

Die Ultraviolettaborption binärer Flüssigkeitsgemische

(6. Mitteilung)

Das System Äthylrhodanid-Hexan

Von

MAX PESTEMER und GERHARD SCHMIDT

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

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingelangt am 28. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1934)

Im Anschluß an die 4. und 5. Mitteilung¹ dieser Reihe erschien es von Interesse, ein binäres System mit einer absorbierenden Komponente aufzunehmen, bei der die absorbierende Gruppe konstitutiv möglichst von den bisher untersuchten verschieden ist. Da experimentell der Extinktionskoeffizient nur bis zu einer bestimmten Höhe erfaßbar ist, kommen für unverdünnte Systeme nur Substanzen mit verhältnismäßig schwach absorbierenden Gruppen in Frage. Eine solche wurde von PESTEMER und LITSCHAUER² in den Rhodaniden gefunden, deren maximale Absorption ungefähr bei $\log \varepsilon = 1.6$ liegt und die mit unseren experimentellen Mitteln der Absorptionsmessung im unverdünnten Zustande vollkommen zugänglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Absorption des unverdünnten Äthylrhodanids sowie sieben seiner Gemische mit reinem Hexan gemessen. Das Äthylrhodanid wurde von Kahlbaum bezogen und durch zweimalige Destillation gereinigt, Hexan (aus Petroleum, Kahlbaum) wurde in der üblichen Weise optisch gereinigt. Die Zusammensetzung der Gemische ist in Tabelle 1 so angegeben, wie es die in diesen Mitteilungen entwickelte Art der Darstellung zweckdienlich erscheinen läßt, d. h. es ist c_a die Konzentration des Äthylrhodanids allein im Liter des betreffenden Gemisches, $c_{(a+b)}$

¹ 4. Mitteilung: M. PESTEMER, teilweise exp. mit R. HELLING, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 493; 5. Mitteilung: M. PESTEMER, Monatsh. Chem. 65, 1934, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 143, 1934, S. 353.

² M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Monatsh. Chem. 65, 1935, S. 239, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 143, 1935, S. 591.

die Konzentration beider Stoffe in der Volumeinheit, ausgedrückt in Molen je Liter.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Mole Rhodanid im Ltr. Gemisch c_a	Mole(Rhodanid+Hexan) im Ltr. Gemisch $c_{(a+b)}$	ϵ_{\max} ×	$\int_{\nu'=3800}^{\nu'=4350} \epsilon$ ○	ν'_{\max}
Ä.-Rh. (unverdünnt)	11·60	—	59·35	59·35	4090
I	10·23	11·02	58·00	55·91	4090
II	8·44	10·60	53·20	—	4100
III	4·64	9·28	32·00	30·80	4100
IV	3·56	8·93	25·70	24·47	4100
V	2·62	8·57	19·20	17·95	4100
VI	1·69	8·27	12·00	10·92	4100
VII	0·84	7·98	6·00	5·08	4110

Die Absorptionskoeffizienten ϵ werden auf die Mole Gemisch bezogen und errechnen sich nach der Formel

$$\log \frac{J_0}{J_D} = \epsilon \cdot c_{(a+b)} \cdot d.$$

In Fig. 1 sind für die verschiedenen Gemische und das reine Äthylrhodanid die Absorptionskurven, d. h. die Abhängigkeit der so errechneten ϵ -Werte von der Wellenzahl ν' wiedergegeben. Trägt man nun in Fig. 2 die Zusammensetzung der Gemische, ausgedrückt durch c_a , auf, so stellt die von dem dem unverdünnten Rhodanid zugehörigen Wert des maximalen Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} zum Wert Null des reinen Hexans verlaufende gestrichelte Gerade den additiven Verlauf von ϵ_{\max} im Sinne des BEER^{SCHEN} Gesetzes dar. Trägt man nun die experimentell gefundenen ϵ_{\max} -Werte für die Gemische in die Fig. 2 mit \times ein, so ergibt sich, ebenso wie beim System Azeton-Hexan, positiver Verlauf des Extinktionskoeffizienten der Gemische im Vergleich zur additiven Geraden. Außerdem wurde in gleicher Weise wie in der 5. Mitteilung¹ auch hier dieses Ergebnis noch dadurch sichergestellt, daß an Stelle des maximalen

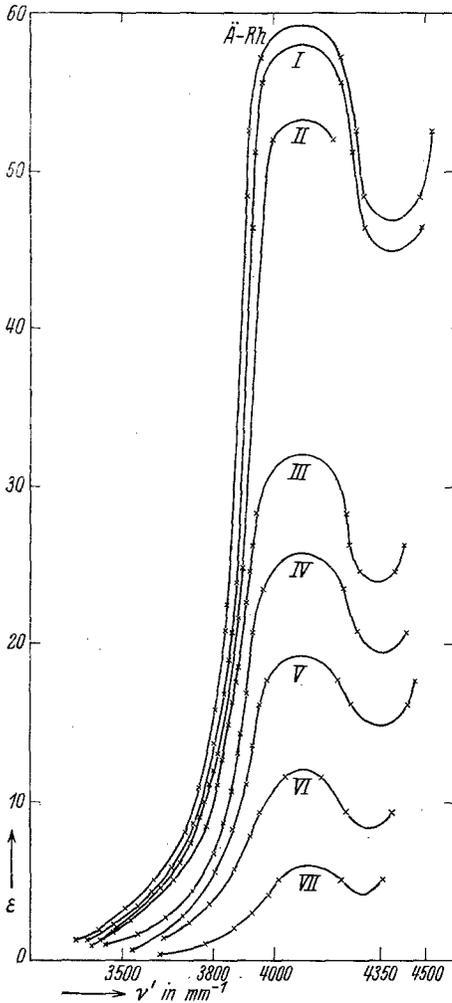


Fig. 1.

Extinktionskoeffizienten allein auch das Integral der gesamten Absorptionsbande als Maß für die Extinktion herangezogen wurde. Da auch bei diesem System, wie man aus den in der letzten Spalte der Tabelle 1 eingetragenen Wellenzahlwerten der Maxima sieht, die Lage der Absorptionsbande in den verschiedenen Gemischen keine nennenswert große Verschiebung erfährt, konnte der

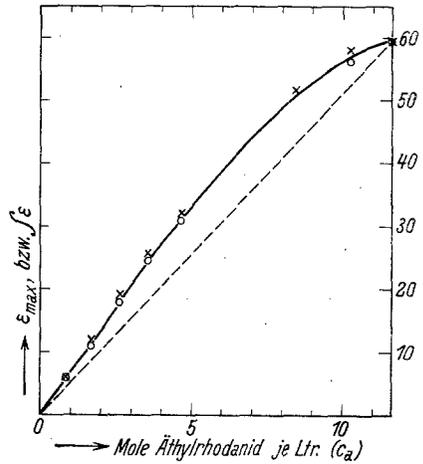


Fig. 2.

Flächeninhalt der Banden aller Gemische durch Planimetrieren zwischen den Wellenzahlwerten $\nu' = 3800$ bis 4350 mm^{-1} ausreichend und richtig erfaßt werden.

Trägt man diese in Tabelle 1 in der 5. Spalte angegebenen Werte für $\int_{\nu'=3800}^{\nu'=4350} \epsilon$ in Anhängigkeit von c_a in Fig. 2 mit o auf, so sieht man, daß sie innerhalb der Fehlergrenze mit den ϵ_{max} -Werten zusammenfallen, wodurch der positive Verlauf in dem durch die ausgezogene Kurve ersichtlichen Grade sichergestellt erscheint.