

Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische

(5. Mitteilung)

Das System Azeton-Hexan

Von

MAX PESTEMER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1934)

Bei den bisher untersuchten binären Systemen, die in der 1.—4. Mitteilung¹ über den obigen Gegenstand behandelt wurden, lag stets eine absorbierende neben einer in dem betrachteten Spektralbereiche nicht absorbierenden Komponente vor und es wurde die Abhängigkeit der Extinktion des Bandenmaximums von der Zusammensetzung der Gemische gemessen. Die Extinktion wurde sinngemäß als eine Eigenschaft des Gemisches und nicht wie sonst als eine der absorbierenden Komponente allein betrachtet. Dementsprechend wurde auch in die LAMBERT-BEERSCHE Formel

$$\log \frac{J_0}{J_D} = \varepsilon \cdot c_{(a+b)} \cdot d \quad (1)$$

für die Konzentration der Ausdruck $c_{(a+b)}$, d. h. die Summe beider Komponenten in der Raumeinheit, ausgedrückt in Molen je Liter, eingesetzt. Für die graphische Darstellung der ε -Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische wird diese

¹ Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische:

1. Mitteilung: (Azeton-Chloroform), R. KREMANN, M. PESTEMER und P. BERNSTEIN, *Monatsh. Chem.* **61**, 1932, S. 351, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* **141**, 1932, S. 729.
2. Mitteilung: (Allylsenfö-Piperidin in Äthanol), R. KREMANN und R. RIEBL, *Z. physikal. Chem. A* **165**, 1933, S. 372.
3. Mitteilung: (Propionaldehyd-Äthanol), M. PESTEMER u. P. BERNSTEIN, *Monatsh. Chem.* **63**, 1933, S. 236, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* **142**, 1933, S. 446.
4. Mitteilung: (Azeton-Hexan, Azeton-Äthanol, Pinakolin-Äthanol), M. PESTEMER, teilw. exp. mit R. HELLING, *Z. Elektrochem.* **40**, 1934, S. 493.

zweckmäßig so ausgedrückt, daß sich die bei normalem Verhalten der beiden Komponenten zu erwartende Additivität, das BEERSCHE Gesetz, durch linearen Verlauf der Eigenschaftswerte zu erkennen gibt. Dies erreicht man bei binären Gemischen mit nur einer absorbierenden Komponente einfach dadurch, daß man die Zusammensetzung durch die Mole der absorbierenden Komponente im Liter des Gemisches (c_a) ausdrückt. Man ist dann unabhängig von dem Einflusse einer allfälligen Kontraktion, und das BEERSCHE Gesetz, das sich durch die Gleichung:

$$\varepsilon = k \cdot c_a \quad (2)$$

ausdrücken läßt, wird durch eine Gerade wiedergegeben.

Nehmen nun die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische größere Werte an, als der so ausgedrückten Additivität entspricht, so sprechen wir von positivem, werden die ε -Werte kleiner als additiv, von negativem Verlauf.

Es wurde nun festgestellt, daß bei den binären Systemen Azeton-Chloroform und Allylsenfö1-Piperidin, bei denen aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven, bzw. der Kurven der inneren Reibung die Bildung höher assoziierter Komplexe beim Zusammen-treten der beiden Komponenten in den Gemischen nachgewiesen ist, positiver Kurvenverlauf vorliegt². Gleichfalls positiver Kurvenverlauf wurde jedoch auch beim System Azeton-Hexan festgestellt, bei dem sicher das an sich stark zu Quadrupolen assoziierte Azeton durch die Verdünnung mit dem inerten Hexan in den Gemischen in weniger assoziierte Komplexe dissoziiert.

Daraus ergibt sich, daß die Ultraviolettabsorption, oder genauer gesagt, die Extinktion nicht einsinnig entgegengesetzt auf Assoziation und Dissoziation in den Gemischen anspricht, sondern daß einmal im assoziierten, einmal im dissoziierten Zustande relativ höhere Extinktionswerte auftreten. In der 4. Mitteilung wurde gezeigt, daß man dieses Verhalten durch die Annahme erklären kann, daß das Gleichgewicht zwischen einer „absorptionsbereiten“ und einer „gesättigten“ Form, von BURAWOY³ „Bisradikal“- und „Doppelbildungs“-Form genannt, im assoziierten

² Die graphische Darstellung im System Azeton-Chloroform wurde in der 1. Mitteilung anders, als oben beschrieben, durchgeführt. Eine Umrechnung zeigte, daß der positive Charakter des Kurvenverlaufes durch die verschiedenartige Darstellung nicht geändert wird.

³ A. BURAWOY, Z. physikal. Chem. A 166, 1933, S. 393.

Zustand verschieden ist von dem im normalen. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom Assoziationsgrade α läßt sich dann durch einen zusätzlichen Faktor zur BEERSCHEN Formel (2) in der Gleichung

$$\epsilon = k \cdot c_a \left(\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{K}} + \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{\bar{K}}} \right) \quad (3)$$

zum Ausdruck bringen, in der K die Gleichgewichtskonstante zwischen „Biradikal“- und „gesättigter Doppelbindungs“-Form im normalen, \bar{K} im assoziierten Zustande bedeutet. Grundsätzlich soll hier gesagt sein, daß der Umstand, daß man durch die Annahme dieser „elektronenisomeren“ Formen das Verhalten der Extinktion in binären Gemischen gut erklären und darstellen kann, nicht als Beweis für die tatsächliche Existenz solcher Formen angesehen werden darf, weil man die Verhältnisse z. B. unter der Annahme verschieden großer Wahrscheinlichkeiten für den Elektronenübergang im assoziierten und nichtassoziierten Zustand ebensogut schildern könnte. Wesentlich ist aber, daß der gleichsinnige Verlauf der ϵ -Werte einerseits bei der Assoziation zu Komplexen, andererseits bei der Dissoziation einer assoziierten Komponente auf verschiedenartige gegenseitige Beeinflussung der Komponenten zurückgeführt werden muß, und es wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, auf Grund eines umfangreicheren Beobachtungsmaterials Zusammenhänge mit der Konstitution zu suchen.

In den bisherigen Arbeiten wurde nun stets in vereinfachender Weise der Extinktionskoeffizient im Bandenmaximum als Maß für die Extinktion genommen, ohne eine grundsätzlich doch mögliche Änderung der Bandenbreite zu berücksichtigen. Bei den Systemen Allylsenfö-Piperidin und Propionaldehyd-Äthanol war dieses Vorgehen berechtigt, weil bei der starken Abweichung von der Additivität, die hier festgestellt wurde, eine Berücksichtigung der Bandenbreite nichts an dem Charakter des Kurvenverlaufes geändert hätte. Da nun aber beim System Azeton-Hexan der Verlauf des Extinktionskoeffizienten wohl eindeutig positiv ist, aber nicht sehr erheblich über der Fehlergrenze liegt, so war es wichtig, für diesen Fall den positiven Verlauf durch Ausmessen der gesamten Extinktion der Banden sicherzustellen. Zu diesem Zwecke wurde von einer Anzahl Gemischen dieses Systems der gesamte Bandenverlauf soweit als möglich ausgemessen. Die Kurven, bei denen sich der Extinktionskoeffizient wieder auf ein

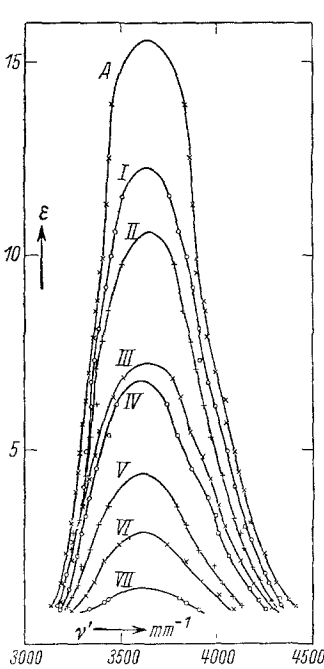


Fig. 1.

gestrichelte Gerade in der Figur stellt das additive Verhalten dar.

Gemisch $\left(\varepsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J_D}}{c(a+b) \cdot d}\right)$ bezieht, sind in Fig. 1 wiedergegeben. Es wurde nun das Integral der Werte des Extinktionskoeffizienten zwischen den Wellenzahlen $\nu' = 3200 \text{ mm}^{-1}$ und $\nu' = 4200 \text{ mm}^{-1}$ durch Messen des Flächeninhaltes bestimmt und dabei zwecks einfacher Vergleichbarkeit die Flächeneinheit für dieses $\int_{\nu' = 3200 \text{ mm}^{-1}}^{\nu' = 4200 \text{ mm}^{-1}} \varepsilon$ so gewählt, daß der Wert für unverdünntes Azeton numerisch gleich dem des Extinktionskoeffizienten im Maximum ε_{\max} wurde.

Die Werte für ε_{\max} und $\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 4200} \varepsilon$ sind in der 4. und 5. Spalte der Tabelle 1 eingetragen und in Fig. 2 mit \times bzw. \circ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische, die durch die Konzentration c_a der absorbierenden Komponente Azeton ausgedrückt wird, wiedergegeben;

Tabelle 1.

Bezeichnung	Mole Azeton im Ltr. Gemisch c_a	Mole (Aze- ton+Hexan) im Ltr. Gemisch $c(a+b)$	ε_{\max} \times	$\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 4200} \varepsilon$ \circ
A	13.69 (un- verdünnt)	13.69	15.6	15.6
I	9.48	11.77	12.3	12.3
II	7.77	11.03	10.48	10.61
III	4.94	9.85	7.25	7.58
IV	4.32	9.52	6.76	6.67
V	2.67	8.84	4.37	4.25
VI	1.70	8.42	2.88	2.85
VII	0.81	8.05	1.41	1.38

Aus diesen Gegenüberstellungen geht klar hervor, daß die Extinktion, ausgedrückt sowohl durch den Extinktionskoeffizienten im Maximum allein als auch durch die Gesamtextinktion über das Wellenzahlbereich der Bande, den gleichen positiven Verlauf nimmt, wodurch dieses Verhalten für das System Azeton-Hexan eindeutig sichergestellt erscheint.

Da kaum anzunehmen ist, daß sich die $>C=O$ -Bande in anderen Systemen anders verhält als hier, so erscheinen in Analogie auch die Ergebnisse der Arbeiten über die Systeme Azeton-Chloroform, Azeton-Äthanol und Pinakolin-Äthanol (1. und 4. Mitteilung¹) durch diesen Befund gefestigt.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. R. KREMANN für mannigfaltigste Anregung und liebevolles Entgegenkommen sowie Fr. Dr. P. BERNSTEIN für rege experimentelle Hilfeleistung herzlichst danken.

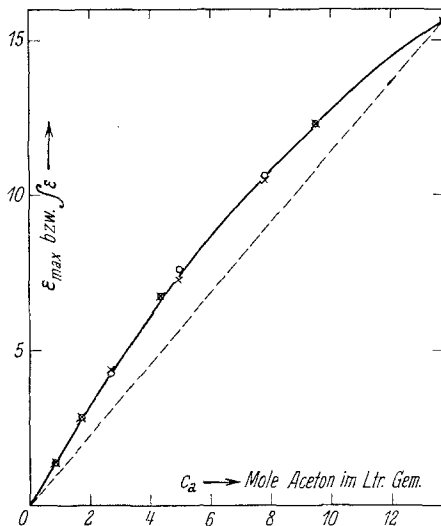


Fig. 2.