5-Formyl-oxadiazoles 844
3-Carboxy-oxadiazoles and their esters 845
5-Carboxy-oxadiazoles and their esters 845
Oximes of 3-acyloxadiazoles 846
3-Trichloromethyl-oxadiazoles 847
5-Trichloromethyl-oxadiazoles 847
6. Poly-oxadiazoles 847
7. Chemotherapeutic properties. 849
Appendix. List of the 1,2,4-oxadiazoles 851
References. 870

1. Introduction

1.1. Nomenclature

Oxadiazoles are five-membered heterocyclic compounds containing one oxygen and two nitrogen atoms.

Out of the four possible types of oxadiazoles, only the 1,2,4-oxadiazoles (I) will be treated in this report[1].



(I)

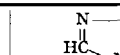
In the older French literature, oxadiazoles are considered as a furan nucleus in which two CH groups are replaced by nitrogen atoms and therefore they are sometimes termed furadiazoles or furodiazoles. When these latter names are used, the relative positions of the nitrogen atoms are indexed by the letters α and β'.

TIEMANN and KRÜGER (*114*) who prepared the first 1,2,4-oxadiazoles proposed the name "azoximes". In their nomenclature, generally used in the older German literature, the carbon atoms in the ring are con-

[1] Therefore, in this report, the term "oxadiazole" refers to the 1,2,4 isomer unless otherwise specified.

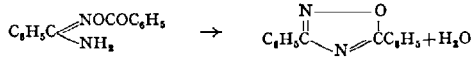
sidered as part of the substituent. Examples for two simple compounds are summarized in Table 1. In this report, the Chemical Abstracts nomenclature will be used throughout.

Table 1. *Nomenclature*

Nomenclature		
German (old) . . .	Dimethenylazoxim	Aethenylazoximbenzenyl
French.	α,β'-furadiazole	β-methyl α'phenyl-α,β'-furadiazole
Chem. Abstracts .	1,2,4-oxadiazole	3-methyl-5-phenyl-1,2,4-oxadiazole

1.2. Molecular structure

3,5-Disubstituted oxadiazoles have been known since 1884. TIEMANN and KRÜGER (*114*) prepared for the first time the diphenyl derivative (III) by heating O-benzoylbenzamidoxime (II) above its melting point:



(II) (III)

The product $C_{14}H_{10}N_2O$ is formed by cyclization of the benzoylated amidoxime with loss of one molecule of water.

Most of the known oxadiazoles are prepared by a similar method. Their structure is confirmed by several distinct ways of synthesis and by comparison of the infrared spectra of the uncyclized product II with the oxadiazole III.

1.3. Scope of the review

This report deals with the chemistry of 1,2,4-oxadiazoles. The greatest part of the work in this field is due to TIEMANN and his coworkers (*102* to *115*). But all the compounds they have prepared were substituted in the 3- and 5-positions, by two hydrocarbon radicals, at least one of which was an aromatic radical (*16*). Compounds with only aliphatic substituents have been mentioned for the first time in 1959 (*5*, *44c*).

Some monosubstituted oxadiazoles and oxadiazole itself have been recently prepared (*25d*, *26a*, *33a*, *44c*, *55c*).

The physical and chemical properties of the 1,2,4-oxadiazoles are also reviewed in this report. In particular, the stability of the ring system is discussed when only one or no substituent is present, and when the substituents contain functional groups. Attention is also particularly drawn to some novel routes of synthesis leading to the oxadiazole ring.

Part of the work has been devoted to the determination of the "aromatic" character of the oxadiazole ring. It will be pointed out that

the conclusions drawn on basis of chemical behaviour as well as the interpretation of UV and NMR spectra shows that the two double bonds in the oxadiazole heterocycle, although conjugated, do not resonate to give an aromatic system.

2. Synthesis of 1,2,4-oxadiazoles

The various ways of formation described in the Chapter 2 are criticized in they following paragraphs:

For practical purposes, method A, starting from amidoximes, is the most commonly used. Indeed, most of the derivatives described in the literature have been obtained by cyclization of O-acylamidoximes according to the general method discovered by TIEMANN in 1884.

The carbonic acid derivatives involved in method B can also be considered as O-acylamidoximes but their cyclization leads only to 5-hydroxy-oxadiazoles.

In methods C through G, oxadiazoles are formed from unstable N-acylamidoximes but the starting materials from which the *unisolable* intermediates are produced, are not amidoximes. Except for method C which is general, methods D, E, F, G lead to particular compounds containing a functional group as substituent.

The condensation of amidoximes with the appropriate reagents described in methods H, K and L occurs in one step. As no intermediate is isolated, the reaction mechanism is not clearly established but an acylation of amidoximes may be postulated.

The methods M, N, O, P in which nitrile oxides or hydroxamyl chlorides are used are more particular because of the instability of the starting materials. Nevertheless, when the unstable reagents can be produced in situ from easily available substances, the preparations of oxadiazoles become very attractive.

The oxidation of aldoximes and amidoximes (methods Q and R) is not a practical process but rather a way of formation. The reactions have been described because oxadiazoles have been isolated among a lot of other oxidation products.

In contrast, the oxidation of oxadiazolines (method S) can be used to synthesize oxadiazoles from aromatic amidoximes and aliphatic aldehydes.

The method T is restricted to the preparation of 5-ureidooxadiazoles.

Methods U through X have no practical interest and have been only considered for the sake of completeness.

Table 2 summarizes the different ways of synthesis and shows the utility and the applicability of each method according to the structure of the disubstituted oxadiazole to be prepared.

Table 2. *Methods of synthesis of 1,2,4-oxadiazoles*

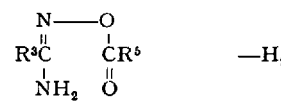
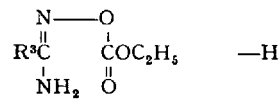
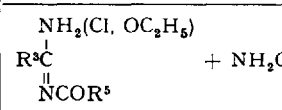
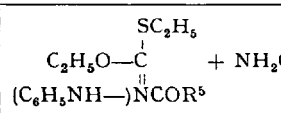
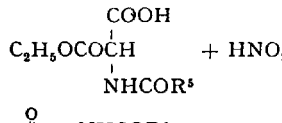
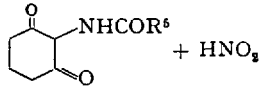
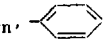
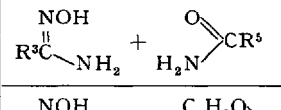
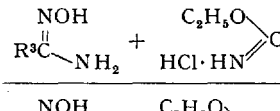
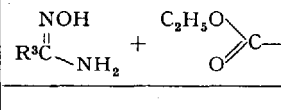
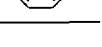
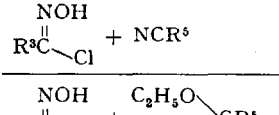
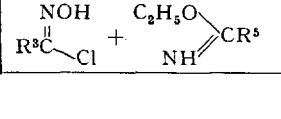
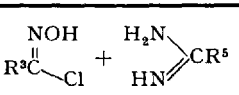
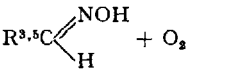
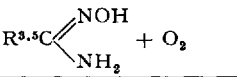
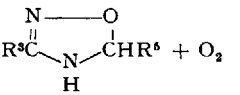
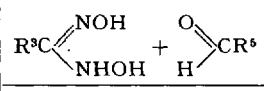
Method / Yield	Reaction	R^3	R^5
A / Good		R—	—R
B / Good			—OH
C / Good		C_mH_n—,	—C_mH_n,
D / Fair		C_2H_5O— C_6H_5NH—	
E / Good	 	C_2H_5OCO— $HOCO(CH_2)_4CO$—	–H, –C_mH_n,  —C_mH_n,
F	particular	—	—
G / Fair	$R^3C(:NOH)CON_3$ —N_2	C_mH_n—,	—OH
H / Good		R—	—R
K / Fair		R—	—R
L / Poor			—CH_2COCH_3
M / Good	$R^3CN \rightarrow O$ + NCR^5	R—	–C_mH_nX, 
N / Fair			—R
O / Good			—R

Table 2 (Continued)

Method / Yield	Reaction	R^3	R^5
P / Fair		—	—
Q / Poor		—	—
R / Poor		—	—
S / Good			$-C_mH_n$
T / Poor	$R^3CONHC(:NH)CN + NH_2OH$	R—	$-NH(C:NH)NH_2$
U / Poor	$R^3C(:NOH)C(:NOH)R^5$	—	—
V / Poor	$R^3(C_2N_2O_2)R^5$	—	—
W / Poor		—	—
X	Particular	—	—

R = aliphatic, aromatic, heterocyclic radical containing or not substituents,

C_mH_n = aliphatic radical,

= aromatic radical,

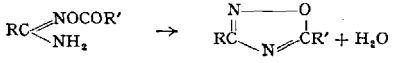
X = electron withdrawing substituent,

— = the method has no practical interest.

The most used methods are underlined.

2.1. Cyclization of O-acylated amidoximes[1] [A]

O-acyl derivatives of amidoximes (IV) are in most cases easily dehydrated into the corresponding 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles (V).



(IV) (V)

This is the most frequently used preparation of oxadiazoles since the works of TIEMANN and his coworkers in 1884 (*114*). The dehydration is

[1] The chemistry of amidoximes and related compounds has been reviewed (*255b*).

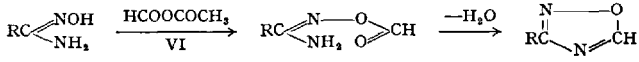
accomplished by heating either in the dry state, or in solution in glacial acetic acid, acetic anhydride, water, dilute sodium hydroxide, sulfuric acid or a high-boiling solvent. If the acylation of amidoximes is carried out at 100° or above, spontaneous cyclization occurs. Carboxylic acid chlorides and anhydrides are the most used reagents but other acylating agents can also be employed such as mixed anhydrides, azides, etc. (*25c*). The condensation of benzamidoxime with a carboxylic acid in the presence of dicyclohexylcarbodiimide has been recently reported (*2b*).

When the reactions are performed with difunctional substances, polycyclic compounds are obtained (*24, 125*).

Nearly all the disubstituted oxadiazoles mentioned in the literature contain at least one aromatic substituent. The fact that purely aliphatic derivatives have not been isolated until recently is obviously due to the difficulty of isolating these compounds. The lower homologs are very volatile and cannot be separated by distillation from usual solvents. Dimethyloxadiazole, for instance, the synthesis of which was attempted by NORDMANN in 1884 (*60*), was only "perceived" through its odor; only in 1959 could this product be identified after its isolation by salting out from an aqueous solution (*5, 44c*).

For the same reason, the 3- resp. 5-monosubstituted oxadiazoles and the unsubstituted ring have been synthesized only recently and isolated by the same technique (*25d, 44c, 55c*).

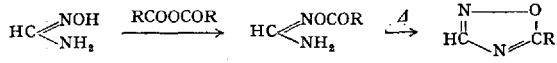
In the preparation of 5-unsubstituted oxadiazoles a formylation is involved. The mixed anhydride of formic and acetic acid (VI) proved to be well suited for this purpose.



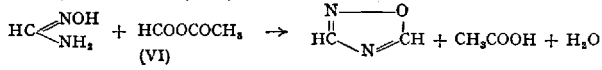
The acylated amidoxime contains less than 4% acetylamidoxime.

The formyl esters of acetamidoxime and benzamidoxime have been synthesized and were immediately dehydrated into the corresponding oxadiazoles.

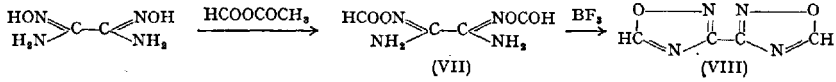
The acylation of formamidoxime should lead to oxadiazoles unsubstituted in the 3-position. While benzoylation with benzoyl chloride is reported to give dibenzhydroxamic acid (*45*), O-acylated formamidoxime could be prepared in good yields with acetic anhydride, the mixed anhydride of acetic and ethyl carbonic acid, benzoic anhydride and benzoyl azide. The cyclization of these esters of formamidoxime into 5-substituted oxadiazoles has been accomplished by heating in an aqueous medium.



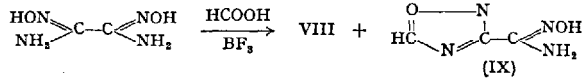
The 1,2,4-oxadiazole itself has been obtained from formamidoxime and the mixed anhydride VI (*55c*).



If oxamidedioxime is treated with the mixed anhydride, the diformyl derivative VII is obtained, which can be cyclized into the 5,5'-unsubstituted dioxadiazole (VIII) by heating in the presence of BF_3.



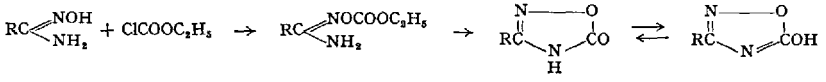
The dicyclic compound (VIII) is also obtained by reacting for a week at 60° a mixture of oxamidedioxime and formic acid containing a catalytic amount of BF_3. IX is a by-product isolated from the reaction mixture (*44c*).



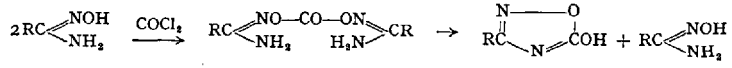
2.2. Cyclization of carbonic acid derivatives of amidoximes [B]

This cyclization is the most convenient method for preparing oxadiazoles containig a hydroxyl group in the 5-position.

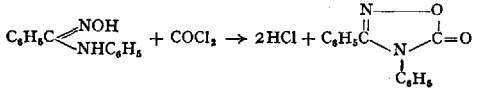
Ethyl chloroformate reacts with the isonitroso group of amidoximes to give the corresponding carbonic acid derivative which, on heating, splits off ethanol and yields a 3-substituted 5-hydroxyoxadiazole (*27, 28, 103, 104*).



When phosgene is used, the carbonic ester derivative formed in the reaction cyclizes by regenerating one molecule of amidoxime (*115*).



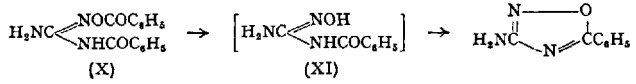
The action of phosgene upon N-phenylbenzamidoxime is reported to give 3,4-diphenyloxadiazolone (*4a, 59*).



2.3. Cyclization of intermediate N-acylated amidoximes

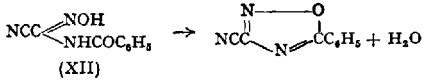
As it is well known, the acylation of amidoximes takes place on the isonitroso group, and only N-acylformamidoximes are known (*18a, 25b, e, f, 55c*).

However, the dehydration of two N-acyl amidoximes is reported. In the first example, the dibenzoyl derivative of oxyguanidine (X) has been transformed by hydrolysis into 3-amino-5-phenyloxadiazole but the postulated intermediate, N-benzoylaminoformamidoxime (XI) was not isolated (*1, 121*), and the formation of the O-benzoyl intermediate would be more probable.



(X) (XI)

Another example is the preparation of N-benzoylcyanoformamidoxime (XII) and its dehydration to 3-cyano-5-phenyloxadiazole (*74*).

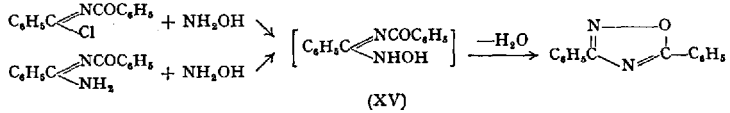


(XII)

Even though N-acylated amidoximes have never been isolated, their existence as intermediates in some reactions involving the formation of the oxadiazole ring cannot be excluded. Indeed, the formation of N-acylamidoximes is postulated in the following methods of oxadiazole synthesis.

2.3.1. Action of hydroxylamine on N-acylated amidines, iminochlorides and iminoethers [C]

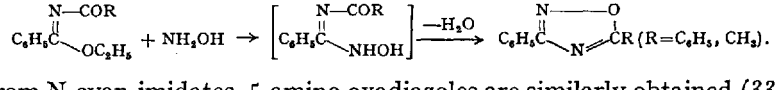
BECKMANN and SANDEL (*8a*) have prepared oxadiazole derivatives by treating N-benzoyl benziminochloride or benzamidine with hydroxylamine. The expected N-benzoylbenzamidoxime (XV) could not be isolated.



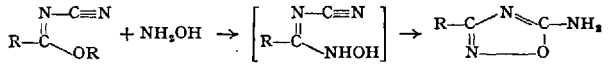
(XV)

It has been found (*25f*) that acyliminoethers which are more easily available than iminochlorides or amidines, also yield oxadiazoles when treated with hydroxylamine at 0° C.

The reaction has been carried out with N-benzoyl and N-acetyl O-ethyl benziminoether.



From N-cyan-imidates, 5-amino oxadiazoles are similarly obtained (*33c*).

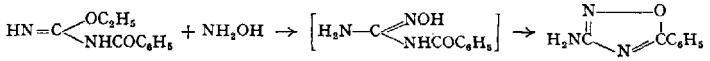


This way of formation of oxadiazoles ist much less drastic and less vigorous than the cyclization of O-acylamidoximes. It is particularly

suitable for the preparation of 3-aryl oxadiazoles, since aryl iminoethers are generally very stable.

The obtention of the oxadiazole cycle cannot be interpreted without assuming the formation of a N-acylated amidoxime as intermediate.

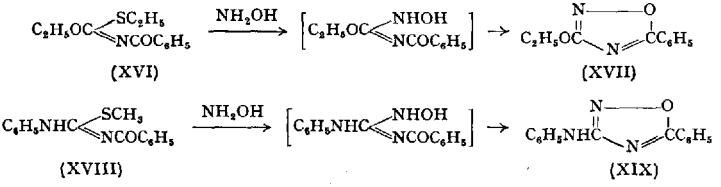
Via an analogous way, 3-amino-5-phenyl-oxadiazole has been obtained from N-benzoyl-O-ethyl isourea (*25f*):



2.3.2. Action of hydroxylamine on acyl imidothiocarbonates and acyl pseudothioureas [D]

The benzoyl imidothiocarbonate XVI reacts with hydroxylamine to yield the substituted oxadiazole XVII.

The behaviour of the benzoyl isothiourea (XVIII) is quite similar and the oxadiazole XIX is formed (*34*, *126*).

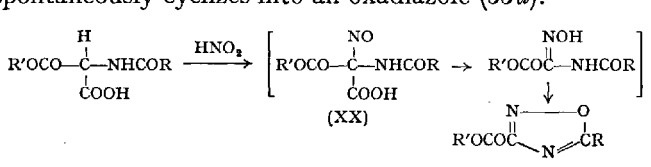


In both reactions, the formation of oxadiazoles is interpreted by the immediate cyclization of unstable N-acyl amidoximes.

2.3.3. Action of nitrous acid on acylaminomalonic esters and acylamino-2-dihydroresorcine [E]

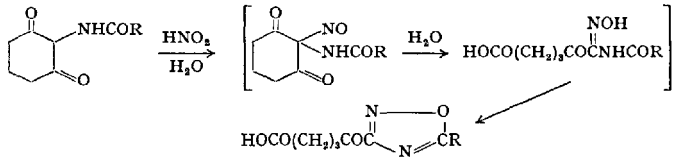
The two following reactions also yield oxadiazoles in one step and their mechanism involves the formation of intermediate N-acyl amidoximes.

When an acylaminomalonic acid monoester is treated with nitrous acid, the nitroso derivative XX decarboxylates into a N-acyl amidoxime which spontaneously cyclizes into an oxadiazole (*33a*).



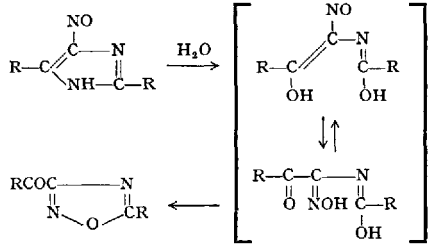
The reaction is general and has been applied to a series of 3-carbalkoxy oxadiazoles. Among them, a monosubstituted derivative (R=H) has been prepared in 60% yield. In a quite similar manner N-acyl derivatives

of 2-amino-dihydroresorcine, yield 3-[1'-oxo-4'-carboxy-]butyl oxadiazoles, when treated with nitrous acid (*99c*).



2.3.4. Hydrolysis of nitrosoimidazoles [F]

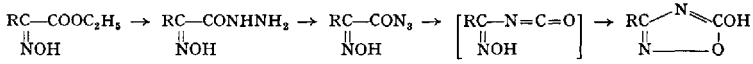
4-Nitroso-2,5-diphenylimidazole is instantaneously and quantitatively hydrolyzed to 3-benzoyl-5-phenyloxadiazole when heated to 50—60° with dilute hydrochloric acid. Other disubstituted nitrosoimidazoles are already hydrolyzed by water (*21*, *22*). The hydrolysis is reported to occur as follows:



The intermediate N-acyl amidoxime has not been isolated.

2.3.5. Curtius rearrangement of α-oximino acid azides [G]

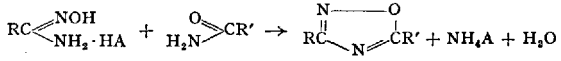
Curtius rearrangement of α-oximino acid azides is reported as a new method of synthesis for 3-substituted 5-hydroxyoxadiazoles. In this method, the oxime of an α-ketoester is converted to the acid hydrazide, which in turn is converted to the azide by reaction with nitrous acid (*115a*).



The intermediate isocyanate may be considered as an N-substituted amidoxime which immediately cyclizes into oxadiazole.

2.4. Condensation of amidoximes with amides [H]

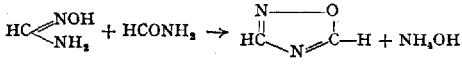
A novel and practical synthesis of 1,2,4-oxadiazoles consists in reacting an amide with an amidoxime or preferentially with a salt of an amidoxime (*55b*).



In contrast with the classical synthesis, this reaction occurs in one step, in the absence of a solvent and the formed oxadiazole is easily isolated from the other reaction products. Even in the case of non- or mono-substituted oxadiazoles, the new reaction affords comparable or improved yields. The process is quite general. It concerns all kinds of amides and amidoxime salts and is generally carried out at the melting point of the mixture (100—200° C).

Generally, amidoxime hydrochlorides or formates, the latter having a lower melting point are used. Sometimes the condensation works in a solvent such as an excess of low melting amide, glacial acetic acid or carbitol.

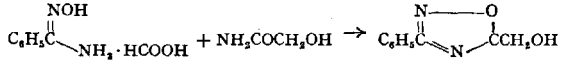
The unsubstituted oxadiazole has been prepared from formamide and formamidoxime in glycol diformate used as solvent. By reacting with the solvent, ammonia regenerates formamide. The reaction takes place as follows:



$$(CH_2{-}OCOCH)_2 + 2NH_4OH \rightarrow (-CH_2OH)_2 + 2HCONH_2 + 2H_2O$$

The yield of oxadiazole does not exceed 5%.

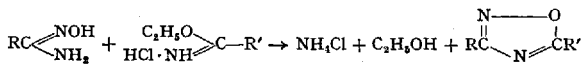
It must be pointed out that the "amide" process allows the preparation of oxadiazole containing acylable group in the substituent. For example, 3-phenyl-5-hydroxy methyl oxadiazole has been obtained in 55% yields from benzamidoxime formate and glycolamide.



The oxadiazoles prepared by the "amide" method are listed in Table 3.

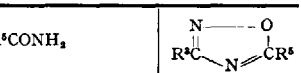
2.5. Condensation of amidoximes with iminoether hydrochlorides [K]

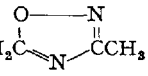
Two oxadiazoles, 3-phenyl-5-methyl and its isomer 3-methyl-5-phenyl have been prepared by boiling an alcoholic solution of equimolecular amounts of the corresponding amidoximes and iminoether hydrochlorides (*116a*). The reaction occurs as follows:

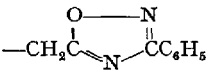


The yields of crude products was respectively 87 and 68%. The reaction has not been applied to the preparation of other homologs.

Table 3. *Oxadiazoles prepared by the method H*

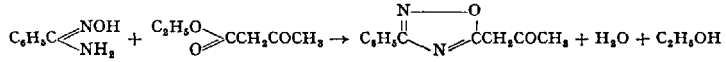
$R^3C(:NOH)NH_2 \cdot HA$		R^5CONH_2	
R^3	HA	R^5	Yields (%)
H—	—	—H	5
H—	HCl	$—CH_3$	8
CH_3—	HCl	—H	70
C_6H_5—	HCl	—H	60
CH_3—	HCl	$—CH_3$	75
CH_3—	HCl	$—C_6H_5$	85
CH_3—	HCl	$—(CH_2)_4CONH_2$	45[1]
C_6H_5—	HCl	$—CH_3$	85
C_6H_5—	HCl	$—C_6H_5$	60
C_6H_5—	HCOOH	$—CH_2OH$	55
C_6H_5—	HCl	$—CH_2CONH_2$	90
C_6H_5—	HCOOH	$—CH_2CONH_2$	40[2]
C_6H_5—	HCOOH		40

[1] $R^5 =$ 

[2] $R^5 =$ 

2.6. Condensation of amidoximes with β-ketocarboxylic esters [L]

Although amidoximes are indifferent towards non-activated esters they react on heating with an excess of ethyl acetoacetate. Water and ethanol are eliminated and a 5-aryl-3-acetonyloxadiazole is formed (*83, 95, 107, 117*).



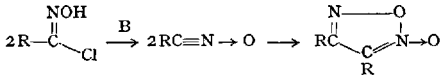
The formation of an intermediate O-acylamidoxime may be postulated.

Highest yields are obtained when the reaction is carried out in boiling toluene until all water and ethanol are eliminated by azeotropic distillation. Other β-ketocarboxylic esters such as ethyl benzoyl acetate, *o*-methoxybenzoyl acetate and ethyl acetonedicarboxylate react similarly with aromatic amidoximes (*50*).

2.7. Reactions involving nitrile-oxides or hydroxamyl chlorides

Several processes to prepare oxadiazoles start from nitrile-oxides or their precursors, hydroxamyl chlorides. Aromatic nitrile oxides are obtained by treating the corresponding hydroxamyl chlorides with

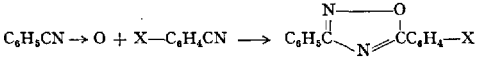
a base. They are rather unstable compounds which on standing, dimerize into furoxanes.



Aliphatic nitrile oxides are too unstable to be isolated. They immediately dimerize unless a 1,3 dipolar addition of the nitrile oxide immediately occurs on the active double bond of a suitable reagent (C=C, C=O, C≡N). The following paragraphs describe the preparation of oxadiazoles from those starting materials.

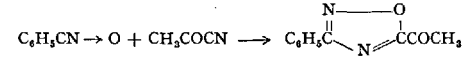
2.7.1. Reaction of nitrile oxides with nitriles [M]

The condensation of aromatic nitriles with benzonitrile oxide is reported to give oxadiazoles (*44*).

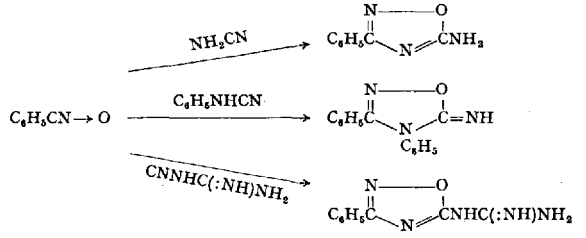


The yields vary from 0.2 to 29% depending on the substituent X linked to the aromatic nitrile. The yield increases when X is electron withdrawing and decreases when X is electron donating.

The reaction can be performed in one step by adding the nitrile to a mixture of benzhydroxamyl chloride and triethylamine. Unless activated by an electron withdrawing group, aliphatic nitriles do not react with benzonitrile oxide (*33e*). For example, acetylcyanide gives 3-phenyl-5-acetyl-oxadiazole in 60% yields (*32a*).

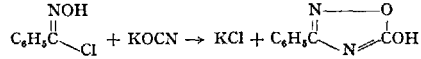


Cyanamide, phenylcyanamide and cyanoguanidine are also reported to form oxadiazoles when treated with benzonitrile oxide (*26a*).

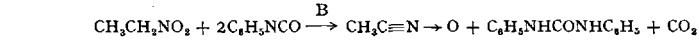


The reaction is considered as a 1,3 dipolar addition to a mesomeric orm of the nitrile oxide (*33d*, *33e*).

A similar mechanism could explain the reaction of benzhydroxamyl chloride and potassium cyanate which leads to 3-phenyl-5-hydroxy-oxadiazole (*56*).



It has been recently described (*55d*) that aliphatic nitrile oxides can be formed in solution by treating an aliphatic α-nitro-hydrocarbon with phenylisocyanate in the presence of a catalytic amount of triethylamine. Dehydration of the nitro compounds occurs with the concommittant formation of benzoylurea. From nitroethane, the reaction is formulated as follows:



If no suitable reagent is present, the nitrile oxide immediately dimerizes into furoxane. Such reagents can be activated olefins such as vinyl esters and ethers, acrylonitrile, styrene and cycloolefins.

The addition of a nitrile has also been successfully carried out (*18a*). The addition reaction yield oxadiazoles in good yields if the nitrile is activated with an electron withdrawing group.

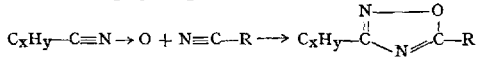


Table 4 lists the yields of oxadiazoles obtained from nitroethane by the process summarized in the following equation:

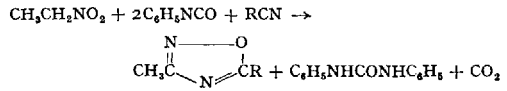
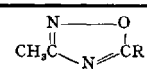
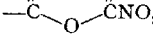
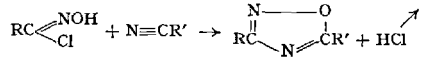


Table 4. *Oxadiazoles prepared from nitroethane*

 R	Yields (%)
—CH_2Cl	40
—CCl_3	91
—C_6H_5	10
—$C_6H_4NO_2$-*p*	89
α-piridyl	14
β-piridyl	51
	90

2.7.2. Reaction of hydroxamyl chlorides with nitriles [N]

It has been found (*44b*) that the formation of nitrile oxides from hydroxamyl chlorides is not always necessary. When heated in an inert solvent without any base, an equimolecular mixture of a nitrile and a hydroxamyl chloride produces the expected oxadiazole with evolution of HCl.



This way, the formation of a furoxane by dimerization of the nitrile oxide is prevented. Another advantage of this new process is its applicability to some hydroxamyl chlorides such as dichloroglyoxime, the

nitrile oxide of which is unknown, and ethyl α-chloro-α-isonitrosoacetate which immediately dimerizes in the presence of a base. A purely aliphatic nitrile, γ-methyl butyronitrile, has given the expected oxadiazole in 26% yield when treated with benzhydroxamyl chloride. But yields are better with nitriles activated by electron withdrawing groups such as trichloracetonitrile and nitrofuryl cyanide.

The reaction of cyanoguanidine with phenylchloroxime and α-chloro-α-isonitrosoacetate has been particularly studied.

In each case, the expected 5-guanido-oxadiazole is formed:

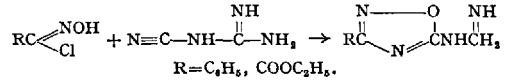
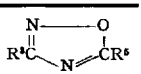
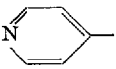
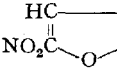
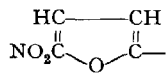
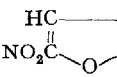
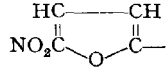


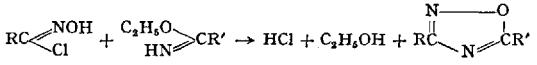
Table 5 shows the list of the oxadiazoles synthesized by method N.

Table 5. *Oxadiazoles prepared from nitriles and hydroxamyl chlorides (method N)*

$R^3C(NOH)Cl$	$R^5C{\equiv}N$	
R^3=	R^5=	Yield (%)
C_6H_5—	$(CH_3)_2CHCH_2$—	26
C_6H_5—	C_6H_5—	55
C_6H_5—		63
C_6H_5—	CCl_3—	65
CCl_3—	C_6H_5—	7
p. Cl(HON:)CC_6H_4—	C_6H_5—	77
C_6H_5—		70
		25
C_6H_5—	$NH_2C(:NH)NH$—	81
C_2H_5OCO—	$NH_2C(:NH)NH$—	16
	$NH_2C(:NH)NH$—	70

2.7.3. Reaction of hydroxamyl chlorides with iminoethers [O]

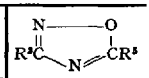
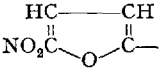
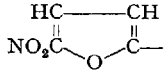
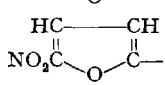
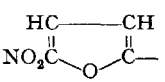
The process consists in condensing a hydroxamyl chloride with an iminoether at comparatively low temperature.



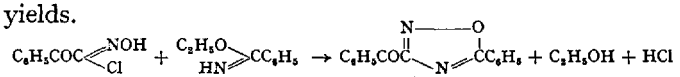
The reaction occurs in one step, but an equivalent excess of iminoether must be used as HCl scavanger.

The process is limited by the choice of the reagents, but when hydroxamyl chlorides and iminoethers are easily available, their condensation is the most practical way to obtain oxadiazoles. Table 6 lists the compounds prepared by this method; it shows that the condensation is particularly easy with aromatic and heterocyclic derivatives. When a 3-acylated oxadiazole is to be prepared, the availability of α-keto-

Table 6. *Preparation of oxadiazoles from hydroxamyl chlorides and iminoethers (method O)*

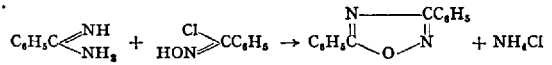
$R^3C(:NOH)Cl$	$R^5C(:NH)OR'$		
R^3	R^5	R'	%
C_6H_5—	C_6H_5—	C_2H_5—	90
C_6H_5—		CH_3—	47
C_6H_5CO—	C_6H_5—	C_2H_5—	100
$C(:NOH)Cl$	C_6H_5—	C_2H_5—	80
	C_6H_5—	C_2H_5—	80
		CH_3—	84

hydroxamyl chlorides confers a particular interest to the method; for example, 3-benzoyl-5-phenyl oxadiazole has been obtained in quantitative yields.



2.7.4. Reaction of hydroxamyl chlorides with amidines [P]

Diphenyloxadiazole has been prepared in almost quantitative yields from benzhydroxamyl chloride and benzamidine at room temperature. The reaction occurs apparently in one step as no intermediate product is isolated (*56*).



As amidines are derived from iminoethers, this method presents only little interest.

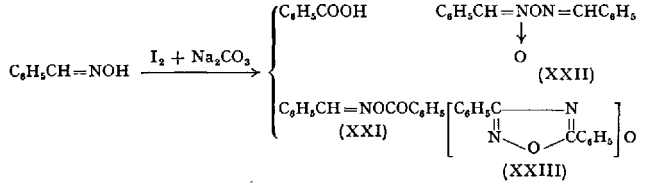
2.8. Oxidation of aromatic aldoximes and amidoximes

Aromatic oxadiazoles have been isolated from the reaction mixture resulting from the oxidation of some oxidized nitrogen compounds such as aromatic aldoximes and amidoximes.

These processes have no practical interest. They are only mentioned as reactions in which oxadiazole derivatives are formed.

2.8.1. Oxidation of aldoximes [Q]

The oxidation of benzaldoxime with iodine and sodium carbonate yields, besides benzoic acid, at least four substances identified as benzoylbenzaldoxime (XXI), benzaldoxime peroxide (45% yield) (XXII) and two distinct oxides of diphenyloxadiazole (XXIII) (*87, 15, 62*).



The oxides XXIII are easily reduced to diphenyloxadiazole with zinc and acetic acid.

On boiling in benzene, benzaldoxime peroxide is decomposed into benzaldoxime and the oxide XXIII (*85*).

The same oxide can also be obtained by other means:

a) spontaneous decomposition of chlorobenzaldoxime (*119*);

b) reaction of a mineral acid on the ammonium salt of phenylnitrolic acid;

c) treatment of the ammonium salt of phenylisonitrosolic acid with nitric acid (*120*);

d) the oxidation of XXII with iodine and sodium carbonate also gives XXIII (*15, 85*).

Anisaldoxime, piperonaldoxime and their peroxides show a similar behaviour (*86*).

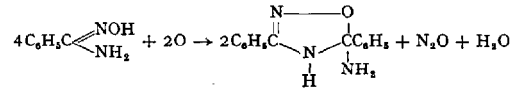
The oxidation of benzaldoxime with dinitrogen tetroxide has been recently studied (*17*). From this reaction, phenylnitrolic acid, diphenylfuroxane, benzaldehyde and benzaldoxime anhydride N-oxide (XXII) (45% yield) are obtained. Upon warming in chloroform, this oxide is converted to diphenyloxadiazole.

The oxidation of benzaldoxime with perchloryl fluoride ($FClO_3$) has been reported (*29a*) to give a complex mixture in which benzaldoxime benzoate and diphenyl oxadiazole are the main products. Sodium nitrohydroxamate [$Na_2(O_2NNO)$] has been reported (*99b*) to oxidize benzyl chloride to a mixture of compounds from which benzyl alcohol, benzaldehyde, benzoic acid, 3,4,5-triphenylisoxazole, benzyl-ethylether, phenylnitromethane and diphenyloxadiazole have been isolated.

It should be noted that aliphatic aldoximes are not oxidized into oxadiazole derivatives.

2.8.2. Oxidation of amidoximes [R]

Oxidizing agents such as potassium ferricyanide, chlorine or bromine in acetic acid and iodine in aqueous bicarbonate react with benzamidoxime to yield 3,5-diphenyl-5-amino-dihydrooxadiazole (*41*).



(XXVI)

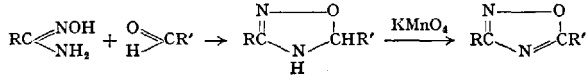
The same compound is also obtained together with aminodiazobenzene, when benzene diazonium chloride or sulfonate reacts with benzamidoxime (*101*). When heated in dilute mineral acid, XXVI readily loses NH_3 to yield diphenyloxadiazole.

The transformation of benzamidoxime into diphenyloxadiazole when heated with a carboxylic acid has also been interpreted as a disproportionation reaction to XXVI with subsequent loss of ammonia (*41*, *97*).

2.9. Oxidation of oxadiazolines [S]

Amidoximes readily condense with aliphatic aldehydes in aqueous solution to form 4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazoles (oxadiazolines).

These compounds are easily oxidized by potassium permanganate into the corresponding oxadiazoles (*54*, *95*, *107*, *117*, *127*).



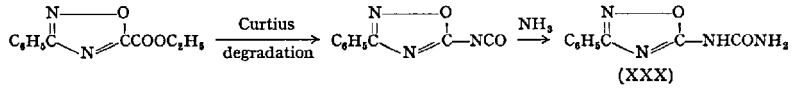
Analogous dicyclic compounds have been obtained from oxamidedioxime (*116*).

2.10. Reaction of hydroxylamine with acyldicyandiamides [T]

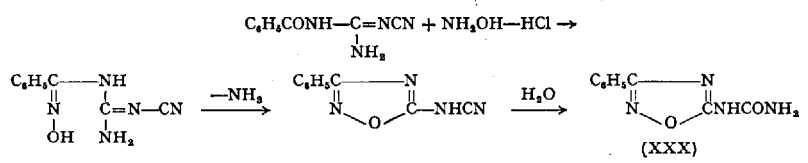
It has been claimed (*35*) that the reaction of hydroxylamine on acyldicyandiamides yields, i.e. 3-substituted-5-ureido-oxadiazoles (XXX). However, it has later been reported by the same authors (*1*) that the reaction unexpectedly leads to the isomeric 3-ureido-5-substituted oxadiazoles.

The chemistry of these oxadiazole derivatives appeared somewhat equivocal and the problem of their structure needed reexamination. This work has been recently carried out by PALAZZO and STRANI (*61b*) who have definitively established that the correct formula of the ureido derivative is 3-phenyl-5-ureido oxadiazole (XXX).

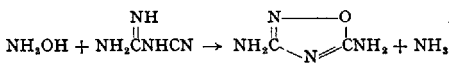
These authors have made an unequivocal synthesis of the product, by reacting ammonia on 3-phenyl-oxadiazolyl-5-isocyanate. The starting material used in the synthesis is 3-phenyl-5-carbethoxy-oxadiazole



The final product is identical with a sample prepared from benzoyl dicyanamide and hydroxylamine. The mechanism of this reaction is then

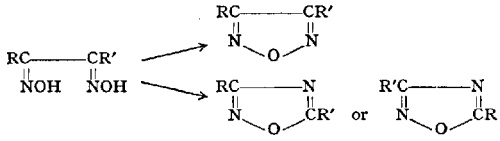


Dicyandiamide itself is claimed to react with hydroxylamine to yield the 3,5-diamino-oxadiazole (*88*), but the structure of the product has not been proven unequivocally:



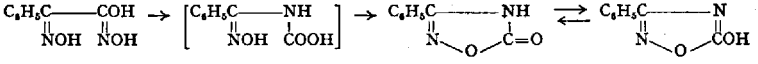
2.11. Rearrangement and dehydration of α-dioximes [U]

The furazanes (1,2,5-oxadiazoles) are generally prepared by dehydration of α-dioximes. But sometimes this reaction leads to 1,2,4-oxadiazoles.

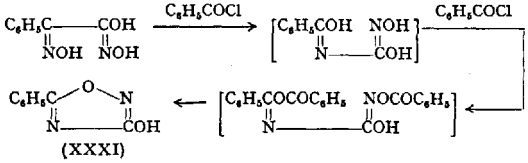


The course of the reaction depends on several factors such as: stereoisomeric forms of the α-dioximes, the nature of the substituents R and R′, the nature of the dehydration agents. This phenomenon was interpreted as a Beckmann transformation (*6*, *8*, *13*, *33*, *47*, *48*). For example, the rearrangement of α-benzildioxime at 120°, in polyphosphoric acid yields 99% of diphenyloxadiazole (*20a*).

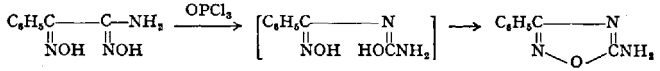
It must be mentioned here that PONZIO and his coll. devoted over a hundred papers to the configuration of α-dioximes. Several examples of Beckmann rearrangements have been given by this author (*65*) who obtained 3-phenyl-5-hydroxyoxadiazole by carefully heating phenylhydroxyglyoxime.



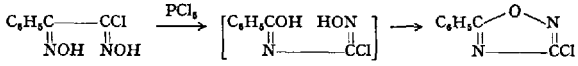
In the presence of benzoyl chloride, the isomer XXXI was also formed (*66*).



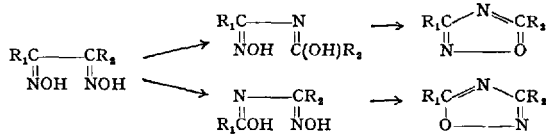
Phenylaminoglyoxime was converted to 3-phenyl-5-aminooxadiazole by phosphorus oxychloride (*73*)



Similarly chlorophenylglyoxime yielded 3-chloro-5-phenyloxadiazole on treatment with phosphorus pentachloride (*75*).



These reactions show that the position of the substituents on the oxadiazole ring depends on the oximino group affected by the rearrangement and this is probably determined by the dioxime configuration and the nature of the substituents.



The Beckmann transformation of asymmetrical dioximes with phosphorus oxychloride has been studied by DURIO (*25*) whose conclusions are the following:

a) only isomers which form nickel salts can be transformed into 1,2,4-oxadiazoles;

b) the other isomers yield furazanes (1,2,5-oxadiazoles);

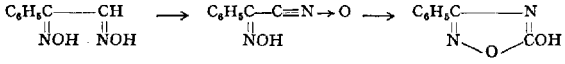
c) as $OPCl_3$ does not isomerize furazanes, these are not the intermediates in the formation of the oxadiazoles.

However, examples of isomerization of furazanes to oxadiazoles have been mentioned but the mechanism of this transformation is not clear. There is not sufficient information on the stereochemistry of dioximes to permit concrete statements on the formation of furazanes or oxadiazoles and on the transformation of the former into the latter (*23, 72, 74, 79*).

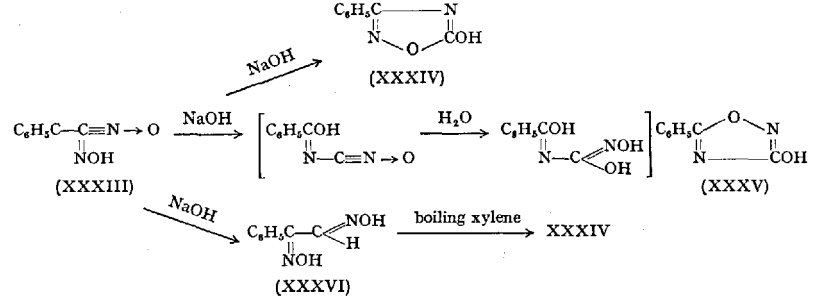
2.12. Reactions involving glyoxime peroxides [V]

1. Nitrile oxides: $R(C_2N_2O_2)H$.

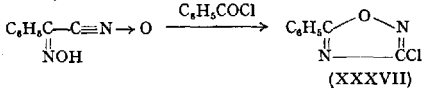
The dehydrogenation of appropriate stereo-isomers of monosubstituted glyoximes yields nitrile-oxides which on heating are transformed into hydroxyoxadiazoles (*3, 64*).



When the nitrile-oxide is treated with 5% aqueous NaOH at 0° C, three products can be isolated; the two isomers XXXIV and XXXV and the metazonic acid XXXVI; the latter, on heating in boiling xylene is transformed into XXXIV (*66, 68, 78*).



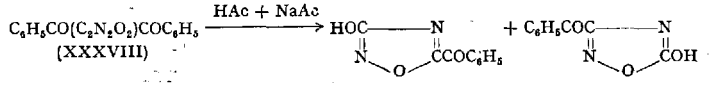
The action of benzoyl chloride on the nitrile-oxide gives the chloro-oxadiazole XXXVII. In this reaction no hydrochloric but benzoic acid is formed (*71, 78*).



Similarly benzoyl bromide yields the expected bromo-oxadiazole. Treatment with PCl_5 or PBr_5 followed by steam distillation also produces the chloro or bromooxadiazoles respectively (*78*). The same reactions have also been carried out with the correspondig *p*-toluyl derivative of glyoxime (*4*).

2. Furazane-oxides (furoxanes): $R(C_2N_2O_2)R'$.

The dibenzoylglyoxime peroxide (XXXVIII) of unknown structure, when treated with acetic acid and sodium acetate gives a mixture of both isomers of hydroxybenzoyloxadiazole (*66*).

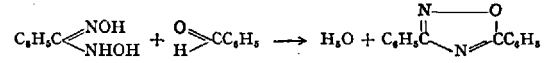


Treated with aniline, XXXVIII is converted into anilinooxadiazole via a nitrosoisoxazole intermediate (*122*).

2.13. Reaction of aldehydes with oxyamidoximes [W]

Just as in method S, where a dihydrooxadiazole is formed by the reaction of an aldehyde on an amidoxime, an oxadiazole can be obtained in one step when an aldehyde is reacted with an oxyamidoxime.

With benzoxyamidoxime and benzaldehyde, the yield is 54% (*18a*).



This reaction does not proceed with an aliphatic aldehyde. Benzoxyamidoxime is prepared from benzhydroxamyl chloride and hydroxylamine.

2.14. Action of p-tolylisothiocyanate on benzamidoxime [X]

When *p*-tolyl isothiocyanate and benzamidoxime are reacted in equimolecular amounts and the reaction carried out at room temperature, a thiourea is formed.

When two moles of isothiocyanate are used for one mole of benzamidoxime and the reaction is carried out in boiling chloroform, cyclization occurs and 3-phenyl-5-*p*-toluidino-oxadiazole is produced (*38*). In contrast, the action of phenylisothiocyanate under similar conditions is reported to yield the corresponding thiadiazole (*38*).

3. Physical properties

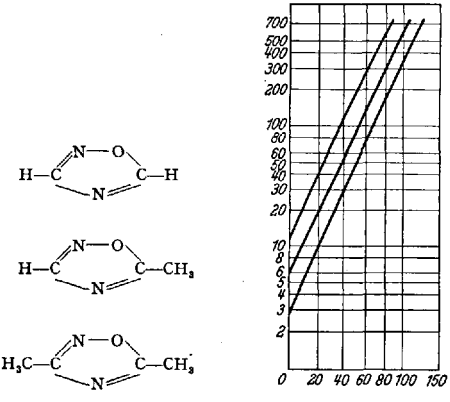
Oxadiazoles of low molecular weight are volatile liquids. The aliphatic derivatives possess a strong ethereal odor, while the aromatic ones remind of aromatic esters. Oxadiazole itself is a liquid boiling at 87°, soluble in water and all organic solvents. It cannot be recovered from its solutions by distillation because it distils with the vapor of the solvent, even in ethereal solution. It can, however, be isolated as an oil from its aqueous solution by salting out with potassium carbonate, calcium chloride, or ammonium sulfate (*55c*).

Although the boiling points of aliphatic mono- and disubstituted derivatives exceed 100°, they are also very volatile and can be codistilled with solvents. This is presumably the reason why dimethyloxadiazole, boiling at 124°, was only "perceived" and smelled in 1884 (*60*), but could only recently be isolated (*5, 44c*). The vapour pressures of oxadiazole, methyl and dimethyl oxadiazole are summarized in Table 7. Their heat

of vaporization (at 20°) lie in the range of 9500—10.000 cal/mole, i.e. are about as high as alcohol (*55b*). In view of the rather normal vapor pressure and heats of vaporization the extreme volatility of the lower oxadiazoles is puzzling.

The aryl mono- and disubstituted oxadiazoles are low-melting solids of pleasant odor, insoluble in water but soluble in most organic solvents. Their volatility at room temperature is also high and they can be easily steam-distilled.

Table 7. *Vapour pressure (in mm mercury) vs. temperature (centigrade) of 1,2,4-oxadiazole, 5-methyl 1,2,4-oxadiazole, 3,5-dimethyl 1,2,4-oxadiazole. (The vapour pressure of 3-methyl 1,2,4-oxadiazole is also represented by the middle line)*



The disubstituted oxadiazoles are very resistant towards heating; their vapor can be heated up to 400° without decomposition.

Polycyclic oxadiazoles linked to phenyl groups have been prepared. Table 8 compares their physical properties with those of the corresponding polyphenyls: the solubility of polyoxadiazoles in organic solvents is much higher and their melting point is lower (*18a*).

3.1. Infrared spectra

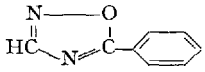
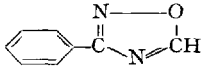
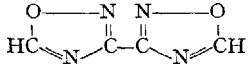
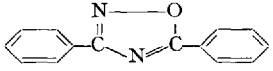
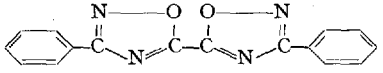
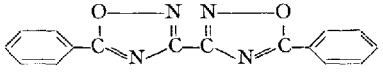
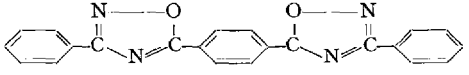
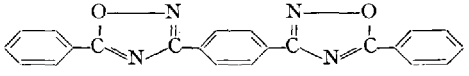
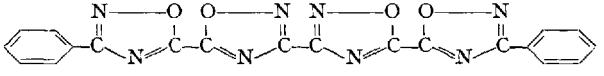
Infrared spectra of some disubstituted oxadiazoles are reported to show characteristic bands of this heterocyclic system.

Data given for aryl-alkyl oxadiazoles (*55*) mention peaks at about 6.38 and 7.25 μ, wavelengths too high for the ordinary C=N bond, and which recall the peaks of pyrrol (6.35, 6.54, 6.80, 7.05 μ).

Infrared data of dialkyl oxadiazoles (*5*) show that they have in common absorption bands in the following regions: 6.3—6.4 μ, 6.8—7.0 μ, 7.2—7.35 μ, 9.35—9.5 μ, 10.9—11.3 μ, 13.3—14.1 μ. Their assignment is still hypothetic, but the 6.3—6.4 μ band is probably due to the C=N stretching and the 10.9—11.3 μ band to the N—O stretching mode.

The infrared spectra of some monosubstituted and the unsubstituted oxadiazoles show the vibration bands of the protons directly attached to the heterocycle in position 3 or 5. The wave length is 3.19—3.22 μ, i.e. almost the same as for an ethylenic CH bond.

Table 8. *Polyoxadiazoles and polyphenyls*

Polycyclic compounds	Melting points	
	31°	Diphenyl: 71°
	19°	Id.
	136°	Id.
	110°	p-Terphenyl: 210°
	254°	lin. quaterphenyl: 320°
	242°	Id.
	274°	lin. quinquephenyl: 380°
	276—277°	Id.
	246°	lin. sexiphenyl: 475°

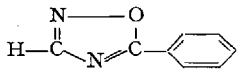
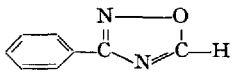
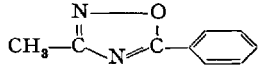
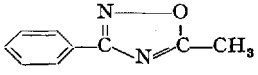
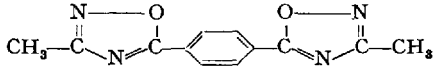
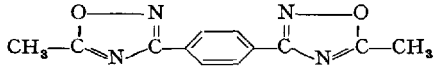
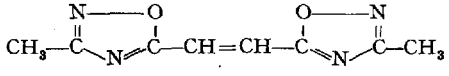
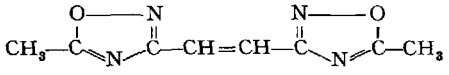
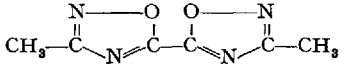
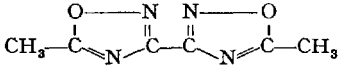
3.2. Ultra-violet spectra

The study of the UV spectra of a series of oxadiazoles (*55a, b*) has led to the conclusion that the two double bonds in the oxadiazole ring, although conjugated, do not resonate to give an aromatic system. Apparently, the O atom in the ring localizes strongly enough the π electrons to prevent the formation of an aromatic system. Striking differences in the spectra of isomers can be explained only on this basis.

The comparison of UV spectra of isomers is of particular interest (Table 9): it is apparent in each pair of positional isomers, that increasing the number of conjugated double bonds shifts the characteristic wave length towards higher values. Moreover, the shift is the more pronounced, the higher the percentual increase in the number of conjugated double bonds is.

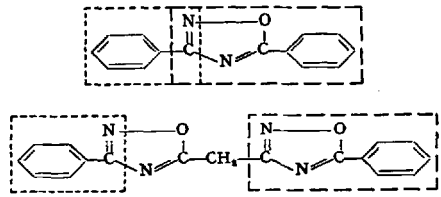
It must also be noted that the wave lengths of the absorption bands of diphenyl oxadiazole (245 mμ) and the two monophenyl oxadiazoles

Table 9. *UV spectra of oxadiazoles*

Pairs of isomeric oxadiazoles	λ mμ	$\Delta\lambda$ mμ	Conjugated double bonds
	250	12	5
	238		4
	252	14	5
	238		4
	287	23	7
	264		4
	280	40	5
	240		3
	242		4
	—		2

(238 mμ and 252 mμ) are almost identical, indicating that the introduction of a second phenyl group has not modified the conjugation in the molecule. This anomaly can be explained by the "cross-conjugation" already observed in meta terphenyl, which absorbs at the same wave length that does diphenyl.

Moreover, the UV adsorption band of diphenyl oxadiazole and (3-phenyloxadiazolyl) 5-phenyl oxadiazolyl methane have the same wave length (246 mμ). Such a similarity shows the additive character of the conjugated systems present in both molecules.



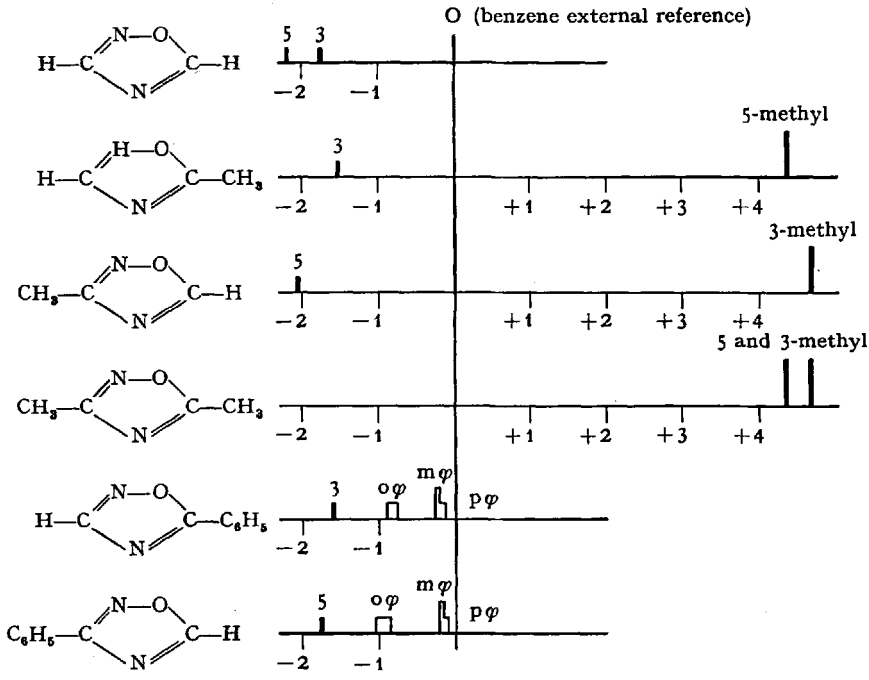
Each of them possess two similar mutually isolated systems of 4 and 5 conjugated double bonds.

From these data, it appears that the π electrons of the oxygen atom do not contribute to an aromatic system, although the heterocyclic ring possesses a number of 6 π electrons $(4n+2)$.

3.3. Nuclear magnetic resonance spectra

The NMR spectrum of unsubstituted oxadiazole consists of two peaks corresponding to the two different protons present in the 5 resp.

Table 10. *NMR spectra of 1,2,4-oxadiazoles*



3 positions. But the spins of the protons appear to be completely uncoupled, revealing the absence of a resonating π cloud in the ring (*55a, b*).

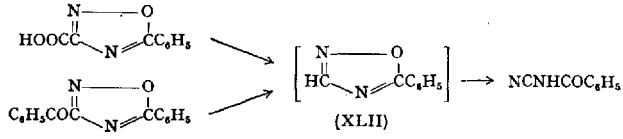
The chemical shifts corresponding to the protons present in 3 or 5 monosubstituted oxadiazoles have also been measured. The NMR data are indicated in Table 10.

4. Chemical properties

4.1. Stability and hydrolysis of the oxadiazoles

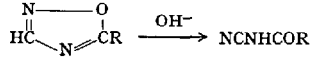
The most striking property of oxadiazoles reported by the authors who discovered this class of compounds is their inertness against heat and chemical agents (*114*). For instance, diphenyloxadiazole melting at 108° can be distilled without any precautions at 296°. It is not decomposed by heating in concentrated sulfuric acid and can be crystallized from fuming nitric acid. Bromine or chromic acid do not oxidize the disubstituted oxadiazoles which are only destroyed by a long heating in concentrated hydrochloric acid under pressure. The only reaction which decomposes the ring is the reduction with either tin and hydrochloric acid, lithium aluminium hydride, or catalytic hydrogenation.

The stability of the ring system decreases considerably when one hydrogen atom is left unsubstituted (*55b*). It has been claimed that 5-monosubstituted oxadiazoles like XLII could not exist, as it was not possible to isolate the 5-phenyl derivative by decarboxylation of the corresponding acid or by hydrolyzing the 3-benzoyl-5-phenyl compound.

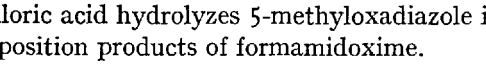


In both cases only benzoylcyanamide (*21*, *70*, *72*, *79*) could be isolated which is a transformation product of the hypothetical intermediate XLII.

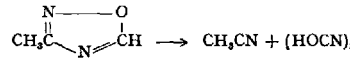
5-Phenyloxadiazole and other homologues have now been prepared (*44c*, *55c*). These compounds are stable at room temperature for a while, but on standing isomerize into acyl cyanamides. The transformation is faster in alcaline solution.



Dilute hydrochloric acid hydrolyzes 5-methyloxadiazole into acetic acid and the decomposition products of formamidoxime.



The 5-unsubstituted oxadiazoles are not more stable. The 3-methyl derivative, e.g. is only stable in the cold (0°). On standing at room temperature, it decomposes into acetonitrile and cyanuric acid:



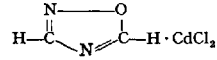
With dilute alkali, ammonia is evolved. Hydrolysis in dilute acid is slow at room temperature; on heating, the amidoxime is rapidly formed.

The decomposition of 3-phenyloxadiazole is analogous. Unsubstituted oxadiazole is even more unstable and can only be isolated with difficulty (*55c*). The stability of a disubstituted oxadiazole may decrease if one of the substituents is a functional group. Reactions involving the functional group sometimes take place as expected but frequently lead to the decomposition of the ring. The preparation and properties of such substances will be reviewed in section 5.

4.2. Addition compounds of oxadiazoles with inorganic salts

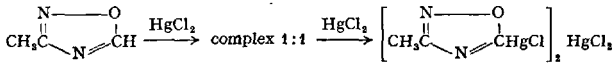
Oxadiazole and its dervatives soluble in water form addition compounds with certain inorganic salts which precipitate from concentrated aqueous solutions of the respective salts. In particular, the halides of the metals of groups IB and IIB as well as those of Pt, Pd, precipitate adducts containing the metal and oxadiazole in 1:1 ratio. Under anhydrous conditions also adducts of $AlCl_3$ or BF_3 were obtained (*55b*).

Among the addition compounds the one formed with $CdCl_2$ is particularly suited as aid in purifying and stabilizing the lowest members of oxadiazole homologues. In particular, while oxadiazole is much too volatile and unstable to be kept at room temperature, its adduct:



does not show any signs of decomposition at 40° C over a period of weeks. On heating over 80° C, however, oxadiazole evaporates. Dissociation also occurs in aqueous solution, from which oxadiazole can be distilled off (together with some water) preferably under reduced pressure. The purest samples for analysis were obtained by this technique (*55b*).

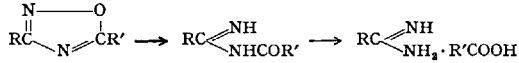
The reaction of 3-methyl-oxadiazole with mercuric chloride yields instantaneously a precipitate, which on prolonged standing in a buffered solution (pH: 6.5) in the presence of an excess of $HgCl_2$ yields a complex of a stable substitution product.



4.3. Reduction of oxadiazoles

In the first paper about oxadiazoles, published in 1884, TIEMANN (*114*) mentioned that benzonitrile is formed when diphenyl oxadiazole is heated with hydrochloric acid and zinc dust. Until recently, no further information concerning the reduction of the oxadiazole ring was available.

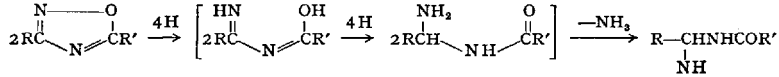
In 1961, the catalytic reduction of 3,5-diphenyl-, 3-phenyl-5-methyl and 3-methyl-5-phenyl oxadiazole has been reported by PALAZZO (*61b*) who studied the influence of various reaction conditions such as the temperature, the solvent and the nature of the catalyst: Pd on C, Adams-Pt and Raney-Ni. The opening of the N—O linkage occurs in each experiment. In the reduction of diphenyloxadiazole with Pd on C under 3 atm. one equivalent of hydrogen is absorbed and benzamidine benzoate is isolated in high yield. A small amount of benzoyl benzamidine is also formed:



The nearly quantitative formation of benzamidine benzoate is interpreted by the very easy hydrolysis of benzoyl benzamidine.

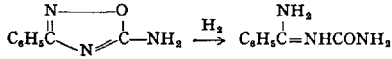
In some cases, the reduction of both phenyl-methyl oxadiazole isomers may absorb 2,5 equivalents of hydrogen with elimination of one equivalent of ammonia. Two isomers $C_{18}H_{21}N_3O_2$ are formed:

The reduction of 3-phenyl-5-methyl-oxadiazole with Pd on carbon, under 3 atm., yields 2,4-diphenyl-1,5-diacetyl dimethylenetriamine; while 2,4-dimethyl-1,5-dibenzoyl dimethylenetriamine is formed from 3-methyl-5-phenyl oxadiazole.

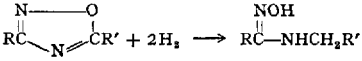


(R=C_6H_5, R'=CH_3 or R=CH_3, R'=C_6H_5).

The reduction of 3-phenyl-5-amino oxadiazole with Pd on C has yielded N-carbamidobenzamidine (*61c*).



TAVELLA and STRANI (*101b*) have reduced disubstituted oxadiazoles with lithium aluminium hydride. In this case, the O—C linkage is broken and N-substituted amidoximes are formed.

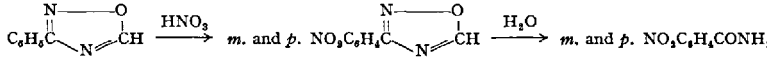


Sodium borohydride does not reduce the oxadiazole ring.

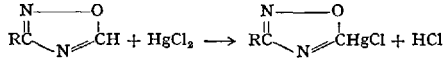
4.4. Electrophilic substitutions

The electrophilic substitution reactions commonly used with aromatic compounds could not be applied to monosubstituted oxadiazoles (*25a*, *55b*). The hydrogen atoms in position 3 and 5 of these derivatives could not be replaced by a halogen atom or a nitro group and are also inactive towards Friedel-Craft reagents.

3-Phenyloxadiazole has been nitrated on the benzene nucleus without substitution occurring on the heterocycle. The hydrolysis of 3-nitrophenyl-oxadiazole has yielded a mixture of *p*. and *m*. nitrobenzamide.



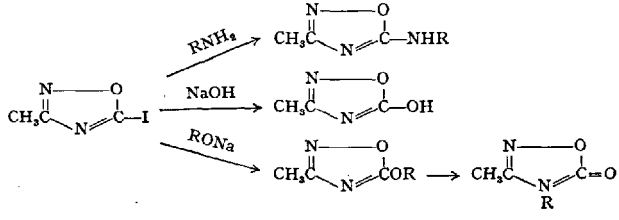
However, the electrophilic substitution of the hydrogen atom in position 5 has been carried out by reacting with mercuric chloride in a buffered aqueous solution.



When treated with dilute hydrochloric acid, the mercuric derivatives regenerate the starting oxadiazoles. They also react with halogen to yield the 5-halogeno-oxadiazoles.

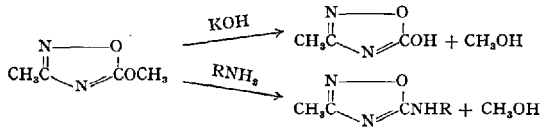
4.5. Nucleophilic substitutions

When electronegative substituents are present, oxadiazoles undergo nucleophilic reactions on the carbon atoms, both in position 3 or 5. The substitution of halogen, alkoxy and trichloromethyl derivatives has been studied. 5-Halogeno-oxadiazoles react with aliphatic and aromatic primary and secondary amines, to give the corresponding amino-derivatives. With sodium hydroxide and -alcoholate, hydroxy and alkoxy oxadiazoles are obtained (*25a*, *55b*).

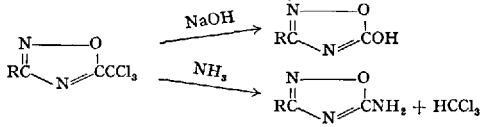


The last ones isomerize on standing into N-alkyl derivatives. A mixture of both O and N ethyl isomers has been obtained by heating the silver salt of 3-methyl-5-hydroxy oxadiazole with ethyl iodide. The structure of both isomers has been established by comparing their IR spectra: only N-ethyl oxadiazole shows a CO absorption band at 5.68 μ.

In alkaline solution, O-alkyl hydroxy oxadiazoles are transformed into hydroxy derivatives while the action of amines yields amino-oxadiazoles.

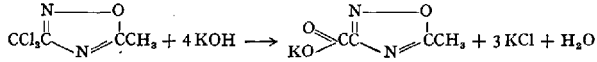


Nucleophilic substitutions are particularly easy with 3-trichloromethyl derivatives, which are immediately transformed into hydroxy and amino-oxadiazole.



When electron-withdrawing substituents are present in position 3, their behaviour is somewhat different: their reactivity towards nucleophilic agents is lower.

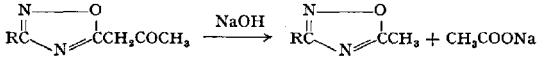
For example, 3-halogeno oxadiazoles are hydrolysed only when heated in alkaline solution and 3-trichloromethyl oxadiazoles react with NaOH at the level of the CCl_3 group rather than on the 3-carbon of the heterocycle.



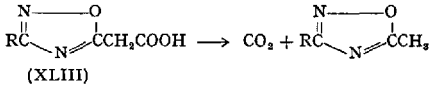
These reactions show that the carbon in position 3 is less positively polarized than the 5-carbon atom (*25a*).

4.6. Activation by the oxadiazole ring

The double bonds of the oxadiazole ring activate certain functional groups in the 5-position. For instance, when a keto group is in β position, alkaline hydrolysis is facilitated as in the case of β diketones (*50, 83, 95, 107, 117*), e.g.:

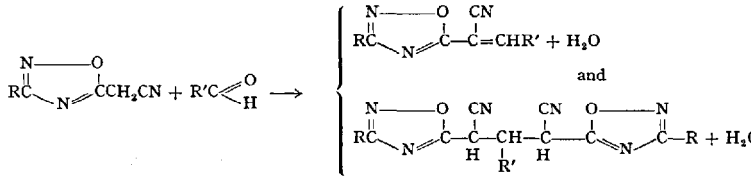


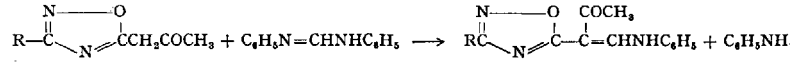
Just as β keto-acids or malonic acid derivatives, the β-acid XLIII is easily decarboxylated (*49*).



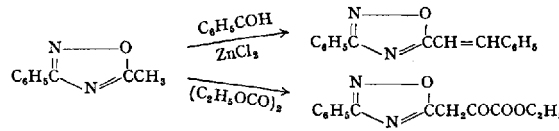
The methylene group between the oxadiazole ring and an electronegative group such as CO or CN has acidic properties and condenses

with aldehydes and Schiff bases, just as malonic esters undergo the Knoevenagel reaction (*52, 9*):





However, the presence of a negative group is not always necessary: 3-phenyl-5-methyl oxadiazole reacts with benzaldehyde in the presence of zinc chloride to give β(phenyl-3-oxadiazolyl)styrene. With ethyl oxalate (phenyl-3-oxadiazolyl) pyruvate is formed in a Claisen condensation.



The isomer having the CH_3 group in position 3 does not react in the same conditions. (*25a*)

From the lack of reactivity with electrophilic reagents and from the readiness to undergo nucleophilic reactions when electron withdrawing substituents are present, may be concluded that the two carbon atoms of the heterocycle are positively polarized by the electron attracting power of the 2 and 4 nitrogen atoms.

The higher nucleophilic character of the carbon in position 5 is due to the influence of the oxygen. This explains the difference in the chemical behaviour of the isomers, when nucleophilic substitutions as well as the reactivity of the α-methylene group are concerned.

5. Oxadiazoles substituted by functional groups

Section 5 deals exclusively with oxadiazoles in which a functional group is directly attached to the ring. A number of such compounds have already been mentioned in Section 2 in connection with their formation.

3-Halogeno-oxadiazoles

3-Chloro and 3-bromo-5-phenyloxadiazole have been prepared by a Beckmann transformation of α-phenylglyoxime peroxide in the presence of benzoylchloride or phosphorus pentachloride (*71, 78*). o-Tolylglyoxime peroxide shows a similar behaviour (*4*) (see p. 828). 3-Chloro-

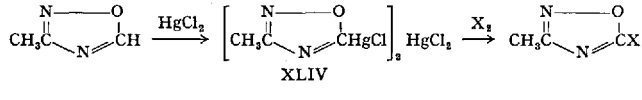
5-phenyl-oxadiazole is also formed from phenylchloroglyoxime in the presence of PCl_5 (see p. 827).

3-Chloro-5-phenyloxadiazole is hydrolyzed with difficulty, the 3-bromo-derivative more easily, with dilute alkali into the corresponding 3-hydroxy compound. If sodium alcoholate is used the corresponding 3-alkoxy-oxadiazole is obtained (*4, 78*).

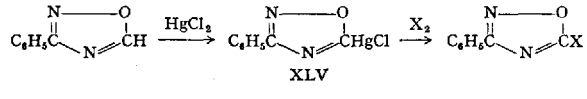
5-Halogeno-oxadiazoles

5-Halogeno derivatives can be prepared from 3-monosubstituted oxadiazoles. Direct substitution is not possible; however, they are easily prepared via mercurated derivatives (see p. 837).

3-Methyloxadiazole and $HgCl_2$ yield a complex XLIV. 5-Phenyl-oxadiazole and $HgCl_2$ gives directly the substituted derivative XLV. These mercurated compounds, on treatment with a halogen, yield the desired 5-halogeno-oxadiazoles (*25a*).

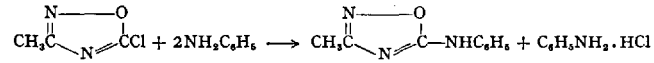


XLIV



XLV

They have not been isolated but immediately transformed into N-phenyl-amino-oxadiazoles by treating with aniline.



The iodide is a stable solid. Both the chloride and bromide are highly unstable, irritant, lacrimatory, colorless liquids.

3-Hydroxy-oxadiazoles

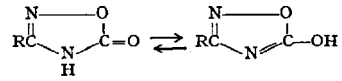
When phenyl-glyoxime peroxide is treated with dilute sodium hydroxide (*66, 78*) or when phenyl-hydroxy-glyoxime is treated with benzoyl chloride (*66*) a Beckmann transformation yields directly the 3-hydroxy-5-phenyloxadiazole (see p. 826, 828). Some 5-hydroxy isomer is also formed in these reactions.

3-Hydroxy-5-phenyloxadiazole is also produced by hydrolysis of the corresponding halogeno-derivative (*4, 75*). Its sodium salt treated with methyl or ethyl iodide gives the O-methyl or O-ethyl derivatives (*67*). The latter can also be prepared from benzoyl imidothiocarbonates (*126*) (see p. 816).

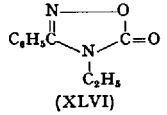
Both isomers of hydroxybenzoyloxadiazole are isolated from the reaction of dibenzoyl glyoxime peroxide with acetic acid (*66*) (see p. 828).

5-Hydroxy-oxadiazoles

Two tautomeric forms can be assigned to oxadiazole derivatives with a hydroxyl group on the 5-carbon atom:



Their stability is comparable with that of disubstituted oxadiazoles. For instance, 5-hydroxy-3-phenyloxadiazole is not decomposed by heating up to 300° and it is stable towards hydrochloric, nitric and sulfuric acid. The hydroxyl group cannot be substituted by chlorine when treated with phosphorus pentachloride or oxychloride at 100° (*27, 28*). It is reduced to benzamidine with hydroiodic acid and red phosphorus (*81*). The silver salt treated with ethyl iodide gives an N-ethyl derivative XLVI (*28, 58, 59*).

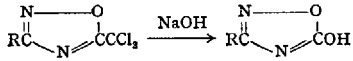


(XLVI)

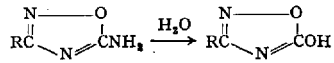
The position of the ethyl group on the N-atom has been proved by IR analysis. The N-methyl derivative is formed by treatment with diazomethane (*33a*).

The methods of preparing 5-hydroxy oxadiazoles, already mentioned in Section 2, are briefly summarized here. These compounds can be synthesized by one of the following methods:

1. Action of phosgene or ethyl chloroformate on amidoximes (*27, 28*).
2. Hydrolysis of 5-trichloromethyloxadiazoles (*25a, 55b*).



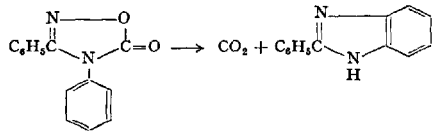
3. Beckmann rearrangement of substituted hydroxy-glyoxime and peroxides of glyoxime derivatives (*3, 64, 65, 66, 71, 76, 78*) (see p. 826, 828). These reactions often yield a mixture of both 3- and 5-hydroxy isomers.
4. Curtius rearrangement of α-oximino acid azides (*115a*) (see p. 817).
5. Hydrolysis of 5-amino-oxadiazoles (*73*).



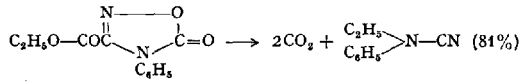
Oxadiazolinones

3,4-Disubstituted oxadiazolinones have been prepared from N-substituted aromatic amidoximes and phosgene or ethyl chloroformate

(see p. 814). The thermal decomposition of these compounds at about 200—400° produces benzimidazoles in good yields (*4c*). For instance, 2-phenylbenzimidazole is formed as follows.

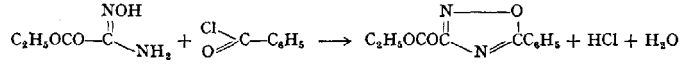


The decomposition already occurs at 70° when a solution in dioxane is submitted to ultra-violet light. When a carbalkoxy substituent is present in position 3, two molecules of CO_2 are eliminated by pyrolysis and disubstituted cyanamides are obtained in good yields. For example,



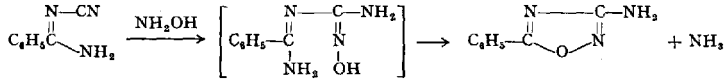
3-Amino-oxadiazoles

3-Amino-oxadiazoles have been prepared from oxyguanidine. The yields do not exceed 10% (*2, 121*) (s. p. 815). They have also been prepared from ethyl α-amino-α-isonitroso-acetate, which condenses with acylating agents to form 3-carboethoxy-oxadiazoles.

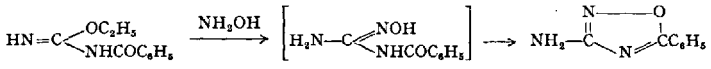


The ester group is tranformed into a amino group by chemical degradation (*101a*) (see p. 843).

By reacting hydroxylamine on N-cyanobenzamidine, 3-amino-5-phenyloxadiazole has been obtained in 30% yield (*33c*).



The best way to prepare 3-amino-5-phenyloxadiazole is the action of hydroxylamine on N-benzoyl-O-ethylisourea (*25f*).

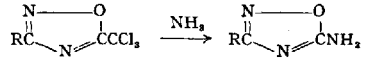


3-Amino-oxadiazoles are stable towards acids and bases.

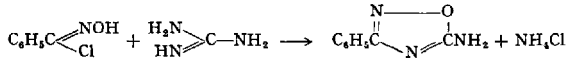
3-Anilino-oxadiazoles have been prepared from acyl isothioureas and hydroxylamine (*125*) see p. 816).

5-Amino-oxadiazoles

1. The best way to prepare these compounds is the treatment of 5-trichloro-methyloxadiazole with ammonia (*18a*).

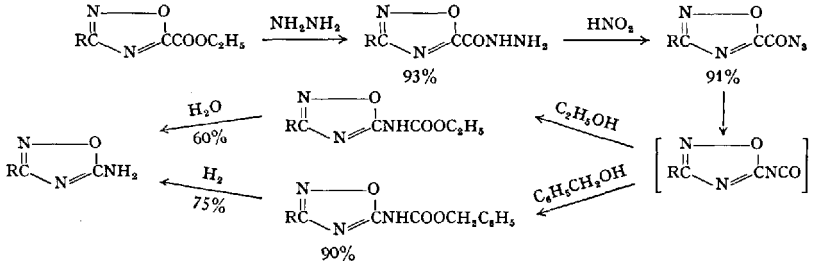


2. 3-Phenyl-5-amino-oxadiazole can also easily be obtained from phenylchloroxime and guanidine (*18a*)

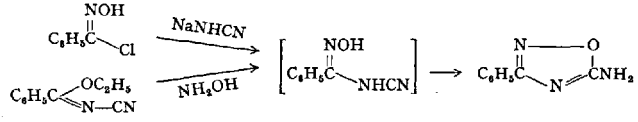


or from benzonitrile oxide and guanidine (*26a*).

3. The hydrolysis or the reduction of 5-carboethoxyamino-oxadiazoles yields the corresponding amino derivatives in good yields (*61a*). The synthesis starts from 5-carboethoxy-oxadiazoles and is carried out according to the following scheme:



4. Via a same intermediate, the action of sodium cyanamide on phenylchloroxime or the action of hydroxylamine on ethyl-N-cyano-benzimidate, yields 3-phenyl-5-amino oxadiazole (*61a*, *33c*).

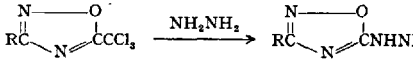


5. The Beckmann rearrangement of substituted aminoglyoximes has been reported to give 5-amino-oxadiazoles (*14*, *73*, *122*) (see p. 827) which can be hydrolyzed into 5-hydroxy derivatives.

Reduction of 5-amino-3-phenyloxadiazole with red phosphorus and iodhydric acid yields benzamidine (*73*).

5-Hydrazino-oxadiazoles

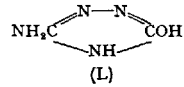
5-Hydrazino-oxadiazoles are easily formed when 5-trichloro-methyl-oxadiazoles are treated with hydrazine hydrate (*18a*).



5-Phenylhydrazino-3-benzoyloxadiazole has been prepared starting with dibenzoylglyoxime peroxide and phenylhydrazine (*90*).

3,5-Diamino-oxadiazole

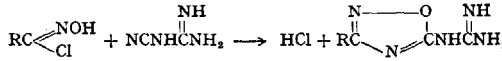
The formula of 3,5-diamino-oxadiazole has been attributed to the product resulting from the action of hydroxylamine on dicyandiamide (*88*) (see p. 826). No proof of the proposed structure was given but in the light of some novel work (*18a*) it appears to be extremely doubtful. In fact, it could be shown that the product forms a monohydrochloride and reacts with only one mole of nitrous acid; therefore the structure of a hydroxyaminotriazole (L) which is isomeric with the proposed formula cannot be ruled out.



(L)

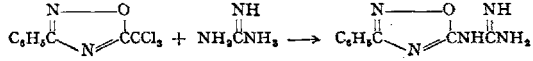
5-Guanido-oxadiazoles

Chloroximes (hydroxamic acid chlorides) react with dicyandiamide to yield 5-guanido-oxadiazoles (*44b*)



The reaction was carried out with R=$COOC_2H_5$ and C_6H_5 and shows that the chloroxime reacts more rapidly with a nitrile than with the strongly basic —CNH(NH_2) group.

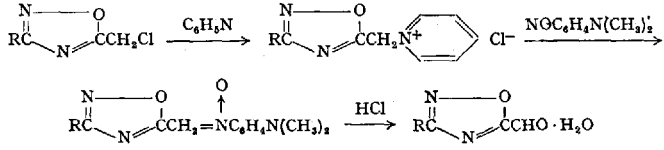
The 3-phenyl derivative is also formed when 3-phenyl-5-trichloromethyloxadiazole is treated with guanidine (*18a*).



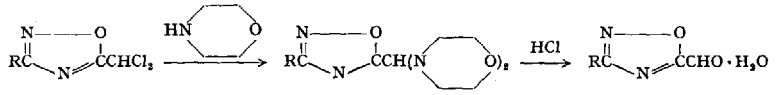
The same compound has been prepared in poor yield by treating benzonitrile oxide with dicyandiamide (*19*) (see p. 826).

5-Formyl-oxadiazoles

Derivatives having a COH group in position 5 have been synthesized from 5-chloromethyl oxadiazoles via the pyridinum salt and the corresponding nitrone by following the KROEHNKE's method (*37*)



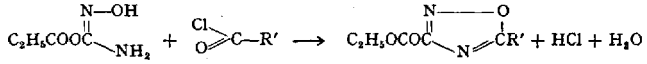
The same aldehyde has also been obtained from dichloromethyl oxadiazoles via their morpholino derivative (*61d*)



5-Formyl-oxadiazoles present all the properties of aldehydes: they reduce ammonical silver nitrate, form Schiff bases, oximes, hydrazones, semicarbazones and give dichloromethyl derivatives when treated with PCl_5.

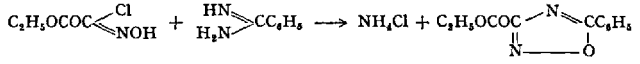
3-Carboxy-oxadiazoles and their esters

1. Starting from ethyl α-amino-α-isonitroso-acetate a series of 5-carboethoxyoxadiazoles has been prepared (*101a*)

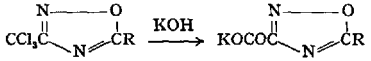


2. The synthesis of 3-carboxyalkyl oxadiazoles, starting from acylaminomalonic acid monoesters has been described p. 816 (*33a*).

3. The ethyl ester has also been obtained from ethyl chloroximinoacetate and benzamidine (*56*).

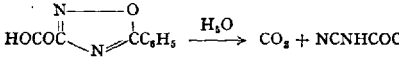


4. The alkali salt is formed by hydrolysis of 3-trichloromethyl oxadiazole with aqueous NaOH or KOH (*25a*).



The amide and chloride of 3-carboxy-5-phenyloxadiazole are known (*72*).

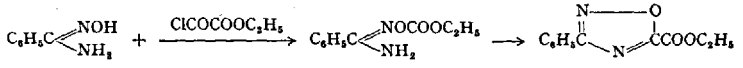
The acid is not stable and when heated decomposes into benzoylcyanamide.



The preparation of 3-carbethoxy-5-guanido-oxadiazole has been mentioned (*44b*) (see p. 844).

5-Carboxy-oxadiazoles and their esters

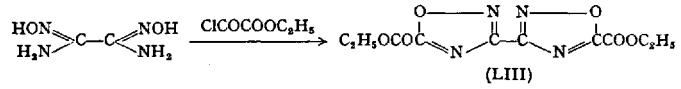
3-Phenyl-5-carboxyethyl oxadiazole has been prepared from benzamidoxime and the chloride of monoethyl oxalate (*61a, 125*).



The intermediate ester which was claimed (*125*) to melt at 118° and to be insoluble in benzene and chloroform, was found to be very soluble in these solvents and to melt at 96° The preparation has been reinvestigated on the basis of these properties and the yield reached 95%.

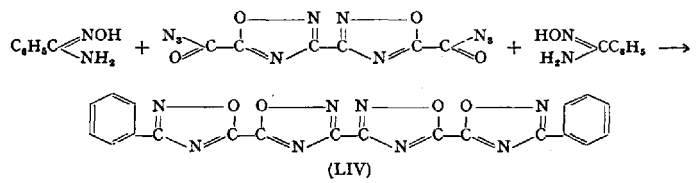
Hydrolysis of the ester with 1 equivalent of NaOH, at room temperature, gives the free acid. Its chloride, amide, hydrazide and azide are also known (*61a*).

Oxalamide dioxime yields the analogous diester (LIII) which, however, could not be hydrolyzed into the corresponding diacid.



(LIII)

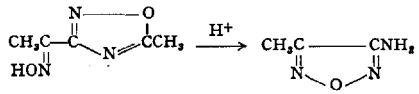
From this diester, the dihydrazide and diazide are easily obtained and the latter treated with benzamidoxime leads to the hexacyclic compound LIV, a yellow crystalline substance (*25c*).



(LIV)

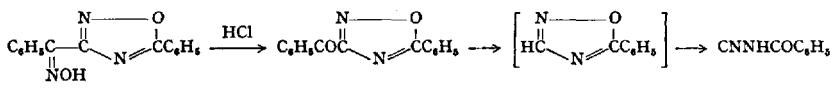
Oximes of 3-acyloxadiazoles

Oxadiazoles derived from glyoximes have an oximido group in β position with respect to the carbon atom 3 of the ring. Such substances are easily transformed into aminofurazanes (*77, 80*). For instance, the oxime of 3-acetyl-5-methyl oxadiazole is hydrolyzed to methylaminofurazan.



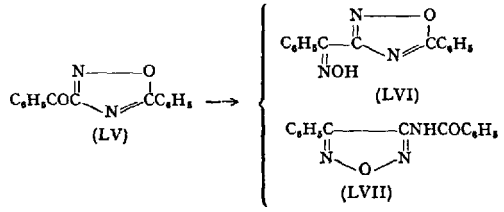
The transformation sometimes occurs by simply heating the oxadiazole (*70*) as in the case of the 5-phenyl derivative:

However, hydrolysis of the oxime of 3-benzoyl-5-phenyl oxadiazole leads to benzoyl cyanamide (*70*).



On the other hand, when LV is treated with hydroxylamine the expected oxime LVI is formed together with the furazan LVII.

It is probable that one of the possible stereoisomeres of LVI rearranges to form the corresponding furazan LVII (*70*).



Other examples of such a rearrangement are known (*24, 31*).

3-Trichloromethyl oxadiazoles

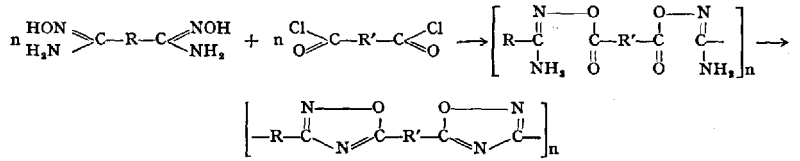
3-Trichloromethyl oxadiazoles can be prepared by the classical reaction from trichloracetamidoxime and acid anhydrides or chlorides. The trichloromethyl group is resistant under mild hydrolysis conditions such as hydrazine, ammonia or *cold* alkali; treatment with boiling alkali leads to the salt of 3-carboxyoxadiazoles (see p. 845) (*25a, 55b*).

5-Trichloromethyl oxadiazoles

These compounds can be synthesized from amidoximes reacting with the anhydride of trichloracetic acid. In contrast to the 3-trichloromethyl derivatives, the CCl_3 group in this class is reactive. Under formation of chloroform the 5-amino, 5-hydrazino, or 5-hydroxy-compounds can be obtained under mild conditions (compare p. 841, 843).

6. Poly-oxadiazoles

The application of the classical (TIEMANN) method in the preparation of polyoxadiazoles has led to untractable products of low molecular weight (*18a*). Such materials have been obtained from diamidoximes and diacid chlorides:

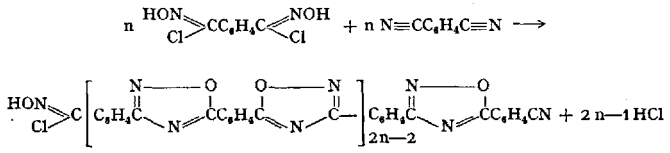


Although the infrared spectra of the polymers show the formation of oxadiazole rings, the presence of CO absorption bands indicates that

the cyclisation of the intermediate polyacylamidoximes is not complete. Similar results have been recently obtained by DUPONT workers (*13a*) who have patented polymers containing recurring oxadiazole rings obtained by the reaction of diamidoximes with dicarboxylic acids, esters, chlorides, amides etc. The polymers are described as dark brown solid, dark brown cake, brittle amber film. Their infrared spectra show them to be mainly a poly-O-acylamidoxime structure with some oxadiazole units present.

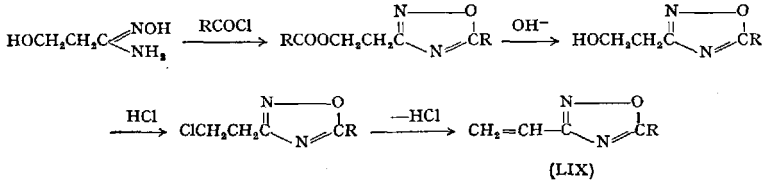
As a result of needs for plastics and elastomers which are more stable to high temperatures and more resistant to degrading chemical reaction than presently available polymers, a study has been made of polymer structure with units consisting of oxadiazole rings connected by perfluoroalkyl chains (*17a*).

A new method of forming oxadiazoles starting from hydroxamyl chlorides and nitriles (*44b*) (see p. 821) has been applied to the preparation of polymers. From terephthaloyl derivatives a macromolecular compound has been isolated. As it precipitates immediately during the condensation, its molecular weight is low. It is soluble in concentrated sulfuric acid and melts at about 250° C.



Besides polymers with oxadiazole rings in the main chain have been obtained, a series of vinyloxadiazoles have been synthesized and polymerized (*18a*).

3-Vinyloxadiazoles (LIX) have been prepared from ß-hydroxypropionamidoxime as follows:



(LIX)

Compounds with $R = CH_3$, C_6H_5, CCl_3, OH, NH_2, $N(C_2H_5)_2$, $NHC(:NH)NH_2$ have been obtained.

When $R = CH_3$, the vinyl group may be formed by pryolysis of the acetate or by dehydration of the alcohol.

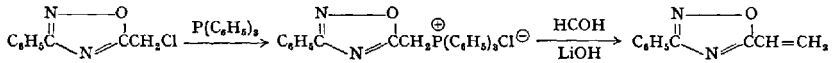
The last four have been prepared from the 3-vinyl-5-trichloromethyl oxadiazole by treating the CCl_3 group with NaOH, NH_3, $NH(C_2H_5)_2$, $NHC(:NH)NH_2$, respectively.

The monomers can be polymerized and copolymerized by a radical mechanism in bulk as well as in solution or emulsion.

The polymers are of high molecular weight; they are film and fiber forming and their solubility depends on the nature of the substituent R.

Poly-3-vinyl-5-hydroxyoxadiazole is a high melting macromolecular compound, which forms metallic salt when dissolved in bases. It might be used as a constituent in antifouling composition, for ion-exchangers, and to increase the dyeability of fibers.

3-Phenyl-5-vinyl oxadiazole has been prepared from 3-phenyl-5-chloromethyl-oxadiazole through a Wittig synthesis (*18a*).



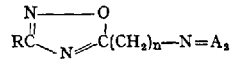
It polymerizes into a white powder, melting at about 140° and having film and fiber forming properties.

3-Vinyl oxadiazoles of the formula LIX in which R = H or lower alkyls of from 1 to 4 carbon atoms have been recently patented (*90a*). They have been prepared by pyrolysis of the corresponding acetates.

Polyvinyl oxadiazoles are claimed for their basis properties, which are highly desirable in effecting ready dyeing of coated substrata with acid dye-stuffs.

7. Chemotherapeutic properties

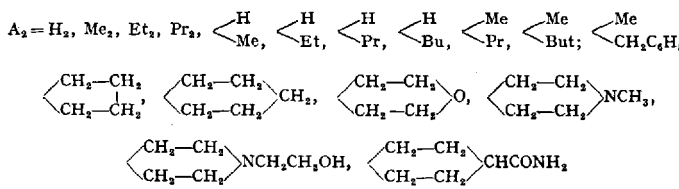
About two hundred new disubstituted oxadiazoles have recently been claimed to have extraordinary pharmaceutical properties (*2a*). The general formula of these compounds is LX:



(LX)

in which R = C_6H_5, C_6H_4Cl, $C_6H_4NO_2$, C_6H_4OH, $C_6H_4CH_3$, $C_6H_4OCH_3$, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5C_3H_6$, naphthyl, tetrahydronaphthyl, pyridyl and diphenyl;

n = 1 to 4;

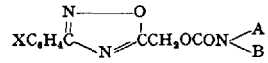


Oxadiazoles of the general formula LX in which the aliphatic chain is ramified have also been synthesized (*101c*).

Pharmacodynamical tests are said to show high physiological activity in one of the following classes: antispasmodics, coronary dilators (equalling papaverine), local anaesthetics, sedatives and convulsives, cough inhibitors (better than codein), tonicity reducing, analgesic, anti-inflammatory, and ganglioplegic activities (*61g*, *99a*).

The salt of citric acid and 3-phenyl-5-diethylaminoethyl oxadiazole which possesses an anti-tussive activity, is known under the trade names "Oxolamine", "Perebron" and "Bredon" (*22a*).

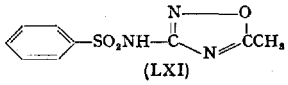
Carbamic derivatives of the formula:



have also a wide spectrum of pharmacological activity (*61f*).

A few papers concerning microbiological properties of some oxadiazoles have been published.

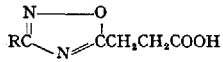
A sulfamido derivative (LXI)

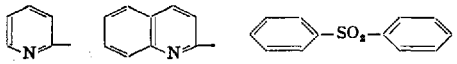


(LXI)

shows a slight activity in vivo against experimental streptococcic and pneumococcic infections in white mice. In vitro, its activity against E. Coli in a synthetic medium is comparable to sulfapyridine (*2*).

Compounds formulated as



in which R = 

possess in high dilution activity against mycobacterium tubercolosis and gram-positive and gram-negative bacteria (*43*).

A series of sulfamido derivatives containing an oxadiazole ring have been prepared (*10*) in view of their chemotherapeutic properties but no data concerning their activity is given.

3-Carbethoxyoxadiazoles have been recently patented as useful plant protectives and therapeutics (*33b*).

Appendix. List of the 1,2,4-oxadiazoles

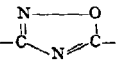
For easier reference each oxadiazole is listed twice: first according to the nature of the substituent R^3 and then again according to R^5.

In both series of substituents R^3 or R^5 the compounds have been listed in the following order starting with the simplest radicals and progressing to substituents containing one functional group each:

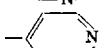
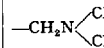
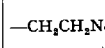
Hydrogen	Primary and secondary amides
Aliphatic hydrocarbons	Imides
Aromatic hydrocarbons	Hydrazides
Heterocycles	Azides
Halogens	Urethanes, $NH_2\overset{\overset{NH}{\|\|}}{C}$—NH— and derivatives
Mono, di, trihalogenated aliphatic hydrocarbons	Urea derivatives
Halogenated aromatic hydrocarbons	Nitriles
HO—	Oximes and acylated oximes
Alcohols	Amidoximes
Phenols	Hydrazones
Ether-oxydes	Semicarbazones
Ketones	Diazo-compounds
Acids	SH- and thioethers
Esters	Sulfones
Acid chlorides	Sulfonic esters
Nitro derivatives	Thioamides
NH_2	Sulfonamides
Primary, secondary and tertiary amines	Metals
NH_2NH—	

When more than one functional group is present in a substituent, the later is found at the end of the list corresponding to the first functional group in the molecule.

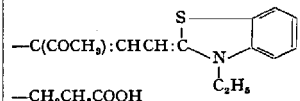
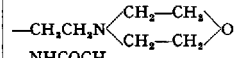
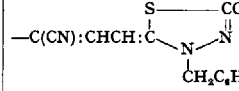
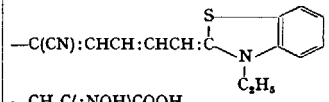
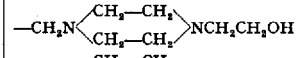
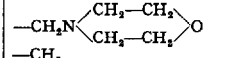
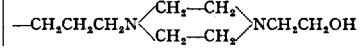
1,2,4-Oxadiazoles:

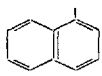
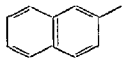
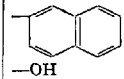
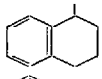
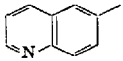
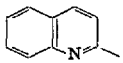
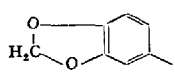
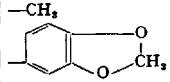


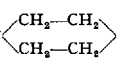
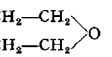
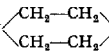
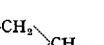
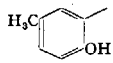
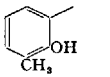
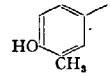
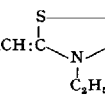
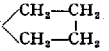
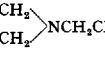
R^3	R^5	Melting (or boiling) point °C	References
H—	—H	b.p. 87	(*55c*)
H—	—CH_3	b.p. 103—104	(*44c*)
H—	—C_6H_5	31,5	(*44c*)
H—	—C_6H_4Br-*p*-	120	(*44c*)
CH_3—	—H	b.p. 104—105	(*44c*)
CH_3—	—CH_3	b.p. 124.5	(*5, 44c*)
CH_3—	—C_2H_5	b.p. 139	(*5*)
CH_3—	—C_6H_5	57	(*60*)
CH_3—	—$CH_2C_6H_5$	b.p. 250	(*18a*)
CH_3—	—Br	liq. dec.	(*25a*)
CH_3—	—I	73	(*25a*)
CH_3—	—CH_2Cl	b.p. 70 (12 mm Hg)	(*18a*)
CH_3—	—CCl_3	b.p. 74 (5 mm Hg)	(*25a*)
CH_3—	—OH	62	(*25a*)
CH_3—	—$HgCl(HgCl_2)$	180 dec.	(*25a*)
C_2H_5—	—CH_3	b.p. 140	(*5*)
C_2H_5—	—C_6H_5	b.p. 125 (9 mm Hg)	(*5*)
C_3H_7—	—C_6H_5	b.p. 102 (0,5 mm Hg)	(*5*)
CH_2=CH—	—C_6H_5	39	(*18a*)
C_6H_5—	—H	15	(*44c*)
C_6H_5—	—CH_3	41	(*25, 39, 40, 97, 107, 114*)
C_6H_5—	—C_2H_5	b.p. 255	(*97, 127*)
C_6H_5—	—C_3H_7	b.p. 265	(*5, 97*)
C_6H_5—	—$CH(CH_3)_2$	b.p. 253—255	(*127*)
C_6H_5—	—$CH_2CH(CH_3)_2$	b.p. 257	(*127*)
C_6H_5—	—CH=CH_2	b.p. 65 (0,01 mm Hg)	(*18a*)
C_6H_5—	—C_6H_5	109—110	(*7, 8, 15, 23, 25, 40, 41, 42, 44, 56, 97, 101, 114, 25g, 44b*)
C_6H_5—	—$C_6H_4CH_3$-*o*-	53—54	(*44*)
C_6H_5—	—$C_6H_4CH_3$-*m*	74—75	(*44*)

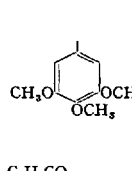
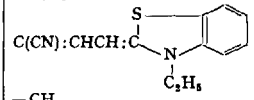
R^3	R^4	Melting (or boiling) point °C	References
C_6H_5—	—$C_6H_4CH_3$·*p*.	117—118	(*42, 44*)
C_6H_5—	—$CH_2C_6H_5$	44	(*5, 127*)
C_6H_5—		114	(*42, 44*)
C_6H_5—		121—122	(*44*)
C_6H_5—		159	(*42, 44*)
C_6H_5—	—CH_2Cl	38—39	(*18a*)
C_6H_5—	—$CHCl_2$	128	(*18a*)
C_6H_5—	—CCl_3	26.5	*44b*)
C_6H_5—	—C_6H_4Cl·*m*	117—118	(*44*)
C_6H_5—	—C_6H_4Cl·*p*	121—122	(*42, 44*)
C_6H_5—	—C_6H_4Br·*m*	108—109	(*44*)
C_6H_5—	—C_6H_4Br·*p*	122	(*44*)
C_6H_5—	—OH	203—204	(*1, 27, 28, 56, 64, 65, 66, 73, 76, 115a*)
C_6H_5—	—C_6H_4OH·*o*	128	(*127*)
C_6H_5—	—OCH_3	116	(*64*)
C_6H_5—	—$C_6H_4OCH_3$·*m*	77	(*44*)
C_6H_5—	—$C_6H_4OCH_3$·*p*	98	(*44*)
C_6H_5—	—CH_2COCH_3	84—85	(*50, 107*)
C_6H_5—	—$CH_2COC_6H_5$	86—87	(*50*)
C_6H_5—	—COOH	98	(*125*)
C_6H_5—	—CH_2CH_2COOH	120	(*98*)
C_6H_5—	—C_6H_4COOH·*o*	151	(*98*)
C_6H_5—	—$COOCH_3$	38	(*125*)
C_6H_5—	—$COOC_2H_5$	51	(*125, 61a*)
C_6H_5—	—$COOCH_2C_6H_5$	105	(*125*)
C_6H_5—	—$CH_2CHOCOCH_3$	39	(*18a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2COOC_2H_5$	b.p. 255	(*98*)
C_6H_5—	—$C_6H_4COOC_2H_5$·*o*		(*98*)
C_6H_5—	—COCl	b.p. 153—155	(*125*)
C_6H_5—	—CH_2CH_2COCl	128	(*98*)
C_6H_5—	—C_6H_4COCl·*o*		(*98*)
C_6H_5—	—$C_6H_4NO_2$·*o*	84—85	(*42, 44*)
C_6H_5—	—$C_6H_4NO_2$·*m*	145—146	(*42, 44*)
C_6H_5—	—$C_6H_4NO_2$·*p*	198—199	(*42, 44*)
C_6H_5—	—NH_2	153—154	(*25, 73, 61a, 18a*)
C_6H_5—	—CH_2NH_2	49	(*29a*)
C_6H_5—	—$NHC_6H_4CH_3$·*p*	135	(*38*)
C_6H_5—	—CH_2NHCH_3	b.p. 120 (0,6 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2NHC_2H_5$	b.p. 149 (3 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2NHC_3H_7$	b.p. 126 (0,6 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2NHC_3H_7$(iso)	b.p. 138 (1,5 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2NHC_4H_9$	b.p. 142 (1 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2NHC_4H_9$(iso)	b.p. 122 (0,1 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(CH_3)_2$	b.p. 121 (0,2 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(CH_3)(C_2H_5)$	b.p. 114 (0,6 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 115 (0,05 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$	b.p. 127 (0,5 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$iso	b.p. 114 (0,3 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(CH_3)(C_4H_9)$	b.p. 121 (0,2 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(CH_3)(C_4H_9)$iso	b.p. 117 (0,2 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(C_3H_7)_2$	b.p. 126 (0,2 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2N(CH_3)(CH_2C_6H_5)$	b.p. 173 (0,3 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—CH_2N 	b.p. 128 (0,1 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—CH_2N	b.p. 153 (0,7 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	160 (HCl)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 130 (0,5 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—CH_2CH_2N 	173—174 (HCl)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 136 (0,1 mmHg)	(*29a*)

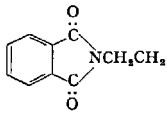
R^3	R^5	Melting (or boiling) point °C	References
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CH_2N$	b.p. 152 (0,6 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CH_2N$	b.p. 152 (0,1 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 145 (0,4 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—CH_2N	b.p. 155 (0,3 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—CH_2CH_2N	194 (HCl)	(*29a*)
C_6H_5—	—$NHCH_2CH_2OH$	98	(*18a*)
C_6H_5—	—CH_2N	244 (diHCl)	(*29a*)
C_6H_5	—CH_2CH_2N	192 (diHCl)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CH_2N$	224 (diHCl)	(*29a*)
C_6H_5—	—CH_2N	b.p. 160 (0,1 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—CH_2CH_2N	190 (HCl)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CH_2N$	b.p. 163 (0,1 mm Hg)	(*29a*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CH_2N$	130	(*29a*)
C_6H_5—	—$NHNH_2$	165—168	(*18a*)
C_6H_5—	—$NHCOCH_3$	183—184°	(*73*)
C_6H_5—	—$CONH_2$	173	(*125*)
C_6H_5—	—$CH_2CH_2CONH_2$	168	(*98*)
C_6H_5—	—$C_6H_4CONH_2$·*o*	160	(*98*)
C_6H_5—	—$CONHNH_2$	223	(*61a*)
C_6H_5—	—CON_3	101—102	(*61a*)
C_6H_5—	—$NHCOOC_2H_5$	103—104	(*61a*)
C_6H_5—	—$NHCOOCH_2C_6H_5$	187	(*61a*)
C_6H_5—	—$NHC(:NH)NH_2$	270	(*44b*)
C_6H_5—	—$NHC(:NCOCH_3)NHCOCH_3$	192	(*44b*)
C_6H_5—	—CH_2CN	60—61	(*49*)
C_6H_5—	—SH	131	(*41*)
C_6H_5—	—$C_6H_4SO_2C_6H_5$·*p*	181—182	(*42, 44*)
C_6H_5—	—$CH_2OSO_2C_6H_4CH_3$·*p*	80	(*18a*)
o·$CH_3C_6H_4$—	—C_6H_5	80	(*95*)
o·$CH_3C_6H_4$—	—$C_6H_4CH_3$·*o*	58—59	(*101*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—CH_3	79—80	(*19, 49, 50, 95*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—C_6H_5	103—107	(*19, 94*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$C_6H_4CH_3$·*p*	135	(*41, 95*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$CH_2C_6H_5$	66—67	(*51*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—CH_2Br		(*49*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—OH	220	(*3, 73, 81, 95*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—OCH_3	101	(*81*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—CH_2COCH_3	97	(*50, 95*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$CH_2COC_6H_5$	102—103	(*50*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$CH_2COC_6H_4OCH_3$·*o*	105—106	(*50*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$CH_2COC_6H_4NO_2$·*p*	160—161	(*50*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$C(COCH_3):CHNHC_6H_5$	161—162	(*9*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$C(COCH_3):CHCH:CHCH:CHC_6H_5$	165	(*9*)
p·$CH_3C_6H_4$—	—$C(COCH_3):CHC_6H_4N(CH_3)_2$·*p*	124—125	(*52*)
p·$CH_2C_6H_4$—	—$C(COCH_3):CHCH:C$		(*9*)

R^3	R^4	Melting (or boiling) point °C	References
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—		200	(9)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH	138.5	(95)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$COOC_2H_5$	66—67	(61a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH_2COOC_2H_5$		(49)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH_2COCOOC_2H_5$	110—111	(49)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH_2C_6H_4NO_2\text{-}p$	107—108	(51)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—NH_2	221—222	(73, 61a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 135 (1 mm Hg)	(29a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH_2CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$(iso)	162 (HCl)	(29a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—		200 (HCl)	(29a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$NHCOCH_3$	173—174	(73)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—CH_2CONH_2	203—204	(49)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CONHNH_2$	191	(61a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—CON_3	110	(61a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$NHCOOC_2H_5$	142—144	(61a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$NHCOOCH_2C_6H_5$	182—184	(61a)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—CH_2CN	71—72	(49)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH(CN)COCH_3$	175—176	(49)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$C(CN):CHCH:CHNHC_6H_5$	196—198	(9)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$C(CN):CHC_6H_4OH\text{-}o$	230—231	(52)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$C(CN):CHC_6H_4N(CH_3)_2\text{-}p$	242—243	(52)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$C(CN):CHC_6H_4NO_2\text{-}p$	200—201	(52)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—		223.5—224.5	(9)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—			(9)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH_2C(:NOH)COOH$		(49)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—$CH_2C(:NOH)COOC_2H_5$	161	(49)
$p\text{-}CH_3C_6H_4$—	—SH	135	(41)
$C_6H_5CH_2$—	—CH_3	b.p. 262	(25, 36)
$C_6H_5CH_2$—	—C_6H_5	82	(36)
$C_6H_5CH_2$—	—OH	112—115	(81, 115a)
$C_6H_5CH_2$—	—OCH_3	112—113	(81)
$C_6H_5CH_2$—	—CH_2CH_2COOH	59—60	(37)
$C_6H_5CH_2$—	—$CH_2N(CH_3)_2$	b.p. 110 (0,2 mm Hg)	(29a)
$C_6H_5CH_2$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 132 (1 mm Hg)	(29a)
	—CH_3	89	(61)
	—C_6H_5	98	(61)
	—OH	182	(61)
	—CH_2CH_2COOH	112	(61)
$C_6H_5CH(C_2H_5)$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 132 (0,7 mm Hg)	(29a)
$C_6H_5CH(C_2H_5)$—	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 132 (0,2 mm Hg)	(29a)
$C_6H_5CH(C_2H_5)$—		183—185 (diHCl)	(29a)
$C_6H_5CH(C_2H_5)$—		b.p. 162 (0.6 mm Hg)	(29a)
$C_6H_5CH{=}CH$—	—CH_3	78	(123)
$C_6H_5CH{=}CH$—	—C_6H_5	102	(123)
$C_6H_5CH{=}CH$—	—OH	199—200	(124, 115a)
$C_6H_5CH{=}CH$—	—CH_2COCH_3	93—94	(50)
$C_6H_5CH{=}CH$—	—CH_2CH_2COOH	114	(123)
$p\text{-}C_6H_5C_6H_4$—	—$CH_2NHC_2H_5$	226 (HCl)	(29a)
$p\text{-}C_6H_5C_6H_4$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	196—197 (HCl)	(29a)
$p\text{-}C_6H_5C_6H_4$—	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	206—207 (HCl)	(29a)
$p\text{-}C_6H_5C_6H_4$—	—$CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	209—210 (HCl)	(29a)
$p\text{-}C_6H_5C_6H_4$—		258 (HCl)	(29a)

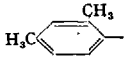
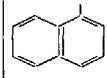
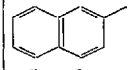
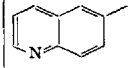
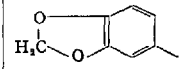
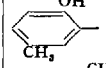
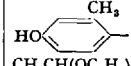
R^3	R^5	Melting (or boiling) point °C	References
	—CH_3	36	(*26, 82, 83*)
	—OH	196	(*81, 83*)
	—$CH_2CH_2CH_2N$	116—117 (HCl)	(*29a*)
	—CH_3	87	(*26, 82, 83*)
	—C_6H_5	116	(*83*)
		175	(*26*)
	—OH	219—220	(*81, 83*)
	—CH_2COCH_3	108—109	(*83*)
	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	196—198 (HCl)	(*29a*)
	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 155 (0.1 mm Hg)	(*29a*)
	—CH_2N	b.p. 169 (0.1 mm Hg)	(*29a*)
	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	190 (diHCl)	(*29a*)
	—CH_3	113	(*19, 53*)
	—C_6H_5	142	(*19, 53*)
	—CH_2CH_2COOH	178	(*53*)
	—CH_3	175	(*11*)
	—OH	155	(*11*)
	—C_6H_4COOH·*o*	203	(*11*)
	—CH_2CH_2COOH	192, 193	(*43*)
	—CH_3	110	(*46*)
		208	(*87*)
Cl—	—C_6H_5	5.5	(*78*)
Cl—	—$C_6H_4CH_3$·*p*	42—43	(*4*)
Br—	—C_6H_5	68	(*78*)
Br—	—$C_6H_4CH_3$·*p*	27—28	(*4*)
$ClCH_2$—	—C_6H_5	58	(*18a*)
$ClCH_2CH_2$—	—C_6H_5	b.p. 116—118 (0.2 mm Hg)	(*18a*)
CH_3CHCl—	—CH_3	b.p. 86 (20 mm Hg)	(*18a*)
CCl_3—	—H	liq. dec.	(*55b*)
CCl_3—	—CH_3	55	(*25a*)
CCl_3—	—C_6H_5	70	(*44b*)
CCl_3—	—CCl_3	b.p. 79 (0.5 mm Hg)	(*18a*)
CCl_3CHOH—	—CH_3	160—161	(*84*)
o·ClC_6H_4—	—C_6H_5	165	(*118*)
o·ClC_6H_4—	—C_6H_4Cl·*o*	93	(*118*)
o·ClC_6H_4—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 144 (0.8 mm Hg)	(*29a*)
o·ClC_6H_4—	—$CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 149 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
o·ClC_6H_4—	—$CH_2CH_2CH_2N$	b.p. 164 (0.8 mm Hg)	(*29a*)
o·ClC_6H_4—	—CH_2N NCH_2CH_2OH	209—210 (diHCl)	(*29a*)
o·ClC_6H_4—	—$CH_2CH_2CH_2N$ NCH_2CH_2OH	205 (diHCl)	(*29a*)
m·ClC_6H_4—	—CH_2COCH_3	100—101	(*50*)
m·ClC_6H_4—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 132 (0.4 mm Hg)	(*29a*)
m·ClC_6H_4—	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	131—132 (HCl)	(*29a*)
p·ClC_6H_4—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 137 (0.8 mm Hg)	(*29a*)
p·ClC_6H_4—	—CH_2N	42—44	(*29a*)
p·ClC_6H_4—	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	159—161 (HCl)	(*29a*)
p·ClC_6H_4—	—$CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 142 (0.2 mm Hg)	(*29a*)
p·ClC_6H_4—	—$CH_2CH_2CH_2N$	b.p. 160 (0.3 mm Hg)	(*29a*)

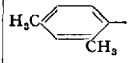
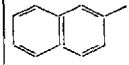
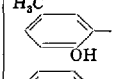
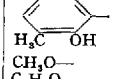
R^3	R^5	Melting (or boiling) point °C	References
$p\cdot ClC_6H_4$—	—$CH_2CH_2CH_2N$ 	37—39	(*29a*)
$p\cdot ClC_6H_4$—	—CH_2CH_2N 	158—159 (HCl)	(*29a*)
$p\cdot ClC_6H_4$—	—$CH_2CH_2CH_2N$ 	b.p. 170 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
$o\cdot BrC_6H_4$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 142 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
$o\cdot BrC_6H_4$—	—CH_2N 	b.p. 173 (0.4 mm Hg)	(*29a*)
$p\cdot BrC_6H_4$—	—CH_3	103	(*19*)
$p\cdot BrC_6H_4$—	—C_6H_5	112	(*19*)
HO—	—C_6H_5	176	(*4, 66, 78*)
HO—	—$C_6H_4CH_3\cdot p$	199—200	(*4*)
HO—	—COC_6H_5	123—124	(*66*)
CH_3CHOH—	—CH_3	b.p. 212	(*18a*)
C_6H_5CHOH—	—CH_3	65	(*32*)
$o\cdot HOC_6H_4$—	—CH_3	77	(*100*)
$o\cdot HOC_6H_4$—	—C_6H_5	128	(*100*)
$o\cdot HOC_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH	116—117	(*54*)
$o\cdot HOC_6H_4$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	184 (HCl)	(*29a*)
$m\cdot HOC_6H_4$—	—CH_3	117	(*20*)
$m\cdot HOC_6H_4$—	—C_6H_5	163	(*20, 93*)
$m\cdot HOC_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH	123	(*20*)
$p\cdot HOC_6H_4$—	—C_6H_5	183	(*39*)
$p\cdot HOC_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH	176	(*39*)
	—CH_3	45	(*30*)
	—C_6H_5	151	(*30*)
	—CH_2CH_2COOH	103	(*30*)
	—C_6H_5	150	(*63*)
	—CH_3	89	(*63*)
CH_3O—	—C_6H_5	58—59	(*67, 78, 126*)
CH_3O—	—$C_6H_4CH_3\cdot p$	47—48	(*4*)
C_2H_5O—	—C_6H_5	49—50	(*67, 78, 126*)
C_2H_5O—	—$C_6H_4CH_3\cdot p$	45	(*4*)
$C_2H_5OCH_2CH_2$—	—C_6H_5	b.p. 108—110 (0.3 mm Hg)	(*18a*)
$CH_3CH(OC_2H_5)$—	—CH_3	b.p. 44 (11 mM Hg)	(*18a*)
$o\cdot CH_3OC_6H_4$—	—CH_3	121	(*19*)
$o\cdot CH_3OC_6H_4$—	—C_6H_5	117	(*19, 54*)
$o\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$C(COCH_3):CHCH:C$ 	195—196	(*9*)
$m\cdot CH_3OC_6H_4$—	—CH_3	68	(*54*)
$m\cdot CH_3OC_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH	140—141	(*51*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—C_6H_5	102.5	(*54*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—OH	208	(*54*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$C_6H_4OCH_3\cdot p$	135	(*25, 86, 87*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 140 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$iso	b.p. 170 (2 mm Hg)	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2N(CH_3)C_4H_9$	b.p. 157 (0.5 mm Hg)	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$iso	162 (HCl)	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	b.p. 148 (0.1 mm Hg)	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	b.p. 160 (0.4 mm Hg)	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2CH_2CH_2N$ 	b.p. 188 (0.7 mm Hg)	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—CH_2N 	225—227 (diHCl)	(*29a*)

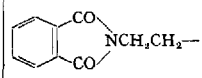
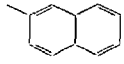
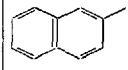
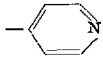
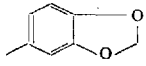
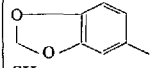
R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—CH_2N(morpholino)	80—81	(*29a*)
$p\cdot CH_3OC_6H_4$—	—$CH_2CH_2CH_2N$(morpholino)$CHCONH_2$	160	(*29a*)
$m\cdot C_2H_5OC_6H_4$—	—C_6H_5	71	(*93*)
$C_2H_5OC_6H_4$	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	178—179 (HCl)	(*29a*)
$C_2H_5OC_6H_4$—	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	163—164 (HCl)	(*29a*)
	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	175 (HCl)	(*29a*)
	—CH_2N(piperidino)	178—179 (HCl)	(*29a*)
	—$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$		(*29a*)
	—$CH_2CH_2CH_2N$(morpholino)		(*29a*)
C_6H_5CO—	—C_6H_5	87—88	(*70*)
C_6H_5CO—	—OH	192—193	(*14, 66*)
C_6H_5CO—	—NH_2		(*14*)
HOOC—	—C_6H_5	119—120	(*56, 72*)
HOOC—	—$C_6H_4CH_3\cdot p$		(*72*)
$m\cdot HOOCC_6H_4$—	—CH_3	217	(*57*)
$m\cdot HOOCC_6H_4$—	—C_6H_5	218	(*57*)
$m\cdot HOOCC_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH	213	(*57*)
$p\cdot HOOCC_6H_4$—	—CH_3	218	(*57*)
$p\cdot HOOCC_6H_4$—	—C_6H_5		(*57*)
$p\cdot HOOCC_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH		(*57*)
CH_3OCO—	—H	50—52	(*33a*)
CH_3OCO—	—CH_3	100	(*33a*)
CH_3OCO—	—C_6H_5	117—119	(*33a*)
CH_3OCO—	—$C_6H_5CH_2$	82—83	(*33a*)
CH_3OCO—	—$C_6H_4Cl\cdot o$	103—104	(*33a*)
C_2H_5OCO—	—CH_3	33—35	(*33a*)
C_2H_5OCO—	—C_6H_5	110—111	(*56*)
C_2H_5OCO—	—$NH\cdot C(:NH)NH_2$	>360	(*44b*)
C_2H_5OCO—	—$NHC(:NH)NHCOCH_3$	206—207	(*44b*)
$CH_3CH(OCOCH_3)$—	—CH_3	b.p. 84—85 (2 mm Hg)	(*18a*)
$CH_3CH(OCOC_6H_5)$—	—C_6H_5	b.p. 180—190 (0.03 mm Hg)	(*18a*)
$C_6H_5CH(OCOCH_3)$—	—CH_3	52	(*32*)
$o\cdot CH_3OCOC_6H_4$—	—CH_3	74	(*100*)
$o\cdot C_6H_5OCOC_6H_4$—	—C_6H_5	120	(*100*)
$m\cdot C_6H_5OCOC_6H_4$—	—C_6H_5	146	(*20*)
$p\cdot C_6H_5OCOC_6H_4$—	—C_6H_5	140	(*39*)
$p\cdot C_2H_5OCOC_6H_4CH_2$—		196	(*9*)
$m\cdot NO_2C_6H_4$—	—CH_3	109	(*92*)
$m\cdot NO_2C_6H_4$—	—C_6H_5	160	(*92*)
$m\cdot NO_2C_6H_4$—	—$C_6H_4NO_2\cdot m$	168	(*41, 101*)
$p\cdot NO_2C_6H_4$—	—CH_3	144	(*10, 117*)
$p\cdot NO_2C_6H_4$—	—C_6H_5	195—198	(*10, 117*)
$p\cdot NO_2C_6H_4$—	—CH_2Cl	88	(*10*)
$p\cdot NO_2C_6H_4$—	—OH	286	(*117*)
$p\cdot NO_2C_6H_4$—	—CH_2COCH_3	140	(*117*)
$p\cdot NO_2C_6H_4$—	—$CH_2N(C_2H_5)_2$	68—69	(*29a*)
$p\cdot NO_2C_6H_4$—	—CH_2N(morpholino)	143	(*29a*)
$p\cdot NO_2C_6H_4CH_2$—	—CH_3	68	(*19*)
$p\cdot NO_2C_6H_4CH_2$—	—C_6H_5	132	(*19*)
NH_2—	—CH_3	117—119	(*2*)
NH_2—	—C_6H_5	164	(*1, 73, 121*)
$NH_2CH_2CH_2$—	—C_6H_5	155 (HCl)	(*18a*)
$m\cdot NH_2C_6H_4$—	—C_6H_5	143	(*93*)
C_6H_5NH—	—C_6H_5	139—140	(*126*)
NH_2CO—	—C_6H_5	159—160	(*72, 79*)
CH_3CONH—	—C_6H_5	150—152	(*1*)
$m\cdot C_6H_5CONHC_6H_4$—	—C_6H_5	213	(*93*)

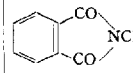
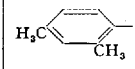
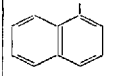
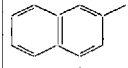
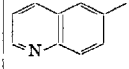
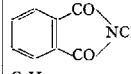
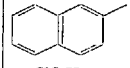
R^3	R^4	Melting (or boiling) point °C	References
	—C_6H_5	155	(*18a*)
	—CCl_3	115	(*18a*)
	—OH	245	(*18a*)
	—CH_2CH_2COOH	142	(*18a*)
NH_2CONH—	—CH_3	206—207	(*1*)
NH_2CONH—	—$(CH_2)_4CH_3$	185—186	(*1*)
NH_2CONH—	—C_6H_5	239—240	(*1*)
$NH_2CON(CH_2C_6H_5)$—	—C_6H_5	189—190	(*1*)
$NH_2CON(COC_6H_5)$—	—C_6H_5	225—226	(*1*)
NC—	—C_6H_5	62	(*74, 79*)
p·$NCC_6H_4CH_2$—	—C_6H_5	105	(*89*)
$CH_3C(:NOH)$—	—CH_3	145	(*80*)
$CH_3C(:NOH)$—	—C_6H_5	205—209	(*70, 80*)
$C_6H_5C(:NOH)$—	—CH_3	202—203	(*77*)
$C_6H_5C(:NOH)$—	—C_6H_5	α 148	(*77*)
		β 186—187	(*70*)
$CH_3C(:NOCOC_6H_5)$—	—CH_3	198—199	(*80*)
$CH_3C(:NOCOC_6H_5)$—	—C_6H_5	174—175	(*80*)
$C_6H_5C(:NOCOCH_3)$—	—CH_3	101—102	(*77*)
$C_6H_5C(:NOCOCH_3)$—	—C_6H_5	114—115	(*70*)
$C_6H_5C(:NOCOC_6H_5)$—	—CH_3	152—153	(*77*)
$NH_2C(:NOH)$—	—H	115—135	(*55b*)
$NH_2C(:NOH)$—	—C_6H_5	158	(*24*)
$NH_2C(:NOCOC_6H_5)$—	—C_6H_5	206	(*24*)
$C_6H_5NHC(:NOH)$—	—CH_3	172	(*105*)
$C_6H_5C(:NNHC_6H_5)$—	—C_6H_5	130—131	(*70*)
$C_6H_5C(:NNHCONH_2)$—	—C_6H_5	153—154	(*70*)
m·$ClN_2C_6H_4$—	—C_6H_5		(*93*)
p·$CH_3SC_6H_4$—	—CH_3	92	(*18*)
p·$CH_3SC_6H_4$—	—C_6H_5	180	(*18*)
p·$C_2H_5SC_6H_4$—	—CH_3	60	(*18*)
p·$CH_3SO_2C_6H_4$—	—CH_3	197	(*18*)
p·$CH_3SO_2C_6H_4$—	—C_2H_5	166	(*18*)
p·$C_6H_5SO_2C_6H_4$—	—CH_2CH_2COOH	212—213	(*43*)
NH_2CS—	—C_6H_5	171—172	(*79*)
p·$NH_2C_6H_4SO_2NH$—	—CH_3	211—213	(*2*)
p·$NH_2SO_2C_6H_4$—	—C_6H_5	241	(*10*)
p·$NH_2SO_2C_6H_4$—	—CH_2Cl	145	(*10*),
p·$NH_2SO_2C_6H_4$—	—$CHCl_2$	130	(*10*)
p·$CH_3CONHSO_2C_6H_4$—	—CH_3	206—207	(*10*)
p·$C_6H_5CONHSO_2C_6H_4$—	—C_6H_5	216	(*10*)

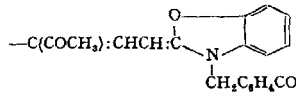
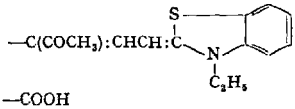
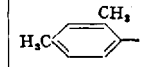
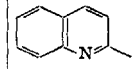
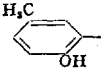
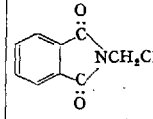
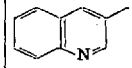
1,2,3-Oxadiazoles $R^{5'}$—C(=N)—O—N=C—R^3

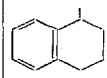
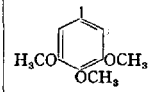
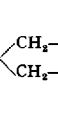
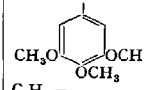
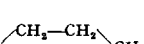
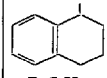
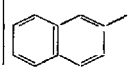
R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
—H	H—	b.p. 87	(*55c*)
—H	CH_3—	b.p. 104—105	(*44c*)
—H	C_6H_5—	15	(*44c*)
—H	CCl_3—	liq. dec.	(*55b*)
—H	CH_3OCO—	52—50	(*33a*)
—H	$NH_2C(:NOH)$—	115—135	(*55b*)
—CH_3	H—	b.p. 103—104	(*44c*)
—CH_3	CH_3—	b.p. 124.5	(*5, 44c*)
—CH_3	C_2H_5—	b.p. 140	(*5*)
—CH_3	C_6H_5—	41	(*25, 39, 40, 97, 107, 114*)
—CH_3	*p*·$CH_3C_6H_4$—	79—80	(*19, 49, 50, 95*)
—CH_3	$C_6H_5CH_2$—	b.p. 262	(*25, 36*)
—CH_3		89	(*61*)
—CH_3	$C_6H_5CH{:}CH$—	78	(*123*)
—CH_3		36	(*26, 82, 83*)
—CH_3		87	(*26, 82, 83*)
—CH_3		113	(*19, 53*)
—CH_3		175	(*11*)
—CH_3		110	(*46*)
—CH_3	CH_3CHCl—	b.p. 86 (20 mm Hg)	(*18a*)
—CH_3	CCl_3—	55	(*25a*)
—CH_3	CCl_3CHOH—	160—161	(*84*)
—CH_3	*p*·BrC_6H_4—	103	(*19*)
—CH_3	CH_3CHOH	b.p. 212	(*18a*)
—CH_3	C_6H_5CHOH—	65	(*32*)
—CH_3	*o*·OHC_6H_4—	77	(*100*)
—CH_3	*m*·OHC_6H_4—	117	(*20*)
—CH_3		45	(*30*)
—CH_3		89	(*63*)
—CH_3	$CH_3CH(OC_2H_5)$—		(*18a*)
—CH_3	*o*·$CH_3OC_6H_4$—	121	(*19*)
—CH_3	*m*·$CH_3OC_6H_4$—	68	(*54*)
—CH_3	*m*·$HOOCC_6H_4$—	217	(*57*)
—CH_3	*p*·$HOOCC_6H_4$—	218	(*57*)
—CH_3	CH_3OCO—	100	(*33a*)
—CH_3	C_2H_5OCO—	33—35	(*33a*)
—CH_3	$CH_3CH(OCOCH_3)$—	b.p. 84—85 (2 mm Hg)	(*18a*)
—CH_3	$C_6H_5CH(OCOCH_3)$—	52	(*32*)
—CH_3	*o*·$CH_3OCOC_6H_4$—	74	(*100*)
—CH_3	*m*·$NO_2C_6H_4$—	109	(*92*)
—CH_3	*p*·$NO_2C_6H_4$—	144	(*10, 117*)
—CH_3	*p*·$NO_2C_6H_4CH_2$—	68	(*19*)
—CH_3	NH_2—	117—119	(*2*)
—CH_3	NH_2CONH—	206—207	(*1*)
—CH_3	$CH_3C(:NOH)$—	145	(*80*)
—CH_3	$C_6H_5C(:NOH)$—	202—203	(*77*)
—CH_3	$CH_3C(:NOCOC_6H_5)$—	198—199	(*80*)

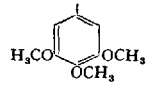
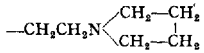
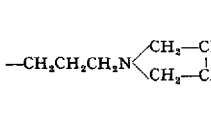
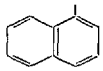
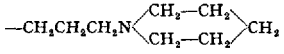
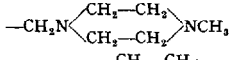
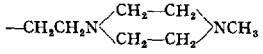
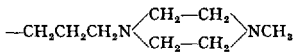
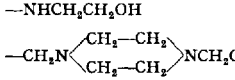
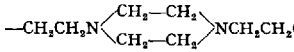
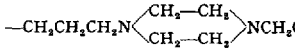
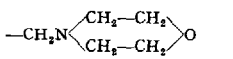
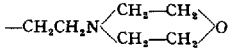
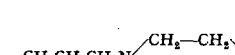
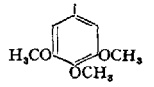
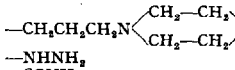
R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
$-CH_3$	$C_6H_5C(:NOCOCH_3)-$	101—102	(77)
$-CH_3$	$C_6H_4C(:NOCOC_6H_5)-$	152—153	(77)
$-CH_3$	$C_6H_5NHC(:NOH)-$	172	(105)
$-CH_3$	$p\cdot CH_3SC_6H_4-$	92	(18)
$-CH_3$	$p\cdot C_2H_5SC_6H_4-$	60	(18)
$-CH_3$	$p\cdot CH_3SO_2C_6H_4-$	197	(18)
$-CH_3$	$p\cdot NH_2C_6H_4SO_2NH-$	211—213	(2)
$-CH_3$	$p\cdot CH_3CONHSO_2C_6H_4-$	206—207	(10)
$-C_2H_5$	CH_3-	b.p. 139	(5)
$-C_2H_5$	C_6H_5-	b.p. 255	(97, 127)
$-C_2H_5$	$p\cdot CH_3SO_2C_6H_4-$	166	(18)
$-C_3H_7$	C_6H_5-	b.p. 265	(5, 97)
$-CH(CH_3)_2$	C_6H_5-	b.p. 253—255	(127)
$-CH_2CH(CH_3)_2$	C_6H_5-	b.p. 257	(127)
$-(CH_2)_4CH_3$	NH_2CONH-	185—186	(1)
$-CH=CH_2$	C_6H_5-	b.p. 65 (0.01 mm Hg)	(18a)
$-C_6H_5$	$H-$	31.5	(44c)
$-C_6H_5$	CH_3-	57	(60)
$-C_6H_5$	C_2H_5-	b.p. 125 (9 mm Hg)	(5)
$-C_6H_5$	C_3H_7-	b.p. 102 (0.5 mm Hg)	(5)
$-C_6H_5$	$CH_2=CH-$	39	(18a)
$-C_6H_5$	C_6H_5-	109—110	(7, 8, 15, 23, 25, 40, 41, 42, 44, 56, 97, 101, 114, 25g, 44b)
$-C_6H_5$	$o\cdot CH_3C_6H_4-$	80	(95)
$-C_6H_5$	$p\cdot CH_3C_6H_4-$	103—107	(19, 94)
$-C_6H_5$	$C_6H_5CH_2-$	82	(36)
$-C_6H_5$		98	(61)
$-C_6H_5$	$C_6H_5CH=CH-$	102	(123)
$-C_6H_5$		116	(83)
$-C_6H_5$		142	(19, 53)
$-C_6H_5$	$Cl-$	5.5	(78)
$-C_6H_5$	$Br-$	68	(78)
$-C_6H_5$	$ClCH_2-$	58	(18a)
$-C_6H_5$	$ClCH_2CH_2-$	116—118 (0.2 mm Hg)	(18a)
$-C_6H_5$	Cl_3C-	70	(44b)
$-C_6H_5$	$o\cdot ClC_6H_4-$	165	(118)
$-C_6H_5$	$p\cdot BrC_6H_4-$	112	(19)
$-C_6H_5$	$HO-$	176	(4, 66, 78)
$-C_6H_5$	$o\cdot HOC_6H_4-$	128	(100)
$-C_6H_5$	$m\cdot HOC_6H_4-$	163	(20, 93)
$-C_6H_5$	$p\cdot HOC_6H_4-$	183	(39)
$-C_6H_5$		151	(30)
$-C_6H_5$		150	(63)
$-C_6H_5$	CH_3O-	52, 59	(67, 78, 126)
$-C_6H_5$	C_2H_5O	49, 50	(67, 78, 126)
$-C_6H_5$	$C_2H_5OCH_2CH_2-$	b.p. 108—110 (0.3 mm Hg)	(18a)
$-C_6H_5-$	$o\cdot CH_3OC_6H_4-$	117	(19, 54)
$-C_6H_5$	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	102.5	(54)
$-C_6H_5$	$m\cdot C_2H_5OC_6H_4-$	71	(93)
$-C_6H_5$	C_6H_5CO-	87—88	(70)
$-C_6H_5$	$HOOC-$	119—120	(56, 72)
$-C_6H_5$	$m\cdot HOOCC_6H_4-$	218	(57)
$-C_6H_5$	$p\cdot HOOCC_6H_4-$		(57)
$-C_6H_5$	CH_3OCO-	117—119	(33a)
$-C_6H_5$	C_2H_5OCO-	110—111	(56)
$-C_6H_5$	$CH_3CH(OCOC_6H_5)-$	b.p. 180—190 (0.03 mm Hg)	(18a)
$-C_6H_5$	$o\cdot C_6H_5OCOC_6H_4-$	120	(100)
$-C_6H_5$	$m\cdot C_6H_5OCOC_6H_4-$	146	(20)
$-C_6H_5$	$p\cdot C_6H_5OCOC_6H_4-$	140	(39)

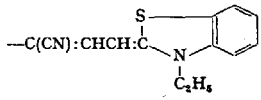
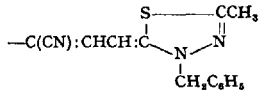
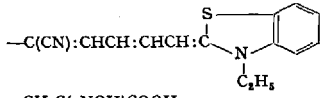
R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
—C_6H_5	m·$NO_2C_6H_4$—	160	(*92*)
—C_6H_5	p·$NO_2C_6H_4$—	195—198	(*10, 117*)
—C_6H_5	p·$NO_2C_6H_4CH_2$—	132	(*19*)
—C_6H_5	NH_2—	164	(*1, 73, 121*)
—C_6H_5	$NH_2CH_2CH_2$—	155 (HCl)	(*18a*)
—C_6H_5	m·$NH_2C_6H_4$—	143	(*93*)
—C_6H_5	C_6H_5NH—	139—140	(*126*)
—C_6H_5	NH_2CO—	159—160	(*72, 79*)
—C_6H_5	CH_3CONH—	150—152	(*1*)
—C_6H_5	m·$C_6H_5CONHC_6H_4$—	213	(*93*)
—C_6H_5		155	(*18a*)
—C_6H_5	NH_2CONH—	239—240	(*1*)
—C_6H_5	$NH_2CON(CH_2C_6H_5)$—	189—190	(*1*)
—C_6H_5	$NH_2CON(COC_6H_5)$—	225—226	(*1*)
—C_6H_5	NC—	62	(*74, 79*)
—C_6H_5	p·$NCC_6H_4CH_2$—	105	(*89*)
—C_6H_5	$CH_3C(:NOH)$—	205—209	(*70, 80*)
—C_6H_5	$C_6H_5C(:NOH)$—	α 148	(*77*)
		β 186—187	(*70*)
—C_6H_5	$CH_3C(:NOCOC_6H_5)$—	174—175	(*80*)
—C_6H_5	$C_6H_5C(:NOCOCH_3)$—	114—115	(*70*)
—C_6H_5	$H_2NC(:NOH)$—	158	(*24*)
—C_6H_5	$H_2NC(:NOCOC_6H_5)$—	206	(*24*)
—C_6H_5	$C_6H_5C(:NNHC_6H_5)$—	130—131	(*70*)
—C_6H_5	$C_6H_5C(:NNHCONH_2)$—	153—154	(*70*)
—C_6H_5	m·$ClN_2C_6H_4$—		(*93*)
—C_6H_5	p·$CH_3SC_6H_4$—	180	(*18*)
—C_6H_5	NH_2CS—	171—172	(*79*)
—C_6H_5	p·$NH_2SO_2C_6H_4$—	241	(*10*)
—C_6H_5	p·$C_6H_5CONHSO_2C_6H_4$—	216	(*10*)
—$CH_2C_6H_5$	CH_3—	b.p. 250	(*18a*)
—$CH_2C_6H_5$	C_6H_5—	44	(*5, 127*)
—$CH_2C_6H_5$	p·$CH_3C_6H_4$—	66—67	(*51*)
—$CH_2C_6H_5$	CH_3OCO—	82—83	(*33a*)
—$C_6H_4CH_3$·o	C_6H_5—	53—54	(*44*)
—$C_6H_4CH_3$·o	o·$CH_3C_6H_4$—	58—59	(*101*)
—$C_6H_4CH_3$·m	C_6H_5—	74—75	(*44*)
—$C_6H_4CH_3$·p	C_6H_5—	117—118	(*42, 44*)
—$C_6H_4CH_3$·p	p·$CH_3C_6H_4$—	135	(*41, 95*)
—$C_6H_4CH_3$·p	Cl—	42—43	(*4*)
—$C_6H_4CH_3$·p	Br—	27—28	(*4*)
—$C_6H_4CH_3$·p	HO—	199—200	(*4*)
—$C_6H_4CH_3$·p	CH_3O—	47—48	(*4*)
—$C_6H_4CH_3$·p	C_2H_3O—	45	(*4*)
—$C_6H_4CH_3$·p	HOOC—		(*72*)
		175	(*26*)
	C_6H_5—	114	(*42, 44*)
	C_6H_5—	121—122	(*44*)
	C_6H_5—	159	(*42, 44*)
		208	(*87*)
—Br	CH_3—	liq. dec.	(*25a*)
—I	CH_3—	73	(*25a*)
—CH_2Cl	C_6H_5—	38—39	(*18a*)
—CH_2Cl	p·$NO_2C_6H_4$—	88	(*10*)
—CH_2Cl	p·$NH_2SO_2C_6H_4$—	145	(*10*)
—CH_2Br	p·$CH_3C_6H_4$—		(*49*)
—$CHCl_2$	C_6H_5—	128	(*18a*)

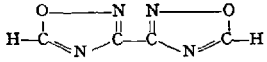
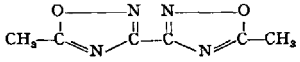
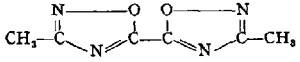
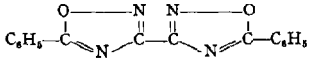
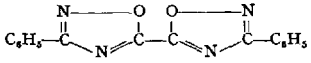
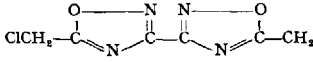
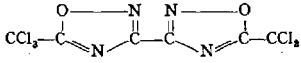
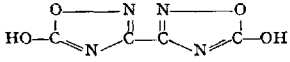
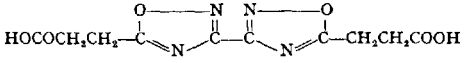
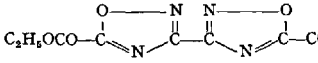
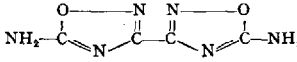
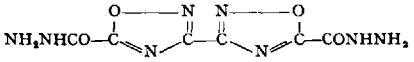
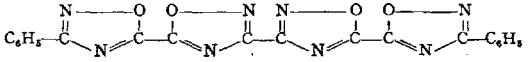
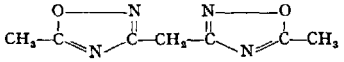
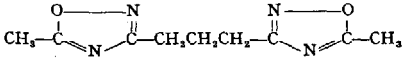
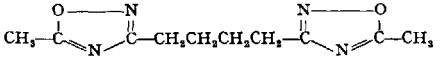
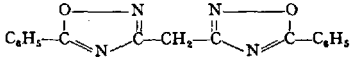
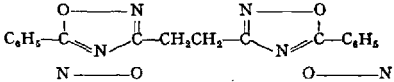
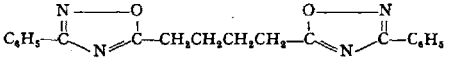
R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
—$CHCl_2$	p·$NH_2SO_2C_6H_4$—	130	(*10*)
—CCl_3	CH_3—	b.p. 74 (5 mm Hg)	(*25a*)
—CCl_3	C_6H_5—	26,5	(*44b*)
—CCl_3	CCl_3—	b.p. 79 (0,5 mm Hg)	(*18a*)
—CCl_3		115	(*18a*)
—C_6H_4Cl·o	o·ClC_6H_4—	93	(*118*)
—C_6H_4Cl·o	CH_3OCO	103—104	(*33a*)
—C_6H_4Cl·m	C_6H_5—	117—118	(*44*)
—C_6H_4Cl·p	C_6H_5—	121—122	(*42, 44*)
—C_6H_4Br·m	C_6H_5—	108—109	(*44*)
—C_6H_4Br·p	H—	120	(*44c*)
—C_6H_4Br·p	C_6H_5—	122	(*44*)
—OH	CH_3—	62	(*25a*)
—OH	C_6H_5—	203—204	(*1, 27, 28, 56, 64, 65, 66, 73, 76, 115a*)
—OH	p·$CH_3C_6H_4$—	220	(*3, 73, 81, 95*)
—OH	$C_6H_5CH_2$—	112—115	(*81, 115a*)
—OH		182	(*61*)
—OH	$C_6H_5CH=CH$—	199—200	(*115a, 124*)
—OH		196	(*81, 83*)
—OH		219—220	(*81, 83*)
—OH		155	(*11*)
—OH	p·$CH_3OC_6H_4$—	208	(*54*)
—OH	C_6H_5CO—	192—193	(*14, 66*)
—OH	p·$NO_2C_6H_4$—	286	(*117*)
—OH		245	(*18a*)
—C_6H_4OH·o	C_6H_5—	128	(*127*)
—OCH_3	C_6H_5—	116	(*64*)
—OCH_3	p·$CH_3C_6H_4$—	101	(*81*)
—OCH_3	$C_6H_5CH_2$—	112—113	(*81*)
—$C_6H_4OCH_3$·m	C_6H_5—	77	(*44*)
—$C_6H_4OCH_3$·p	C_6H_5—	98	(*44*)
—$C_6H_4OCH_3$·p	p·$CH_3OC_6H_4$—	135	(*25, 86, 87*)
—CH_2COCH_3	C_6H_5—	84—85	(*50, 107*)
—CH_2COCH_3	p·$CH_3C_6H_4$—	97	(*50, 95*)
—CH_2COCH_3	$C_6H_5CH=CH$—	93—94	(*50*)
—CH_2COCH_3		108—109	(*83*)
—CH_2COCH_3	m·ClC_6H_4—	100—101	(*50*)
—CH_2COCH_3	p·$NO_2C_6H_4$—	140	(*117*)
—COC_6H_5	HO—	123—124	(*66*)
—$CH_2COC_6H_5$	C_6H_5—	86—87	(*50*)
—$CH_2COC_6H_5$	p·$CH_3C_6H_4$—	102—103	(*50*)
—$CH_2COC_6H_4OCH_3$·o	p·$CH_3C_6H_4$—	105—106	(*50*)
—$CH_2COC_6H_4NO_2$·p	p·$CH_3C_6H_4$—	160—161	(*50*)
—$C(COCH_3)$:$CHNHC_6H_5$	p·$CH_3C_6H_4$—	161—162	(*9*)
—$C(COCH_3)$:$CHCH$:$CHCH$:$CHNHC_6H_5$	p·$CH_3C_6H_4$—	165	(*9*)
—$C(COCH_3)$:$CHC_6H_4N(CH_3)_2$·p	p·$CH_3C_6H_4$—	124—125	(*52*)

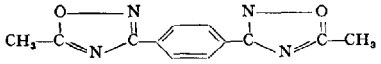
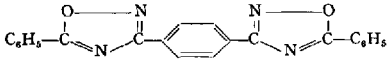
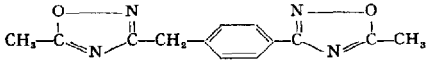
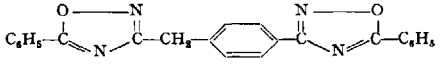
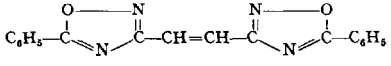
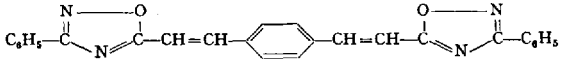
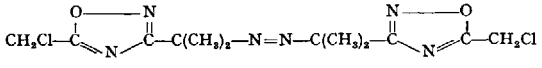
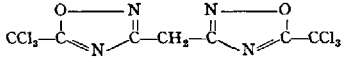
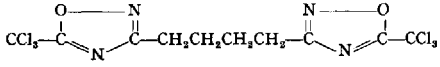
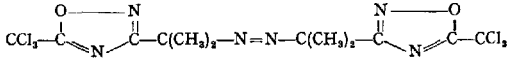
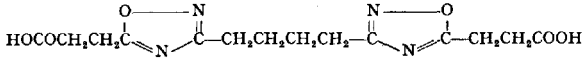
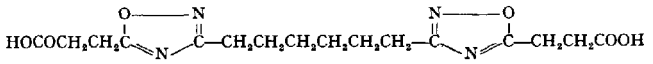
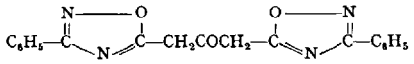
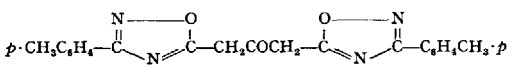
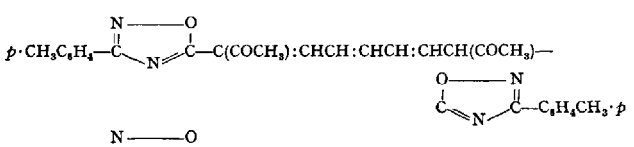
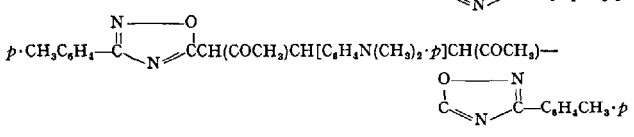
R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
	p-$CH_3C_6H_4$—		(9)
	p-$CH_3C_6H_4$—	200	(9)
	o-$CH_3OC_6H_4$—	195—196	(9)
—COOH	C_6H_5—	98	(125)
—CH_2CH_2COOH	C_6H_5—	120	(98)
—CH_2CH_2COOH	p-$CH_3C_6H_4$—	138.5	(95)
—CH_2CH_2COOH	$C_6H_5CH_2$—	59—60	(37)
—CH_2CH_2COOH		112	(61)
—CH_2CH_2COOH	$C_6H_5CH{=}CH$—	114	(123)
—CH_2CH_2COOH		178	(53)
—CH_2CH_2COOH		192—193	(43)
—CH_2CH_2COOH	o-HOC_6H_4—	116—117	(54)
—CH_2CH_2COOH	m-HOC_6H_4—	123	(20)
—CH_2CH_2COOH	p-HOC_6H_4—	176	(39)
—CH_2CH_2COOH		103	(30)
—CH_2CH_2COOH	m-$CH_3OC_6H_4$—	140—141	(51)
—CH_2CH_2COOH	m-$HOOCC_6H_4$—	213	(57)
—CH_2CH_2COOH	p-$HOOCC_6H_4$—		(57)
—CH_2CH_2COOH		142	(18a)
—CH_2CH_2COOH	p-$C_6H_5SO_2C_6H_4$—	212—213	(43)
—C_6H_4COOH-o	C_6H_5—	151	(98)
—C_6H_4COOH-o		203	(11)
—$COOCH_3$	C_6H_5—	38	(125)
—$COOC_2H_5$	C_6H_5—	51	(125, 61a)
—$COOC_2H_5$	p-$CH_3C_6H_4$—	66—67	(61a)
—$COOCH_2C_6H_5$	C_6H_5—	105	(125)
—$CH_2COOC_2H_5$	p-$CH_3C_6H_4$—		(49)
—$CH_2CHOCOCH_3$	C_6H_5—	39	(18a)
—$CH_2CH_2COOC_2H_5$	C_6H_5—	b.p 255	(98)
—$C_6H_4COOC_2H_5$-o	C_6H_5—		(98)
—$CH_2COCOOC_2H_5$	p-$CH_3C_6H_4$—	110—111	(49)
—COCl	C_6H_5	b.p. 153—155	(125)
—CH_2CH_2COCl	C_6H_5—	128	(98)
—C_6H_4COCl-o	C_6H_5—		(98)
—$C_6H_4NO_2$-o	C_6H_5—	84—85	(42, 44)
—$C_6H_4NO_2$-m	C_6H_5—	145—146	(42, 44)
—$C_6H_4NO_2$-m	m-$NO_2C_6H_4$—	168	(41, 101)
—$C_6H_4NO_2$-p	C_6H_5—	198—199	(42, 44)
—$CH_2C_6H_4NO_2$-p	p-$CH_3C_6H_4$—	107—108	(51)
—NH_2	C_6H_5—	153—154	(25, 73, 61a)

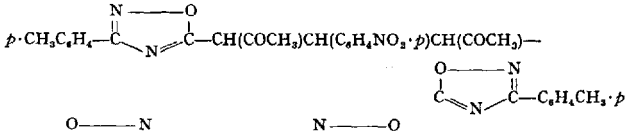
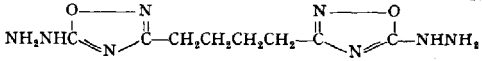
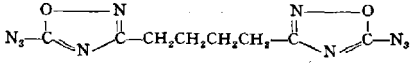
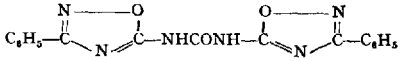
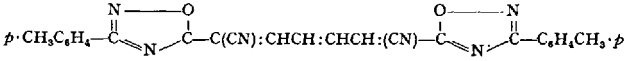
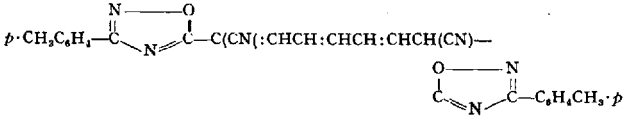
R^2	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
$-NH_2$	$p\cdot CH_3C_6H_4-$	221—222	(*73, 61a*)
$-NH_2$	C_6H_5CO-		(*14*)
$-CH_2NH_2$	C_6H_5-	49	(*29a*)
$-NHC_6H_4CH_3\cdot p$	C_6H_5-	135	(*38*)
$-CH_2NHCH_3$	C_6H_5-	b.p. 120 (0.6 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2NHC_2H_5$	C_6H_5-	b.p. 149 (3 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2NHC_3H_7$	C_6H_5-	b.p. 126 (0.6 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2NHC_3H_7$ (iso)	C_6H_5-	b.p. 138 (1.5 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2NHC_4H_9$	C_6H_5-	b.p. 142 (1 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2NHC_4H_9$	$p\cdot C_6H_5C_6H_4-$	226 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2NHC_4H_9$ (iso)	C_6H_5-	b.p. 122 (0.1 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)_2$	C_6H_5-	b.p. 121 (0.2 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_2-$	b.p. 110 (0.2 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(C_2H_5)$	C_6H_5-	b.p. 114 (0.6 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	C_6H_5-	b.p. 115 (0.05 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot CH_3C_6H_4-$	b.p. 135 (1 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$C_6H_5CH_2-$	b.p. 132 (1 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$C_6H_5CH(C_2H_5)-$	b.p. 132 (0.7 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot C_6H_5C_6H_4-$	196—197 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$		b.p. 155 (0.1 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$		190 (diHCl)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$o\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 144 (0.8 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$m\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 132 (0.4 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 137 (0.8 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$o\cdot BrC_6H_4-$	b.p. 142 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$o\cdot HOC_6H_4-$	184 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	b.p. 140 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$		175 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot NO_2C_6H_4-$	68—69	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$	C_6H_5-	b.p. 127 (0.5 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$ iso	C_6H_5-	b.p. 114 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$ iso	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	b.p. 170 (2 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(C_4H_9)$	C_6H_5-	b.p. 121 (0.2 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(C_4H_9)$	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	b.p. 157 (0.5 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(C_4H_9)$ iso	C_6H_5-	b.p. 117 (0.2 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(C_2H_5)_2$	C_6H_5-	b.p. 126 (0.2 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2N(CH_3)(CH_2C_6H_5)$	C_6H_5-	b.p. 173 (0.3 mm Hg)	(*29a*)
	C_6H_5-	b.p. 128 (0.1 mm Hg)	(*29a*)
	$p\cdot ClC_6H_4-$	42—44	(*29a*)
		178—179 (HCl)	(*29a*)
	C_6H_5-	b.p. 153 (0.7 mm Hg)	(*29a*)
		b.p. 169 (0.1 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(CH_3)_2$	$o\cdot BrC_6H_4-$	b.p. 173 (0.4 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$ iso	C_6H_5-	160 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(CH_3)(C_3H_7)$ iso	$p\cdot CH_3C_6H_4-$	162 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	162 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	C_6H_5-	b.p. 130 (0.5 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$C_6H_5CH(C_2H_5)-$	b.p. 132 (0.2 mm Hg)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot C_6H_5C_6H_4-$	206—207 (HCl)	(*29a*)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$		196—198 (HCl)	(*29a*)

R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$m\cdot ClC_6H_4-$	131—132 (HCl)	(29a)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot ClC_6H_4-$	159—161 (HCl)	(29a)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	b.p. 148 (0.1 mm Hg)	(29a)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$CH_3OC_6H_4-$	178—179 (HCl)	(29a)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$C_4H_9OC_6H_4-$	163—164 (HCl)	(29a)
$-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$			(29a)
	C_6H_5-	173—174 (HCl)	(29a)
$-CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	$p\cdot C_6H_5C_6H_4-$	209—210 (HCl)	(29a)
$-CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	b.p. 160 (0.4 mm Hg)	(29a)
$-CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	C_6H_5-	b.p. 136 (0.1 mm Hg)	(29a)
$-CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$o\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 149 (0.3 mm Hg)	(29a)
$-CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	$p\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 142 (0.2 mm Hg)	(29a)
	C_6H_5-	b.p. 152 (0.6 mm Hg)	(29a)
		116—117 (HCl)	(29a)
	$o\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 164 (0.8 mm Hg)	(29a)
	$p\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 160 (0.3 mm Hg)	(29a)
	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	b.p. 188 (0.7 mm Hg)	(29a)
	C_6H_5-	b.p. 152 (0.1 mm Hg)	(29a)
$-CH_2CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	C_6H_5-	b.p. 145 (0.4 mm Hg)	(29a)
	C_6H_5-	b.p. 155 (0.3 mm Hg)	(29a)
	C_6H_5-	194 (HCl)	(29a)
	$p\cdot ClC_6H_4-$	37—39	(29a)
$-NHCH_2CH_2OH$	C_6H_5-	98	(18a)
	C_6H_5-	244 (diHCl)	(29a)
	$C_6H_5CH(C_2H_5)-$	183—185 (diHCl)	(29a)
	$o\cdot ClC_6H_4-$	209—210 (diHCl)	(29a)
	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	225—227 (diHCl)	(29a)
	C_6H_5-	192 (diHCl)	(29a)
	C_6H_5-	224 (diHCl)	(29a)
	$p\cdot C_6H_5C_6H_4-$	258 (HCl)	(29a)
	$o\cdot ClC_6H_4-$	205 (diHCl)	(29a)
	C_6H_5-	b.p. 160 (0.1 mm Hg)	(29a)
	$C_6H_5CH(C_2H_5)-$	b.p. 162 (0.6 mm Hg)	(29a)
	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	80—81	(29a)
	$p\cdot NO_2C_6H_4-$	143	(29a)
	C_6H_5-	190 (HCl)	(29a)
	$p\cdot CH_3C_6H_4-$	200 (HCl)	(29a)
	$p\cdot ClC_6H_4-$	158—159 (HCl)	(29a)
	C_6H_5-	b.p. 163 (0.1 mm Hg)	(29a)
	$p\cdot ClC_6H_4-$	b.p. 170 (0.3 mm Hg)	(29a)
			(29a)
	C_6H_5-	130	(29a)
	$p\cdot CH_3OC_6H_4-$	160	(29a)
$-NHNH_2$	C_6H_5-	165—168	(18a)
$-CONH_2$	C_6H_5-	173	(125)
$-CH_2CONH_2$	$p\cdot CH_3C_6H_4-$	203—204	(49)
$-CH_2CH_2CONH_2$	C_6H_5-	168	(98)
$-C_6H_4CONH_2\cdot o$	C_6H_5-	160	(98)
$-NHCOCH_3$	C_6H_5-	183—184	(73)
$-NHCOCH_3$	$p\cdot CH_3C_6H_4-$	173—174	(73)

R^5	R^3	Melting (or boiling) point °C	References
—$CONHNH_2$	C_6H_5—	223	(61a)
—$CONHNH_2$	p-$CH_3C_6H_4$—	191	(61a)
—CON_3	C_6H_5—	101—102	(61a)
—CON_3	p-$CH_3C_6H_4$—	110	(61a)
—$NHCOOC_2H_5$	C_6H_5—	103—104	(61a)
—$NHCOOC_2H_5$	p-$CH_3C_6H_4$—	142—144	(61a)
—$NHCOOCH_2C_6H_5$	C_6H_5—	187	(61a)
—$NHCOOCH_2C_6H_5$	p-$CH_3C_6H_4$—	182—184	(61a)
—$NHC(:NH)NH_2$	C_6H_5—	270	(44b)
—$NHC(:NH)NH_2$	C_2H_5OCO—	>360	(44b)
—$NHC(:NH)NHCOCH_3$	C_2H_5OCO—	206—207	(44b)
—$NHC(:NCOCH_3)NHCOCH_3$	C_6H_5—	192	(44b)
—CH_2CN	C_6H_5—	60—61	(49)
—CH_2CN	p-$CH_3C_6H_4$—	71—72	(49)
—$CH(CN)COCH_3$	p-$CH_3C_6H_4$—	175—176	(49)
—$C(CN):CHCH:CHNHC_6H_5$	p-$CH_3C_6H_4$—	196—198	(9)
—$C(CN):CHC_6H_4OH$-o	p-$CH_3C_6H_4$—	230—231	(52)
—$C(CN):CHC_6H_4N(CH_3)_2$-p	p-$CH_3C_6H_4$—	242—243	(52)
—$C(CN):CHC_6H_4NO_2$-p	p-$CH_3C_6H_4$—	200—201	(52)
	p-$C_2H_5OCOC_6H_4CH_2$—	196	(9)
	p-$CH_3C_6H_4$—	223.5—224.5	(9)
	p-$CH_3C_6H_4$—		(9)
—$CH_2C(:NOH)COOH$	p-$CH_3C_6H_4$—		(49)
—$CH_2C(:NOH)COOC_2H_5$	p-$CH_3C_6H_4$—	161	(49)
—SH	C_6H_5—	131	(41)
—SH	p-$CH_3C_6H_4$—	135	(41)
—$C_6H_4SO_3C_6H_5$-p	C_6H_5—	181—182	(42, 44)
—$CH_2OSO_2C_6H_4CH_3$-p	C_6H_5—	80	(18a)
—HgCl($HgCl_2$)	CH_3—	180 déc.	(25a)

Formula	Melting point	References
	136	(55b)
	167—168	(29, 69, 116)
	100	(18a)
	242	(24, 25g)
	254	(125)
	106	(18a)
	140	(18a)
	>340	(18a)
	200	(128)
	110	(25c)
	>340	(18a)
	213—214	(25c)
	246	(25c)
	99	(91)
	138—139	(12)
	74	(18a)
	175	(91)
	158—159	(99)
	125	(25c)

Formula	Melting point	References
	221—223	(*18a*)
	276—277	(*44b*)
	274	(*18a*)
	111.5	(*89*)
	179.5	(*89*)
	265	(*18a*)
	236	(*18a*)
	68	(*18a*)
	86	(*18a*)
	55	(*18a*)
	110 dec.	(*18a*)
	140—141	(*18a*)
	134—136	(*18a*)
	150	(*50*)
	194—195	(*50*)
	156—158	(*9*)
	223—225	(*52*)

Formula	Melting point	References
	220—221	(52)
	182—185	(18a)
	68	(18a)
	244—245	(61a)
	180—190	(9)
	178—180	(9)

References

1. ADAMS, P., D. W. KAISER, and G. A. PETERS: Chemistry of dicyandiamide. J. Org. Chem. **18**, 934 (1953).
2. ANDERSON, G. W., H. E. FAITH, and H. W. MARSON: Studies in chemotherapy — Sulfamido heterocycles. J. Am. Chem. Soc. **64**, 2902 (1942).

2a. A. C. R. ANGELINI FRANCESCO: Belg. Patent 596929 (Nov. 9, 1960): Perfectionnements apportés aux procédés pour préparer des 1,2,4-oxadiazoles.
— Australian Pat. 212830 (Jan. 10, 1961):
— Belg. Pat. 606088 (July 13, 1961): Procédés de préparation de 3-aryl-5-alcoylaminoalcoyl-1,2,4-oxadiazoles et produits obtenus.
— Belg. Pat. 608657 (Sept. 28, 1961): Nouveaux dérivés de 1,2,4-oxadiazole.
— Belgian Pat. 616031 (Nov. 7, 1961): Perfectionnements apportés aux procédés pour préparer des 1,2,3-oxadiazoles.
— German Pat. 1097998 (Jan. 26, 1961): 1,2,4-Oxadia-zole.

2b. ARBASINO, M., e P. GRÜNANGER: Sulla reazione tra amidossime e acidi carbossilici: sintesi di 1,2,4-oxadiazoli bisostutuiti. Lincei Rend. Sci. fis., mat e nat **34**, 532 (1963).
3. AVOGADRO, L.: Ricerche sulle diossime (Nota XVIII). Gazz. chim. ital. **53**, 824 (1923).
4. — Ricerche sulle diossime (XLVII). Gazz. chim. ital. **58**, 191 (1928).

4a. BACCHETTI, T., e A. ALEMAGNA: Decomposizione termica di 1,2,4-osodiazoloni-5. Nota I. Rend. Accad. Naz. Lincei [8], **22**, 637 (1957).
4b. — — Decarbossilazione di 1,2,4-osodiazoloni-5. Nota II. Rend. Accad. Naz. Lincei [8], **28**, 824 (1960).
4c — — Decarbossilazione di 1,2,4-osodiazoloni-5. Nota III. Rend. Ist. Lombard Sci. e Lett. **94**, 242, 247 (1960).
4d — — Decarbossilazione di 1,2,4-osodiazoloni-5. Nota IV. Gazz. chim. ital. **91**, 1475 (1961).

5. BARRANS, J.: Spectres d'absorption de quelques dérivés de l'oxadiazole-1,2,4. Comp. Rend. **249**, 1096 (1959).
6. BECKMANN, E.: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen. Ber. **20**, 1507 (1887).
7. — Zur Isomerie der Benzaldoxime. Ber. **22**, 1588 (1889).
8 —, u. A. KÖSTER: Umlagerung der Benziloxime. Ann. **274**, 15 (1893).

8a. —, u. K. SANDEL: Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen. IV. Über der Umlagerung von α-Benzilmonoxim. Ann. **296**, 279 (1897).
9. BEERSMANS, J. (Gevaert): Methine dyes for sensitizing photographic emulsions. British patent 626470 (July 15, 1949).
10. BERGMAN, E. D., H. BENDAS, and U. D'AVILLA: New substances of possible chemotherapeutical value. J. Org. Chem. **18**, 64 (1953).
11. BIEDERMANN, J.: Über Chinolin-p-methenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **22**, 2761 (1889).
12. — Über Glutarendiamidoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **22**, 2967 (1889).
13. BLATT, A. H.: The Beckmann Rearrangement. Chem. Rev. **12**, 215 (1933).

13a. BLOMSTROM, D. C. (Du Pont de Nemours): Polymers containing recurring 1,2,4-oxadiazole rings. U.S. Pat. 3044994 (July 17, 1962).
14. BÖESEKEN, J., et D. P. ROSS VAN LENNEP: Action des amines primaires sur les dinitrosoacycles. Rev. trav. chim. **31**, 196 (1912).
15. BOUGAULT, J., et P. ROBIN: Sur l'oxydation de la benzaldoxime. Compt. Rend. **169**, 341 (1919).

16. Bouveault, L.: α,β-Furodiazol, Diction. chim. Wurtz, 2e sup, T. IV, p. 405 (1901).
17. Boyer, J. H., and H. Alul: Aldoximes and Dinitrogen textroxide. J. Am. Chem. Soc. **81**, 4237 (1959).
17a. Brown, H. C.: Perfluoroalkyl-substituted heterocycles as polymer chain units. Am. Chem. Soc. Meeting, Philadelphia, April 1964; Polymer preprints, Vol. 5, number 1, p. 243.
18. Buu-Hoï, et Lecocq, J.: Nouveaux dérivés de l'acide p. mercaptobenzoïque. Bull. Soc. Chim. France [5], **13**, 139 (1946).
18a. Buyle, R., F. Eloy, and R. Lenaers: Unpublished results.
19. Clarke, K.: The synthesis of 1,2,4-oxadiazoles. J. Chem. Soc. **1954**, 4251.
20. Clemm, A.: Über einige aus dem *m* oxybenzaldehyde dargestellte Verbindungen. Ber. **24**, 826 (1891).
20a. Conley, R. T., and F. Mikulsi: Abnormal Beckmann rearrangements in polyphosphoric acid. J. Org. Chem. **24**, 97 (1959).
21. Cusmano, S., e M. Ruccia: Sui nitrosoimidazoli. Azione dell'acido cloridrico sul 4-(o-5)nitroso-2-5-(o-4)difenilimidazole. Nota IV. Gazz. Chim. ital. **85**, 1686 (1955).
22. — Sui nitroso imidazoli. Gazz. chim. ital. **86**, 187 (1956).
22a. De Gregorio, M.: The treatment of tracheo-bronchial inflammation with oxolamine. Panminerva Medica **4**, 90 (1962).
23. Dodge, F. D.: Über das „Diphenylfurazan" und einige Derivate der Oxime. Ann. **264**, 178 (1891).
24. Durio, E., e S. Dugone: Ricerche sulle diossime: CXIII. Gazz. chim. ital **66**, 139 (1936).
25. —, e A. Sburlati: Ricerche sulle diossime: XCVIII. Gazz. chim. ital. **62**, 1035 (1932).
25a. Eloy, F., et C. Moussebois: Etude des propriétés chimiques de l'oxadiazole-1,2,4 en relation avec son degré d'aromaticité. Helv. Chim. Acta **47**, 838 (1964).
25b. —, and R. Lenaers: The chemistry of amidoximes and related compounds. Chem. Rev. **62**, 155 (1962).
25c. — — Méthodes particulières d'acylation des amidoximes. Préparation d'oxadiazoles 1,2,4 disubstitués. Bull. Soc. chim. Belges **72**, 91 (1963).
25d. — — and C. Moussebois: Synthesis of unsubstituted and monosubstituted 1,2,4-oxadiazoles. Chem. and Ind. **1961**, 292.
25e. — — — Synthèse de dérivés acylés de la formamidoxime. Helv. Chim. Acta **45**, 437 (1962).
25f — — et R. Buyle: Acylation des amidoximes. Préparation d'oxadiazoles-1,2,4. Bull. Soc. chim. Belges **73**, 518 (1964).
25g. — — Sur une nouvelle méthode de synthèse des oxadiazoles-1,2,4 disubstitutées. Bull. Soc. chim. Belges **72**, 719 (1963).
26. Ekstrand, A. G.: Untersuchungen über Naphtoesäure. Ber. **20**, 219 (1887).
26a. Fabrini, L., e G. Speroni: Reazione dei nitrilossidi con derivati della cianammide. La Chimica e l'Industria **1961**, 807.
27. Falck, E.: Über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxime. Ber. **18**, 2467 (1885).
28. — Über Umwandlungsproducte des Benzenylamidoxims. Ber. **19**, 1481 (1886).
29. Fischer, E.: Über einige Reactionen des Phenylhydrazins und Hydroxylamins. Ber. **22**, 1930 (1889).
29a. Freeman, J.: The reactions of certain oxidized nitrogen compounds with perchloryl fluoride. J. Am. Chem. Soc. **82**, 3869 (1960).

30. GOLDBECK, O.: Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der *p*. Homosalicylsäure. Ber. **24**, 3658 (1891).
30a. GOMPER, R.: Über den Verlauf der Methylierung von Carbonsäureamiden mit Diazomethan. Ber. **93**, 187 (1960).
31. GRAMANTIERI, P.: Ricerche sulle diossime: CVIII. Gazz. chim. ital. **65**, 102 (1935).
32. GROSS, F.: Über Phenyloxaethenylamidoxim. Ber. **18**, 1074 (1885).
32a. GRÜNANGER, P., e P. FINGI: Benzonitriliossido e cianuro d'acetile. Lincei Rend. Sc. fis. mat e nat **31**, 277 (1961).
33. GÜNTER, E.: Versuche zur Umlagerung von Benzildioxim. Ber. **21**, 516 (1888).
33a. HELLMANN, H., H. PIECHOTA u. W. SCHWIERSCH: Synthese von 1,2,4-Oxadiazol-carbonsäure-3-estern. Ber. **94**, 757 (1961).
33b. — Synthese von 1,2,4-Oxadiazol-carbonsäure-3-extern. Germ. Pat. 1124502 (May 1, 1962).
33c HUFFMAN, K. R., and F. C. SCHAEFFER: Préparation and reaction of N-cyanoamidines and N-cyanoimidates. J. Org. Chem. **28**, 1812, 1816 (1963).
33d. HUISGEN, R.: 1,3-Dipolar cycloaddition. Proceedings of the Chemical Society **1961**, 357.
33e — W. MACK, and E. ANNESER: Die Synthese von 1,2,4-Oxadiazoles aus Nitriloxyden und Nitrilen. Tetrahedron Letters **17**, 587 (1961).
34. JOHNSON, T. B., and MENGE: Am. Chem. J. **32**, 362 (1904).
35. KAISER, D. W.: Substituted ureido-1,2,4-oxadiazoles. U.S. Patent 2399599 (April 30, 1946).
36. KNUDSEN, P.: Über Phenyläthenylamidoxim. Ber. **18**, 1068 (1885).
37. — Über Abkömmlinge des Phenyläthenylamidoxims. Ber. **18**, 2482 (1885).
38. KOCH, H.: Über Condensationsproducte aus Thiouramidoximen. Ber. **24**, 394 (1891).
39. KRONE, W.: Über *p*. Oxybenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **24**, 834 (1891).
40. KRÜGER, P.: Über Abkömmlinge des Benzenylamidoxims. Ber. **18**, 1053 (1885).
41. KRÜMMEL, H.: Über die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime. Ber. **28**, 2227 (1895).
42. LEANDRI, G.: Sul diaza-furani. Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna **14**, 80 (1956).
43. — L. MAIOLI e L. RUZZIER: Sintesi e proprieta antibatteriche di amidossime aromatiche. Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna **15**, 57 (1957).
44. —, e M. PALLOTTI: Ricerche sui diazo-furani. Ann. chim. (Rome) **47**, 376 (1957).
44b. LENAERS, R., et F. ELOY: Etude de quelques réactions des chlorures d'acides hydroxamiques. Préparation d'oxadiazoles-1,2,4 disubstitutés. Helv. im. Acta **46**, 1067 (1963).
44c. — C. MOUSSEBOIS et F. ELOY: Synthèse du dérivé diméthylé et de quelques dérivés monosubstitues de l'oxadiazole-1,2,4. Helv. Chim. Acta **45**, 441 (1962).
45. LOSSEN, W., u. O. SCHIFFERDECKER: Über Isuretin, eine dem Harnstoffisomere Base. Ann. **166**. 295 (1873).
46. MARCUS, E.: Über stickstoffhaltige Abkömmlinge einiger Dioxybenzaldehyde. Ber. **24**, 3650 (1891).
47. MEISENHEIMER, J.: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung. Ber. **54**, 3206 (1921).
48. — Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung. Ber. **57**, 276 (1924).
49. MERCKS, R.: Quelques dérivés de l'oxadiazole. Bull. soc. chim. Belges **56**, 339 (1947).

50. MERCKS, R.: Contribution à l'étude des dérivés 1,2,4-oxadiazoliques. Bull. soc. chim. Belges **58**, 58 (1949).
51. — Contribution à l'étude des dérivés 1,2,4-oxadiazoliques. Bull. soc. chim. Belges **58**, 66 (1949).
52. — Sur quelques produits de condensation de systèmes α méthylène actif avec les aldéhydes. Bull. soc. chim. Belges **58**, 460 (1949).
53. MICHAELIS, L.: Über Nicotenylamidoxim und Derivate desselben. Ber. **24**, 3439 (1891).
54. MILLER, J. A.: Über Anisenyl-, Salicenyl und Methylsalicenylamidoxim. Ber. **22**, 2790 (1889).
55. MILONE, M., e E. BORELLO: Sugli spettri d'assorbimento nell'infrarono dei derivati dello eterociclo C_2N_2O. Gazz. chim. ital. **81**, 677 (1951).
55a. MOUSSEBOIS, C., et J. OTH: Etude spectroscopique de l'oxadiazole-1,2,4 en relation avec son degré d'aromaticité. Helv. Chim. Acta **47**, 942 (1964).
55b. — Propriétés et nouvelle synthèse des oxadiazoles-1,2,4. Thèse de Doctorat (1963), Université de Liège, Belgique.
55c. — R. LENAERS et F. ELOY: Synthèse de l'oxadiazole-1,2,4. Helv. Chim. Acta **45**, 446 (1962).
55d. MUKAIYAMA, T., and H. HATA: The reactions of primary nitroparaffins with isocyanates. Jap. Pat. 9855, Nov. 7, 1959. J. Am. Chem. Soc. **82**, 5339 (1960).
56. MUSANTE, C.: Nuove sintesi di eterociclici. Gazz. chim. ital. **68**, 331 (1938).
57. MÜLLER, H.: Über Carbonsäuren des Benzenylamidoxims und Azoximabkömmlinge desselben. Ber. **19**, 1491 (1886).
58. — Über Benzenylanilidoxim. Ber. **19**, 1669 (1886).
59. — Über einige im Ammoniakrest substituierte Amidoxim. Ber. **22**, 2401 (1889).
60. NORDMANN, E.: Über das Aethenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **17**, 2746 (1884).
61. OPPENHEIMER, E.: Über Xylenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **22**, 2442 (1889).
61a. PALAZZO, G., e G. STRANI: Nuova sintesi del 3-fenil-5-amino-1,2,4-oxadiazolo. Gazz. chim. ital. **90**, 1290 (1960).
61b — — Sul 3-fenil-ureido-1,2,4-oxadiazolo. Ann. Chim. (Roma) **51**, 130 (1961).
61c. — — Sulla N-carbamidobenzamidina. Gazz. chim. ital **91**, 216 (1961).
61d. — — Sulle 3-aril-1,2,4-oxadiazol-5-carbossialdeidi. Communication to the meeting of Societa Chimica Italiana, Naples, May 30, 1962.
61e. — — e M. TAVELLA: Riduzioni catalitiche di 1,2,4-oxadiazoli 3,5-disostituiti. Gazz. chim. ital. **91**, 1085 (1961).
61f. —, e B. SILVESTRINI: Sintesi e proprieta farmacologiche di derivati carbammici dell' 1,2,4-oxadiazolo. Bollet. Chim. Farmaceutico **101**, 251 (1962).
61g. — M. TAVELLA, G. STRANI, and B. SILVESTRINI: Synthesis and pharmacological properties of a series of substituted aminoalkyl-1,2,4-oxadiazoles. J. Medic. Pharmac. Chem. **4**, 351 (1961).
62. PARISI, E.: Su di nu nuovo isomero della dibenzenil-ossoazosimma di Wieland. Atti reale Accad. Lincei V, **32**, 572 (1923).
63. PASCHEN, E.: Über Derivate des *o*. Homosalicylaldehyde. Ber. **24**, 3667 (1891).
64. PONZIO, G.: Ricerche sulle diossime XII. Gazz. chim. ital. **53**, 507 (1923).
65. — Ricerche sulle diossime XXX. Gazz. chim. ital. **56**, 256 (1926).
66. — Ricerche sulle diossime XXXI. Gazz. chim. ital. **56**, 490 (1926).
67. — Ricerche sulle diossime XLI. Gazz. chim. ital. **57**, 117 (1927).
68. — Ricerche sulle diossime LIX. Gazz. chim ital. **59**, 810 (1929).
69. — Ricerche sulle diossime LXV. Gazz. chim. ital. **60**, 429 (1930).

70. PONZIO, G.: Ricerche sulle diossime LXXIV. Gazz. chim. ital. **61**, 138 (1931).
71. — Ricerche sulle diossime LXXVII. Gazz. chim. ital. **61**, 561 (1931).
72. — Ricerche sulle diossime LXXXVII. Gazz. chim. ital. **62**, 415 (1932).
73. — Ricerche sulle diossime XCIII. Gazz. chim. ital. **62**, 854 (1932).
74. — Ricerche sulle diossime XCIV. Gazz. chim. ital. **62**, 860 (1932).
75. — Ricerche sulle diossime XCVII. Gazz. chim. ital. **62**, 1025 (1932).
76. — Ricerche sulle diossime CXI. Gazz. chim. ital. **66**, 127 (1936).
77. —, e L. AVOGADRO: Ricerche sulle diossime X. Gazz. chim. ital. **53**, 318 (1923).
78. — — Ricerche sulle diossime XLII. Gazz. chim. ital. **57**, 124 (1927).
79. —, e E. DURIO: Ricerche sulle diossime LXVI. Gazz. chim. ital. **60**, 436 (1930).
80. —, e G. RUGGERI: Ricerche sulle diossime VII. Gazz. chim. ital. **53**, 297 (1923).
81. —, e B. ZANARDI-LAMBERTI: Ricerche sulle diossime XVII. Gazz. chim. ital. **53**, 818 (1923).
82. RICHTER, E.: Mitteilung über die den beiden isomeren Naphtonitrilen entsprechenden Naphtenylamidoxim und einige ihrer Derivate. Ber. **20**, 227 (1887).
83. — Über Abkömmlinge der beiden isomeren Naphtenylamidoxime. Ber. **22**, 2449 (1889).
84. — Über β-trichloro-α-oxypropenylamidoxim. Ber. **24**, 3676 (1891).
85. ROBIN, P.: Sur le peroxyde de benzaldoxime. Compt. Rend. **169**, 695 (1919).
86. — Oxydation de l'anisaldoxime. Peroxyde d'anisaldoxime. Compt. Rend. **171**, 1150 (1920).
87. — Contribution à l'étude du réactif "iode + alcali". Action sur quelques composés organiques à fonction azotée. Ann. chim. (Paris) [9], **16**, 77 (1921).
88. ROEMER, J., N. STAMFORD, and D. W. KAISER: 3,5-Diamino-1,2,4-oxadiazole. U.S. Patent 2648669 (May 29, 1951).
89. ROSENTHAL, E.: Über Homoterephtalendiamodoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **22**, 2977 (1889).
90. RUGGERI, G.: Ricerche sulle diossime XXIII. Gazz. chim. ital. **55**, 72 (1925).
90a. SCHAEFER, F. C., and M. E. CASTELLION (Am. Cyan. Co.): Certain 3-alkenyl-1,2,4-oxadiazoles. U.S. Pat. 3074957 (Jan. 22, 1963).
91. SCHMIDTMANN, H.: Über einige Derivate des Malonitrils. Ber. **29**, 1168 (1896).
92. SCHÖPFF, M.: Über *m*. Nitrobenzenylamidoxim. Ber. **18**, 1063 (1885).
93. — Über Derivate des *m*. Nitrobenzenylamidoxims und des *m*. Nitrobenzenylazoximbenzenyls. Ber. **18**, 2472 (1885).
94. SCHUBART, L. H.: Über das *p*. Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **19**, 1487 (1886).
95. — Über *p*. und *o*. Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Ber. **22**, 2433 (1889).
96. — Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Kaliumverbindung des *p*. Homobenzenylamidoxims. Ber. **22**, 2441 (1889).
97. SCHULZ, O.: Über Einwirkung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure auf Benzenylamidoxim. Ber. **18**, 1080 (1885).
98. — Über die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer Säuren auf Benzenylamidoxim. Ber. **18**, 2458 (1885).
99. SEMBRITZKI, F.: Über das Succinendiamidoxim und seine Derivate. Ber. **22**, 2958 (1889).
99a. SILVESTRINI, B., and C. POZZATTI: Antitussive activity and other pharmacological properties of six oxadiazoles. Arch. intern. Pharmac. **129**, 249 (1960).

99b. SMITH, P. A., and G. HEIN: The alleged role of nitroxyl in certain reactions of aldehydes and alkyl halides. J. Am. Chem. Soc. **82**, 5731 (1960).
99c. STETTER, H., u. K. HOEHNE: Über N-Acyl- und N-Arylsulfonyl-Verbindungen des 2-Amino-dihydroresorcins. Ber. **91**, 1123 (1958).
100. SPILKER, A.: Über neue stickstoffhaltige Abkömmlinge der Salicylsäure. Ber. **22**, 2767 (1889).
101. STIEGLITZ, J.: Über das Verhalten der Amidoxime gegen Diazobenzolverbindungen. Ber. **22**, 3148 (1889).
101a. STRANI, G., e A. M. GARAU: Ricerche nel campo dell' 1,2,4-oxadiazolo. Aminoesteri, aminoamidi e aminoalchilurea. Gazz. chim. Ital. **93**, 482 (1963).
101b. TAVELLA, M., e G. STRANI: Apertura del nucleo 1,2,4-oxadiazolico per aeione dell'idruro di litio e alluminio. Ann. Chim. (Roma) **51**, 361 (1961).
101c. — — Ricerche nel campo dell' 1,2,4-oxadiazolo. Ann. Chim. (Roma) **52**, 192 (1962).
102. TIEMANN, F.: Über das Verhalten von Amidoximen und Azoximen. Ber. **18**, 1060 (1885).
103. — Über Reactionen der Amidoxime. Ber. **18**, 2456 (1885).
104. — Weitere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime. Ber. **19**, 1475 (1886).
105. — Über das Amidoxim der oxalsäure. Ber. **22**, 1936 (1889).
106. — Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime. Ber. **22**, 2391 (1889).
107. — Über die Einwirkung von Acetaldehyd und Acetessigester auf Benzenylamidoxim. Ber. **22**, 2412 (1889).
108. — Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime. Ber. **22**, 2758 (1889).
109. — Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime. Ber. **22**, 2942 (1889).
110. — Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime. Ber. **22**, 3124 (1889).
111. — Über schwefelhaltige Umwandlungsproducte der Amidoxime. Ber. **24**, 369 (1891).
112. — Zur Kenntnis der Amidoxime und Azoxime. Ber. **24**, 3648 (1891).
113. — Über eine neue Bildungsweise des Benzenylhydrazoxim-amidobenzylidens. Ber. **24**, 4176 (1891).
114. —, u. P. KRÜGER: Über Amidoxime und Azoxime. Ber. **17**, 1685 (1884).
115. — — Über die Beziehungen einiger Benzenylamidoximderivate. Ber. **18**, 727 (1885).
115a. VAUGHAN, W., and J. SPENSER: Curtius rearrangement of α-oximino acids. J. Org. Chem. **25**, 1077 (1960).
116. VORLÄNDER, D.: Zur Constitution der disubstituirten Oxalendiamidine. Ber. **24**, 803 (1891).
116a. WEIDINGER, H., u. J. KRANZ: Synthese von 1,3,4-oxadiazolen und 1,2,4-oxadiazolen. Ber. **96**, 1049 (1963).
117. WEISE, J.: Über *p*. Nitrobenzenylamidoxim und *p*. Methyl-o-Nitrobenzylamidoxim. Ber. **22**, 2418 (1889).
118. WERMER, A., u. C. BLOCH: Über *o*-chlorobenzhydroximsäurechlorid und Umwandlungsproducte desselben. Ber. **32**, 1975 (1899).
119. WIELAND, H.: Zur Kenntnis der Nitriloxyde. Ber. **40**, 1667 (1907).
120. —, u. H. BAUER: Über Benznitrosolsäure. Ber. **39**, 1480 (1906).
121. — — Die Benzoylierung des Dioxy-guanidins. Ber. **40**, 1687 (1907).

122. WIELAND, H., u. E. GMELIN: Die Einwirkung von Aminen auf Dibenzoylfuroxan. Ann. **375**, 297 (1910).
123. WOLFF, H.: Über Phenylallenylamidoxim. Ber. **19**, 1507 (1886).
124. — Über Abkömmlinge des Phenylallenylamidoxims. Ber. **22**, 2395 (1889).
125. WURM, A.: Über Benzenylazoximmethenylcarbonsäure und einige Derivate desselben. Ber. **22**, 3130 (1889).
126. YANG, S. T., and T. B. JOHNSON: The formation of furo-α,β'-diazoles from acyl imidothiocarbonates and acyl pseudothioureas. J. Am. Chem. Soc. **54**, 2066 (1932).
127. ZIMMER, H.: Über die Einwirkung von Aldehyden auf Benzenylamidoxim. Ber. **22**, 3140 (1889).
128. ZINKEISEN, W.: Oxalendiamidoxim und Oxalenanilidoximamidoxim. Ber. **22**, 2946 (1889).

(Abgeschlossen im Mai 1964)

Dr. F. ELOY, Union Carbide European Research Associates
95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgien)