

Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische

(I. Mitteilung)

Die U. V.-Absorption des binären Systems Azeton—Chloroform

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

MAX PESTEMER und PAULA BERNSTEIN

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz, durchgeführt mit Unterstützung der Akademie der Wissenschaften aus den Mitteln der Mojsisovics-Erbenschaft

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

Vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns mit einer Reihe von Mitarbeitern versucht, durch Messung der verschiedensten Eigenschaften binärer Gemische, wie des Volumens, der inneren Reibung, der Oberflächenspannung usf., deren Konstitution festzustellen, d. h. Aufschlüsse darüber zu erhalten, ob die Komponenten als solche vorliegen oder zu assoziierten Komplexen (Verbindungen) zusammentreten, bzw. Zerfall assoziierter Komplexe erfolgt¹.

Zieht man die Versuchsergebnisse der zahlreichen Autoren² heran, die die Abhängigkeit der oben genannten, wie auch anderer Eigenschaften: des Brechungsvermögens, des Dampfdruckes u. a. m. zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische herangezogen haben, so ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß starker positiver Verlauf der Kurven der inneren Reibung und negativer Verlauf der Dampfdruckkurven ziemlich eindeutig auf die Bildung von assoziierten Komplexen schließen läßt, während das umgekehrte Verhalten auf Zerfall assoziierter Kom-

¹ R. KREMANN und Mitarbeiter, Über die Energieänderung binärer Systeme. I. bis VIII. Mitt. aus den Jahren 1910 bis 1916 in den Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, bzw. in den Monatsh. f. Chem.

² Siehe R. KREMANN, Die Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische, HERZSCHE Sammlung chem.-techn. Vorträge 23, 1916.

plexe deutet. Bei normalem Verhalten der Komponenten nähern wir uns mehr oder weniger additivem Verlauf beider Eigenschaften, wengleich strenge Additivität hiebei wegen gegenseitiger Beeinflussung der Komponenten durch ihre VAN DER WAALSschen Kräfte nicht unbedingt zutrifft.

Es war schon unmittelbar nach dem Kriege geplant, das Studium der U.-V.-Absorption binärer Flüssigkeitgemische, u. zw. ohne Lösungsmittel als drittem Stoff, zu untersuchen, um die Valenzwirkung der Komponenten in ihrer stärksten Wirkung, nicht vermindert durch Verdünnung zur Geltung kommen zu lassen. Intensive Beschäftigung mit anderen Problemen einerseits, Mangel an Mitteln andererseits hatten es bisher unmöglich gemacht, diese beabsichtigten Versuche aufzunehmen. Letzterer Umstand ist durch Gewährung einer Subvention der Akademie der Wissenschaften in Wien aus den Mitteln der Mojsisovics-Erbchaft im März des vorigen Jahres behoben worden, wofür an dieser Stelle der Akademie der herzlichste Dank gesagt sei.

Das erste Ergebnis der beabsichtigten Versuche kann in dieser ersten Mitteilung niedergelegt werden. Es soll der Verlauf der U.-V.-Absorption in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische zunächst bei denjenigen Fällen studiert werden, bei denen auf Grund der oben erwähnten Eigenschaften die Komponenten assoziieren, also eine Verbindung geben, sodann bei solchen Fällen, wo der Zerfall assoziierter Komplexe ohne Verbindungsbildung statthat und schließlich im Falle annähert normalen Verhaltens.

Die U.-V.-Absorption binärer Flüssigkeitgemische wurde bisher meist nur vom Gesichtspunkt des Lösungsmittleinflusses studiert, d. h. unter Anwendung eines großen Überschusses der einen Komponente. Nach der hiebei gemachten Erfahrung drückt sich der Einfluß der einen Komponente auf die andere dadurch aus, daß einerseits eine Verschiebung von Banden nach kürzeren oder längeren Wellenlängen, oder auch eine Erhöhung oder Erniedrigung der Extinktion von Banden stattfindet, andererseits in manchen Fällen außerdem das Auftreten neuer Banden zu verzeichnen ist. Dieses Auftreten neuer Banden wird als Kennzeichen einer *neuen* Verbindung aufgefaßt, welche dadurch entstanden sein kann, daß der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel eine Verbindung eingegangen ist, oder unter seinem Einfluß sich chemisch umlagert hat (Pseudoform)³.

³ Siehe: H. LEY, Handbuch der Physik (GEIGER—SCHEEL) 21, 1929, S. 26 ff.

In dieser ersten Mitteilung sei über den Verlauf der U.-V.-Absorption in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungen bei dem System Azeton-Chloroform berichtet, in welchem auf Grund der Kurve der inneren Reibung⁴, bzw. der Dampfdruckmessung⁵ eine Verbindung der beiden Komponenten, u. zw. von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CHCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ sich bildet. Während die U.-V.-Absorption von Azeton-Chloroform-Gemischen in mit Hexan verdünnten ternären Systemen von SCHEIBE, MAY und FISCHER⁶ untersucht worden sind, haben wir aus den oben angegebenen Gründen die Absorption der reinen binären Gemische dieser Stoffe gemessen.

Es wurde die gleiche Apparatur und Methode (WINTHER) wie bei der letzten Arbeit über U.-V.-Absorption aus diesem Institut⁷ verwendet, nur wurden, um die Werte hoher Extinktion ohne Verdünnung zu erreichen, kleine Schichtdicken benötigt, wozu Mikroküvetten der Firma Zeiß mit Schichtdicken von 0.01, 0.005, 0.001, 0.0002 und 0.0001 *cm* Verwendung fanden. Außerdem gelangte zwecks willkürlicher Wahl der größeren Schichtdicken, die mit dem bisher ausschließlich verwendeten Küvettenersatz nach SCHEIBE von der Firma Zeiß nicht möglich war, ein Balyrohr mit Mikrometerverstellung, das von den optischen Werken Dr. C. Leiß in Berlin-Steglitz geliefert worden war, zur Verwendung, welches im Bereich von 2.000 bis 0.014 *cm* jede Schichtdicke auf 0.001 *cm* genau einzustellen gestattet.

Das verwendete Azeton und Chloroform wurde durch mehrfache Destillation bis zur Siedepunktskonstanz gereinigt (K. P. Azeton 55° uncorr., K. P. Chloroform 59.5° uncorr.).

Bei der hier durchgeführten Darstellung der Untersuchungssubstanzen als binäre Gemische kann die Absorptionskonstante nicht mehr auf die Einheit der Konzentration *c* und der Schichtdicke *d* bezogen werden, wie dies bei der molaren Absorptionskonstante ϵ üblich ist, sondern man muß sie als „spezifische Absorptionskonstante k'' “, bezogen auf die Einheit der Schichtdicke allein, darstellen. *k* ergibt sich also aus der Beziehung:

⁴ TSAKALOTOS, Bull. soc. chim. (4) 3, 1908, S. 241.

⁵ THAYER, J. phys. Chem. 3, 1889, S. 36; ZAWIDZKI, Z. physikal. Chem. 37, 1900, S. 129; A. RYLAND, Am. Chem. Soc. 22, 1899, S. 384; DOLEZALEK, Z. physikal. Chem. 64, 1908, S. 735.

⁶ G. SCHEIBE, F. MAY und H. FISCHER, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1330.

⁷ M. PESTEMER und J. CECELSKY, Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 113, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 541.

$$E = k \cdot d,$$

in der E die Gesamtextinktion bedeutet und steht zur oben erwähnten molaren Absorptionskonstante daher in der Beziehung:

$$k = \varepsilon \cdot c.$$

Die Abhängigkeit der so definierten spezifischen Extinktion k von der Wellenlänge ist für reines Azeton und reines Chloroform in Fig. 1

	für Gemisch I mit	1·06 Mol%	Azeton in Fig. 2,
„	„	II „ 10·94	„ „ „ „ 3,
„	„	III „ 28·90	„ „ „ „ 4,
„	„	IV „ 47·80	„ „ „ „ 5,
„	„	V „ 64·00	„ „ „ „ 6,
„	„	VI „ 68·00	„ „ „ „ 7,
„	„	VII „ 82·00	„ „ „ „ 8

wiedergegeben.

Die U.-V.-Absorption von reinem Azeton wurde bisher nur im unteren Teil der Kurve für Extinktionen bis zu $\log k = 0.8$ von BIELECKI und HENRI⁸ gemessen, deren Werte mit ° in Fig. 1 eingetragen sind. Die von uns über das gesamte Extinktionsgebiet von Azeton, ebenso wie die von uns neu gemessenen Extinktionswerte von Chloroform sind mit × bezeichnet. Die Werte von BIELECKI und HENRI stimmen mit den unseren innerhalb der Fehlergrenze vollständig überein.

In Fig. 2—8 sind jeweils außer den ausgezogenen, experimentell gefundenen Kurven der binären Gemische jene Kurven gestrichelt eingetragen, die sich für die betreffende Zusammensetzung durch additive Superposition aus den Kurven der beiden reinen Substanzen ergeben und die dann tatsächlich auftreten müßten, wenn die beiden Substanzen sich bei ihrer Mischung in keiner Weise gegenseitig beeinflussen würden, d. h. also ideales normales Verhalten zeigen würden, nach BIRON also isofluid wären⁹. Die Abweichungen der experimentell gemessenen Kurven von solchen theoretisch ermittelten kennzeichnen also die Einflüsse der beiden Substanzen aufeinander. Diese machen sich auf eine

⁸ J. BIELECKI und V. HENRI, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 3633.

⁹ E. BIRON, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 1909, S. 569. Dies ist nur dann der Fall, wenn die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind, weil dann die gegenseitige Beeinflussung durch VAN DER WAALS^{SCH}E Kräfte Null wird.

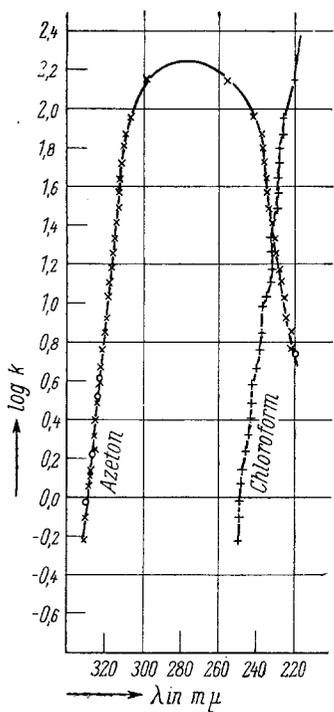


Fig. 1.

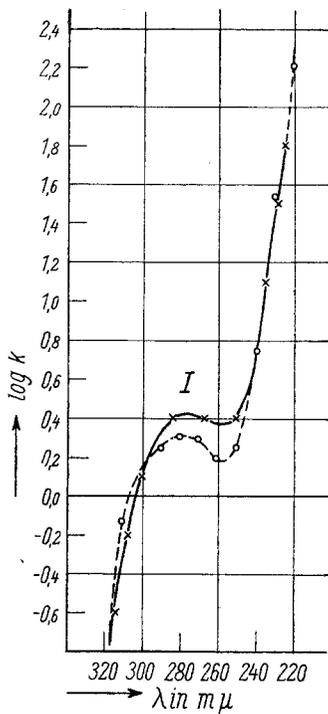


Fig. 2.

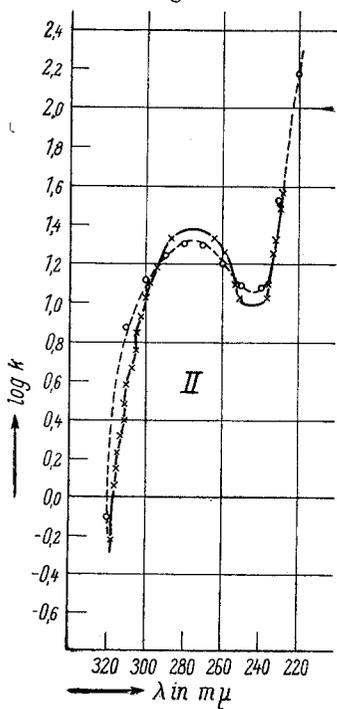


Fig. 3.

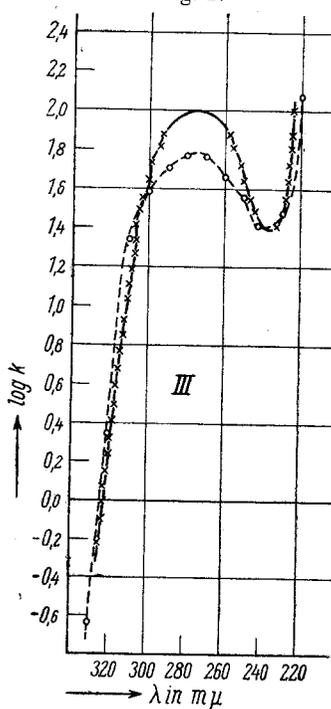


Fig. 4.

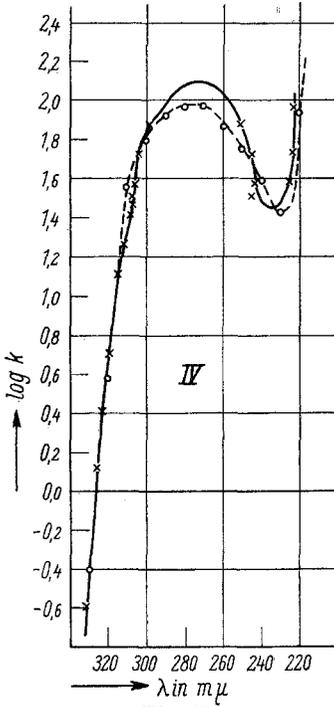


Fig. 5.

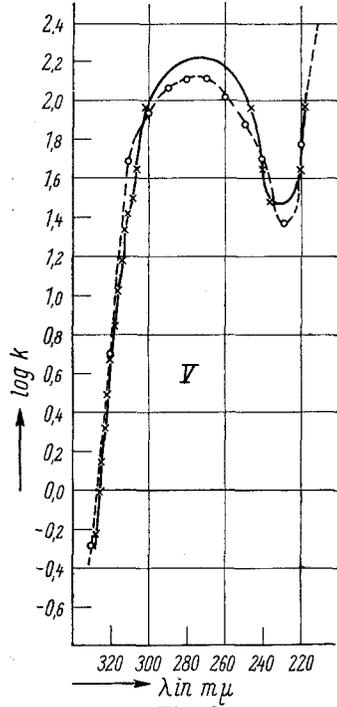


Fig. 6.

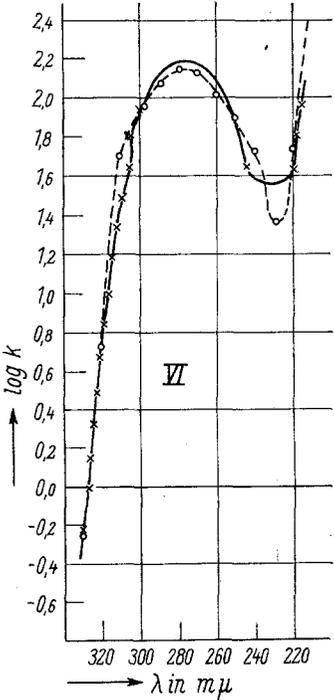


Fig. 7.

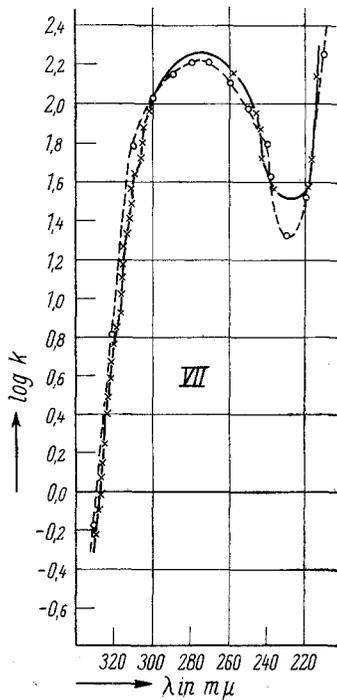


Fig. 8.

der drei oben erwähnten Arten, nämlich durch Wellenlängenverschiebung, Extinktionserhöhung bestehender Banden oder durch Auftreten von neuen Banden bemerkbar, u. zw. jeweils in einem bestimmten Wellenlängenbereich. Es ist festzustellen, daß eine Wellenlängenverschiebung der Azetonbande mit dem Maximum bei $275\text{ m}\mu$ nicht eintritt; wenn eine solche vorhanden wäre, so könnte sie nur innerhalb unserer Fehlergrenze, die für diesen Teil der Kurve etwa $5\text{ m}\mu$ beträgt, liegen. Recht deutlich sind

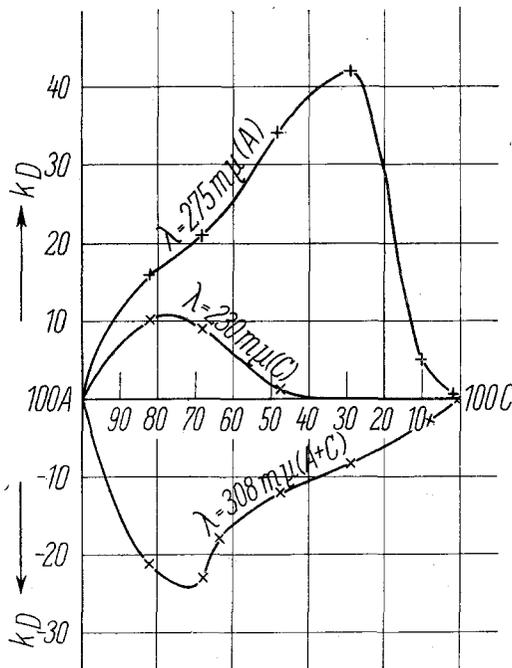


Fig. 9.

aber die Erhöhungen der Extinktionswerte, welche das Azetonmaximum in den Gemischen durch das zugesetzte Chloroform erfährt. Ebenso erleidet in den meisten Gemischen der von $\lambda = 240\text{ m}\mu$ nach niedrigeren λ -Werten aufsteigende Chloroformast eine Erhöhung der Extinktion, welche man bei der Form dieser Absorptionskurve allerdings auch als Verschiebung nach größeren Wellenlängen ansprechen kann. In Fig. 9 sind diese Erhöhungen für das Azetonmaximum bei $275\text{ m}\mu$ und für den Chloroformast bei $\lambda = 230\text{ m}\mu$ als Differenzen k_D der jeweiligen gemessenen k -Werte von den durch Superposition ermittelten in Abhängigkeit

von der Zusammensetzung der Gemische aufgetragen. Man sieht, daß das Maximum der Erhöhung jeweils bei einem Gehalt von etwas über 70 Molprozent des zweiten Stoffes auftritt, was dadurch zu erklären sein dürfte, daß der Einfluß jeweils bei Überwiegen der beeinflussenden Komponente am stärksten ist und, damit er in Erscheinung treten kann, ein gewisser Gehalt der zu beeinflussenden Komponente vorhanden sein muß.

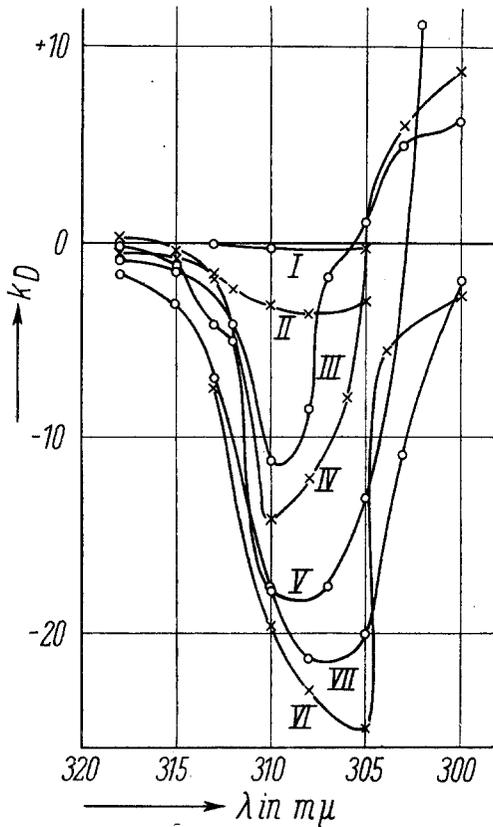


Fig. 10.

Bei den in Fig. 2—8 dargestellten Absorptionskurven der Gemische tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen des aufsteigenden Azetonastes auf, welcher bei den Gemischen II bis VII eine charakteristische stärkere Ausbuchtung im Bereich von $\lambda = 300\text{—}315\text{ m}\mu$ aufweist. Diese Ausbuchtung ist durch das Vorhandensein einer kleinen Bande verursacht, welche nach den Untersuchungen von SCHEIBE, MAY und FISCHER⁶ über die U.-V.-

Absorption der Gemische von Azeton und Chloroform in Hexan als Lösungsmittel der Molekülverbindung zwischen Azeton und Chloroform zuzuordnen ist. Beim Vergleich ihrer Differenzkurven, welche die Differenz der theoretischen durch additive Superposition erhaltenen Absorptionswerte von den tatsächlich für die betreffenden Gemische gemessenen in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellen, mit unseren auf dieselbe Art gebildeten Kurven, die in Fig. 10 wiedergegeben sind, zeigt sich in erster Linie, daß bei den reinen Gemischen weit stärkere Abweichungen auftreten als bei den Gemischen in Lösung. Weiters läßt sich feststellen, daß die Differenzkurven auch bei SCHEIBE negativen Verlauf haben. Bei den Differenzkurven von SCHEIBE, welche seinen mit 1, 2, 3 und 4 bezeichneten Gemischen entsprechen, tritt zwischen zwei Minima ein kleines Maximum bei $\lambda = 308 m\mu$ auf, welches diese Autoren der Molekülverbindung zuordnen. Bei ihren konzentrierteren Gemischen entsprechenden Kurven 5 und 6 verschwindet das erwähnte Maximum, und die Abweichung nach der negativen Seite nimmt größere Werte an. Bei den höchstkonzentrierten, weil unverdünnten Gemischen (reines Azeton ist bei Zimmertemperatur 13.6 molar, reines Chloroform 12.4 molar), wie sie in vorliegender Arbeit untersucht wurden, ist das erwähnte Maximum ebenfalls nicht vorhanden und die Differenzkurven laufen sämtliche wie bei den SCHEIBESCHEN Kurven 5 und 6 nur durch Minima, wie sie in Fig. 10 mit, den korrespondierenden Absorptionskurven entsprechenden, römischen Bezifferungen dargestellt sind. Wir sind der Meinung, daß diese Minima in ihrer Gesamtheit mit der Valenzbetätigung zwischen den beiden Komponenten zusammenhängen, wobei vielleicht die oben erwähnten, von SCHEIBE gefundenen kleinen Maxima auf den Differenzkurven noch fein struktureller mit dem Vorhandensein der Molekülverbindung verknüpft sind. Wir wollen also diese Minima unserer Differenzkurven in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische, wie sie in der unteren Hälfte der Fig. 9 dargestellt sind, diskutieren. Hier sind die k_D -Werte bei $\lambda = 308 m\mu$, wo sie, wie Fig. 10 zeigt, im Durchschnitt den größten Wert erreichen, in Abhängigkeit von der in Molprozenten ausgedrückten Zusammensetzung der Gemische dargestellt. Auffallenderweise liegt das Maximum der Abweichung nach der negativen Seite bei etwa 70 Molprozent Azeton, während nach den oben erwähnten Messungen der inneren Reibung die Zusammensetzung der Verbindung Azeton-Chloroform äquimolar ist, das Maximum der nega-

tiven Bande also bei 50 Molprozent zu erwarten gewesen wäre. Ein solches Verschieben eines Eigenschaftsmaximums ist bei manchen Eigenschaftskurven binärer Gemische nichts Neues; so liegt z. B. das Maximum für die innere Reibung eines Phenol-Anilinalgemisches bei 66—70 Molprozent Phenol oder eines *m*-Kresol-Anilinalgemisches bei 85 Molprozent *m*-Kresol, während durch das bezügliche Zustandsdiagramm je eine äquimolare Verbindung nachgewiesen ist¹⁰.

Im Falle der k_D -Kurve für die Verbindung ($A + C$) kann man sagen, daß eine Verschiebung der der Verbindung entsprechenden Ausbuchtung dadurch eintritt, daß ihr der aufsteigende Azetonast überlagert ist, der durch die jeweilige Erhöhung des Azetonmaximums und die damit verbundene Dehnung, bzw. Streckung der großen Azetonbande in diesem Wellenlängenbereich eine Verschiebung nach kleineren Wellenlängen erfährt, welche hier an und für sich eine gewisse Abweichung nach negativeren Werten bedingt (vgl. Fig. 2—8).

Außerdem ist zu bemerken, daß der Nachweis von Verbindungen mit so geringer Affinität, wie Azeton-Chloroform, mittels der ihnen entsprechenden, auch im konzentrierten System nur sehr schwach ausgeprägten Banden nahe an der Fehlergrenze der photographischen Methoden zur Absorptionsmessung liegt und ihm auch dadurch schon ein gewisser Grad von Ungenauigkeit zukommt.

Es ist jedoch zu hoffen, daß bei Verbindungen, die sich unter größerer Affinität der Komponenten bilden und ausgeprägtere eigene Banden aufweisen, die oben geschilderten Verhältnisse klarer zum Ausdruck kommen werden. Über Versuche in dieser Hinsicht, die im hiesigen Institut im Gange sind, soll in den folgenden Mitteilungen berichtet werden.

¹⁰ KREMANN und EERLICH, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 831, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 831.