

# Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische

(7. Mitteilung)

## Das System Anilin-*m*-Kresol in Äthanol

Von

PAULA BERNSTEIN

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)

Das binäre System Anilin-*m*-Kresol läßt sich infolge der hohen Extinktion der beiden Komponenten im unverdünnten Zustande nicht messen. Deswegen wurde hier in gleicher Weise wie beim System Allylsenföl-Piperidin<sup>1</sup> die gute Löslichkeit in Äthanol dazu benützt, um die binären Gemische bei konstanter Verdünnung in diesem Lösungsmittel aufzunehmen.

Die Substanzen wurden bis zur optischen Konstanz gereinigt. *m*-Kresol (Kahlbaum) mußte hiezu zweimal im Vakuum destilliert werden. Anilin (Kahlbaum, für analytische Zwecke) wurde einer Zinkstaubdestillation in Stickstoffatmosphäre unterzogen und zweimal vakuumdestilliert. Das Äthanol wurde, um Wasseraufnahme zu vermeiden, nicht absolutiert, jedoch 24 Stunden mit Jod versetzt, am Rückflußkühler gekocht und zweimal mit Zinkstaub rektifiziert. Die Meßmethodik war die gleiche, wie sie in der 8. Mitteilung<sup>2</sup> dieser Reihe angewandt wurde.

Die Zusammensetzungen der pseudobinären Systeme wurden, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, so gewählt, daß das gegenseitige Mengenverhältnis der beiden Komponenten einerseits dem in der ersten Spalte angegebenen Molprozentverhältnis entsprach, andererseits die Summe der Mole beider Komponenten nach Auffüllung mit Äthanol im Maßkolben auf 25 cm<sup>3</sup> stets eine 0·0100 mo-

<sup>1</sup> 2. Mitteilung dieser Reihe: R. KREMANN und R. RIEBL, Z. physikal. Chem. (A) 165, 1933, S. 372.

<sup>2</sup> 8. Mitteilung dieser Reihe: M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Monatsh. Chem. 65, 1935, S. 252, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1935, S. 604.

Tabelle 1.

mol % Anilin- <i>m</i> -Kresol	M o l e		$\log \epsilon_{\max}$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$
	Anilin	<i>m</i> -Kresol		
100-0	0·000250	—	3·16	3500
90-10	0·000225	0·000025	3·14	3520
80-20	0·000200	0·000050	3·14	3540
70-30	0·000175	0·000075	3·13	3560
60-40	0·000150	0·000100	3·13	3580
50-50	0·000125	0·000125	3·13	3600
40-60	0·000100	0·000150	3·13	3610
30-70	0·000075	0·000175	3·13	3620
20-80	0·000050	0·000200	3·12	3630
10-90	0·000025	0·000225	3·12	3640
0-100	—	0·000250	3·13	3640

lare Lösung ergab. In Fig. 1 sind die Absorptionskurven der beiden reinen Stoffe, ebenfalls 0·0100 molar in Äthanol gelöst, wiedergege-

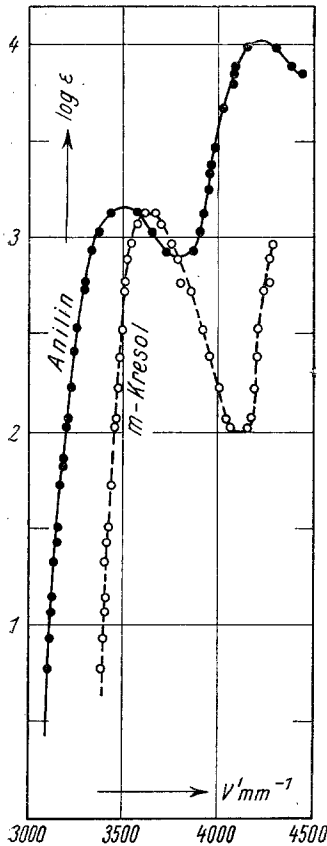


Fig. 1.

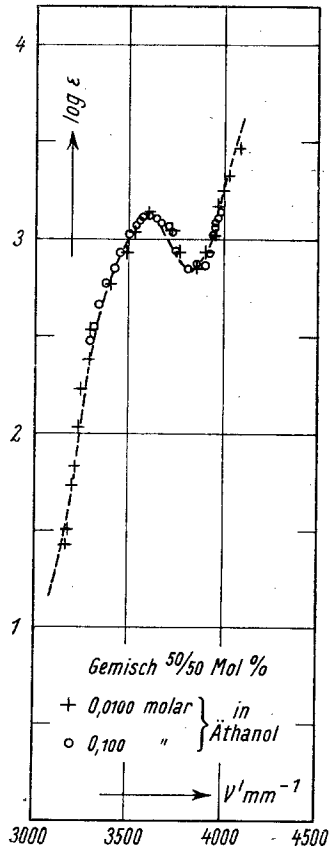


Fig. 2.

ben. Fig. 2 zeigt beispielsweise die Absorption des 50/50 molprozentigen Gemisches. Die gestrichelte Kurve ist additiv aus den Kurven der beiden Komponenten zusammengesetzt. Wie man sieht, fallen die experimentell bestimmten Punkte innerhalb der Fehlergrenze vollständig in die additive Kurve. Dasselbe Verhalten zeigen alle anderen untersuchten Gemische, wie aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen  $\log \varepsilon$ - und  $\nu$ -Werten für das erste Maximum sich ableiten läßt. Die Werte ändern sich innerhalb der Fehlergrenze stetig zwischen den nur wenig verschiedenen Werten der beiden Komponenten. Da bei geringerer Verdünnung das Hervortreten einer Abweichung eher zu erwarten wäre, wurde das 50/50 molprozentige Gemisch auch in 0.100 molarer Lösung in Äthanol aufgenommen. Die Werte sind mit  $\circ$  in Fig. 2 eingetragen und fallen ebenso wie die der 0.0100 molaren Lösung mit den additiven zusammen (Werte für das Maximum:  $\log \varepsilon = 3.13$ ;  $\nu' = 3600 \text{ mm}^{-1}$ ).

Es wurde also festgestellt, daß in den untersuchten Gemischen additives Verhalten des Extinktionskoeffizienten, also Gültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes, vorliegt. Wenn demnach bei diesem System Abweichungen vom BEERSCHEN Gesetz überhaupt auftreten sollten, so kommen diese jedenfalls bei Lösungen in Äthanol in geringerer Konzentration als 0.1 molar nicht mehr zum Ausdruck. Dies ist auffällig, weil aus dem Zustandsdiagramm<sup>3</sup> und aus der Kurve der inneren Reibung<sup>4</sup> dieses Systems hervorgeht, daß eine äquimolare Verbindung der beiden Komponenten besteht. Diese dürfte bei der vorliegenden Verdünnung so weitgehend zerfallen sein, bzw. in so geringer Konzentration vorliegen, daß sie sich auf die Extinktion nicht mehr auswirkt. Es besteht hier eine deutliche Verschiedenheit gegenüber dem System Allylsenfö1-Piperidin<sup>1</sup>, das in 0.1 molarer Lösung in Äthanol einen sehr stark ausgeprägten positiven Verlauf des Extinktionskoeffizienten mit einem Maximum bei 50/50 Molprozent aufweist. Diese verschieden starke gegenseitige Beeinflussung der Komponenten in den beiden Systemen kommt auch im Charakter der Viskositätskurven zur Geltung. Die innere Reibung des Systems Allylsenfö1-Piperidin<sup>5</sup> weist positiven Verlauf mit einem scharf ausgeprägten Maximum bei 50/50 Mol-

<sup>3</sup> R. KREMANN, Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 91, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 114, 1905, S. 1208.

<sup>4</sup> R. KREMANN und R. EHRLICH, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 831, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 782; vgl. TSAKALOTOS, Bull. soc. chim. (4) 3, 1908, S. 234 u. 242.

<sup>5</sup> N. KURNAKOW und S. ŽEMCUZNY, Z. physikal. Chem. 83, 1913, S. 489.

prozent auf, das bei 25° den 325fachen, bei 50° den 79·3fachen Wert im Vergleich zu dem additiv berechneten hat. Das System Anilin-*m*-Kresol<sup>4</sup> zeigt im Verlauf seiner inneren Reibung auch ein Maximum, und zwar nicht bei der Zusammensetzung der Verbindung, sondern bei etwa 10 Molprozent Anilin. Auch erreicht das Maximum bei 34·1° nur das 1·09fache des additiven Wertes. Beide Umstände deuten auf weitergehende Dissoziation der Verbindung schon im unverdünnten binären System<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup> Vgl. R. KREMANN und V. BOYANOVICS, *Monatsh. Chem.* 37, 1916, S. 59, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 124, 1915, S. 607. In dieser Arbeit wurde auch steigende Dissoziation bei Verdünnen dieses binären Systems mit Benzol festgestellt.