

Die Ultraviolettaborption binärer Flüssigkeitsgemische

(8. Mitteilung)

Das System Azeton-Benzol

Von

MAX PESTEMER und BRUNO LITSCHAUER

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

(Mit 5 Textfiguren)

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

In dieser Arbeit wurde im Anschluß an die Messung der Ultraviolettaborption am binären System Azeton-Hexan¹ das System Azeton-Benzol untersucht. In Analogie zu dem erstgenannten System wird zuerst die Änderung der Absorption des Azetons bei verschiedener Zusammensetzung der Gemische besprochen. Als zweites wird die Änderung der Benzolabsorption behandelt.

a) Die Absorption des Azetons im Wellenzahlbereiche von 3200—3600 mm^{-1} .

Es wurde die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten² ϵ von der Wellenzahl ν' (in mm^{-1}) von unverdünntem Benzol, unverdünntem Azeton und von sieben Gemischen dieser beiden Substanzen gemessen. Die molaren Konzentrationen dieser Flüssigkeitsgemische sind in den ersten Spalten der Tabellen 1 und 3 angegeben. Fig. 1 zeigt die Absorptionskurven in dem Absorptionsbereich des Azetons, das bei $\nu' = 3200 mm^{-1}$ beginnt, während die Absorption des reinen Benzols erst bei $\nu' = 3600 mm^{-1}$ merkliche

¹ 4. Mitteilung: M. PESTEMER, 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 $\epsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J_D}}{c_{(a+b)} d}$, J_0 Intensität des eintretenden, J_D des austretenden Lichtes, $c_{(a+b)}$ Konzentration als Summe der Mole beider Komponenten im Liter des Gemisches, d Schichtdicke in Zentimetern.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Mole Azeton im Liter Gemisch c_a	Mole Azeton + Benzol im Liter Gemisch $c(a+b)$	Assoziationsgrad α	$\int_{\nu'=3200}^{\nu'=3600} \epsilon$	$\int \epsilon_{ber.}$
Benzol unverdünnt	0.00	11.198	0.00	0.00	0.00
Gemisch 1	2.3286	11.5896	0.309	4.22	4.76
„ 2	3.5394	11.8996	0.405	6.37	6.61
„ 3	4.7982	12.0317	0.487	8.15	—
„ 4	6.1356	12.2672	0.553	9.94	9.46
„ 5	7.5028	12.5124	0.618	11.69	10.87
„ 6	8.9056	12.7471	0.665	13.46	12.06
„ 7	10.4140	13.0134	0.706	14.42	13.32
Azeton unverdünnt	13.557	13.557	0.75	16.1	—

Werte annimmt, um dann, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, zu wesentlich höheren Werten als denen der Azetonabsorption anzusteigen. Wie man sieht, verschmilzt bei den Gemischen der steil ansteigende

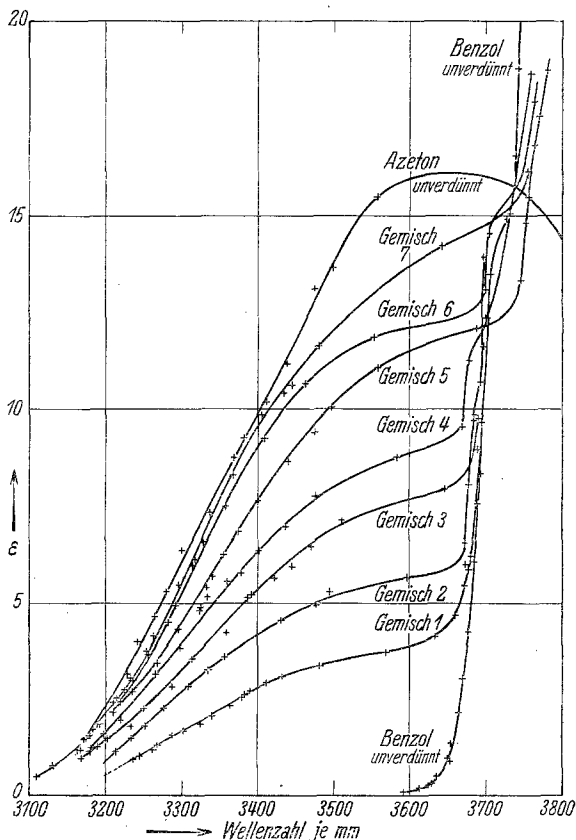


Fig. 1.

Benzolast mit der Azetonbande, wodurch sich eine Verschleifung des Azetonmaximums ergibt. Eine exakte Bestimmung desselben ist dadurch unmöglich, und wir müssen, wenn wir die Abhängigkeit

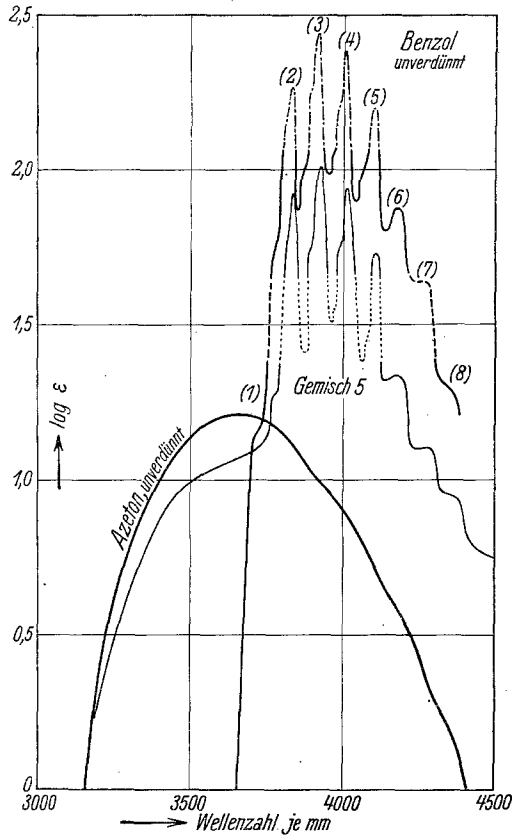


Fig. 2.

der Absorption des Azetons von der Molarität, bezogen auf Azeton allein (c_a), darstellen wollen, wieder zur selben Art der Wiedergabe greifen wie in der 5. Mitteilung¹, indem wir nämlich die Extinktion durch das Integral aller Extinktionskoeffizienten der Bande, also durch deren Flächeninhalt, wiedergeben. Zur Gänze ist auch dies hier nicht möglich, da ja bei Wellenzahlen über 3600 mm^{-1} die Benzolabsorption hervortritt und bedeutend überwiegt. Jedoch ist es bei dem symmetrischen Aufbau der Azetonbande sicher zulässig, den Flächeninhalt der Bande zwischen 3200 und 3600 mm^{-1} der Gesamttextinktion des Azetons proportional zu setzen. Dieser Bereich ist zu wählen, weil hier die Absorption des Benzols sicher

eine kleinere Extinktion besitzt als 1% der Gesamtextinktion, also vernachlässigt werden kann. Ein Vergleich dieses $\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 3600} \epsilon$ mit dem Gesamtflächeninhalt $\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 4200} \epsilon$ bei den Gemischen von Azeton mit Hexan ergab eine auf etwa 5% genaue Übereinstimmung. Die Fehler sind also der gleichen Größenordnung wie die der photographischen Extinktionsmessung überhaupt. Der Maßstab für den Flächeninhalt wurde aus Vergleichsgründen jeweils wieder so gewählt, daß der Wert dieses Integrals für reines Azeton³ zahlenmäßig gleich dem des Extinktionskoeffizienten im Azetonmaximum wurde. Die Werte für $\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 3600} \epsilon$ sind für das System Azeton-Benzol in der fünften Spalte der Tabelle 1 eingetragen und in Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration der einen Komponente Azeton (c_a) als \odot wiedergegeben. Ganz gleich wie bei Azeton-Hexan beobachten wir auch hier positiven Kurvenverlauf im Vergleich zu der das additive Verhalten wiedergebenden gestrichelten Geraden. In derselben Weise, wie es in der 4. Mitteilung⁴ gezeigt wurde, läßt sich auch hier der experimentell gefundene Kurvenverlauf mit einiger Näherung durch die Formel:

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

wiedergeben, in der α den Assoziationsgrad aus der Orientierungspolarisation, \bar{K} und K Gleichgewichtskonstanten zwischen „absorptionsbereiter“ und „gesättigter“ Form der Moleküle im assoziierten und nichtassoziierten Zustand bedeuten. Auch die Abweichung

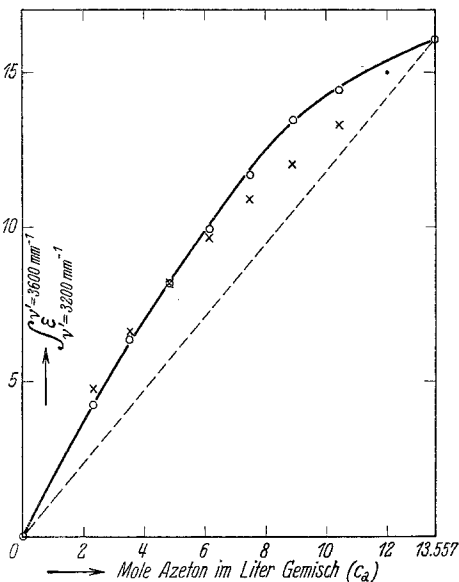


Fig. 3.

³ Als Wert für ϵ_{\max} des Azetonmaximums wurde nach genauer Messung der Schichtdicken (siehe Anhang „Experimentelles“) 16·1 statt wie in den früheren Mitteilungen 15·8 gefunden. Es sind in dieser Arbeit auch die Molaritäten etwas verschieden, weil hier bei 25° statt wie früher bei 20° gearbeitet wurde.

⁴ Vgl. 4. Mitteilung, I. c. S. 496.

der so berechneten Werte, die in Tabelle 1 in der sechsten Spalte und in Fig. 3 mit \times eingetragen sind, von den experimentell bestimmten sind im gleichen Sinne wie bei dem erst untersuchten System, nämlich bei geringerer Azetonkonzentration höher, bei größerer niedriger als die experimentellen Werte. Auf den mutmaßlichen Grund dieser unvollkommenen Übereinstimmung kommen wir später noch zurück.

b) Die Absorption des Benzols im Wellenzahlbereich von 3600—4500 mm^{-1} .

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Systemen ist es bei diesem infolge der in das Meßbereich fallenden Absorption des Benzols möglich, auch die Änderung der Extinktion der zweiten Komponente, die bisher gewissermaßen nur die Rolle eines Verdünnungsmittels spielte, zu studieren. Infolge der hohen Extinktion des Benzols ist es mit den derzeitigen Hilfsmitteln schwer, die hohen Maxima zu erfassen. Es gelang uns trotzdem beim unverdünnten Benzol fast vollständig, die einzelnen Teilmaxima mit Hilfe eines von FROMHERZ und MENSCHIK⁵ angegebenen Kunstgriffes zu messen. Dieser besteht darin, daß mit einer Mikroküvette äußerst kleiner, nicht definierter Schichtdicke die Maxima gemessen und auf die mit genau bestimmter Schichtdicke gemessenen Äste „aufgesetzt“ wurden. Durch das genaue Aufeinanderpassen der Minima zwischen dem zweiten bis fünften Benzolteilmaximum konnte diese Operation mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Die durch dieses „Aufsetzen“ erhaltenen Teile der Absorptionskurve sind in Fig. 2 strichpunktiert wiedergegeben. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich daraus, daß uns nur eine beschränkte Anzahl von Mikroküvetten zur Verfügung stand und daß wir, um die Fehlergrenze nicht zu erhöhen, keine größeren Sektorenwinkel als zweimal 45° anwandten. Dadurch entstanden gewisse Lücken im Extinktionsbereich, in denen wir nicht messen konnten. In Fig. 2 sind die Kurven dort strichliert in ihrem mutmaßlichen Verlauf eingetragen. Jene Maxima von binären Gemischen, die in diesen Bereich fielen, entzogen sich natürlich der Messung. Die Gegenüberstellung der gemessenen Werte der Teilmaxima 1—8 des unverdünnten Benzols sowie der Gemische gegen die Messungen von WOLF und HEROLD⁶ an Benzol in Hexan

⁵ H. FROMHERZ und W. MENSCHIK, Z. physikal. Chem. (B) 3, 1929, S. 15.

⁶ K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Chem. (B) 13, 1931, S. 212; vgl. auch die Zusammenstellung bei A. HILLMER und E. PAERSCH, Z. physikal. Chem. (A) 161, 1932, S. 48.

Tabelle 2.

Bezeichnung	B e n z o l t e i l m a x i m u m									
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)		
Benzol in Hexan	✓ 3731	3831	3922	4020	4110	4179	4271	4330	WOLF und HEROLD	
	log ε	1·01	2·16	2·34	2·24	2·01	1·72	1·46		1·34
Benzol unverd. .	✓ 3725	3830	3915	4011	4107	4180	—	4340	E i g e n e M e s s u n g e n	
	log ε	1·17	2·27	2·44	2·39	2·20	1·87	—		1·31
Gemisch 1. . .	✓ 3730	—	—	—	—	4180	—	4345		
	log ε	1·14	—	—	—	1·77	—	1·16		
Gemisch 2. . .	✓ 3825	—	—	—	4110	—	—	4340		
	log ε	1·22	—	—	1·95	—	—	1·21		
Gemisch 3. . .	✓ 3730	3830	—	—	4110	—	4275	4343		
	log ε	1·18	2·05	—	—	1·88	—	1·28		1·13
Gemisch 4. . .	✓ ?	—	—	—	4105	—	4275	4350		
	log ε	?	—	—	1·82	—	1·27	1·03		
Gemisch 5. . .	✓ ?	3835	3930	4017	4110	4180	4270	4350		
	log ε	?	1·92	2·01	1·94	1·73	1·34	1·10	0·95	
Gemisch 6. . .	✓ ?	3837	3928	4018	4110	4185	4270	?		
	log ε	?	1·82	1·94	1·84	1·64	1·30	1·09	?	
Gemisch 7. . .	✓ ?	3838	3930	4018	—	4180	4270	?		
	log ε	?	1·74	1·84	1·78	—	1·21	0·95	?	
Werte des unverdünnten Azetons	✓ 3725	3830	3915	4011	4107	4180	4273	4330		
	log ε	1·200	1·126	1·000	0·885	0·707	0·575	0·342	0·220	

(1. Horizontalreihe der Tabelle 2) zeigt, daß die Wellenzahlen aller Teilmaxima innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, die Werte der Extinktionskoeffizienten jedoch deutlich verschieden sind. Um die Abhängigkeit der Extinktion von der Zusammensetzung der Gemische auf ihren Verlauf zu untersuchen, wurde in Fig. 4 der Extinktionskoeffizient des Teilmaximums (5), der sich bei den meisten Gemischen mit guter Genauigkeit messen ließ, in Abhängigkeit von der Konzentration des Benzols (in Molen je Liter Gemisch = c_b) mit ○ aufgetragen. Die entsprechenden Werte sind in der sechsten Spalte der Tabelle 3 wiedergegeben. Die gestrichelte Linie und die mit Kreuz gekennzeichneten Punkte in Fig. 4 geben den additiven Verlauf wieder. Um die additiven Werte zu ermitteln, muß man berücksichtigen, daß in diesem Bereich zum Teil noch die Absorption des Azetons eine Rolle spielt. Die Extinktionswerte des unverdünnten Azetons bei den Wellenzahlen

der Benzolteilmaxima sind in der letzten waagrechten Reihe der Tabelle 2 eingetragen. Die Extinktion des Azetons in den Gemischen errechnet sich aus diesen Werten proportional zu $\int_{\nu'=3200}^{\nu'=3600} \epsilon$

des betreffenden Gemisches. Diese Werte für die Azetonabsorption, die übrigens meistens nur die Bedeutung einer Korrekturgröße

haben, sind zu den additiven Werten der Benzolabsorption in den Gemischen, die sich aus den Werten des unverdünnten Benzols proportional zu c_b errechnen, hinzuzufügen. Wie man aus Fig. 4 ersieht, ergibt sich ein schwach negativer, jedoch sicher außerhalb der Fehlergrenze liegender Kurvenverlauf der Extinktion des Benzolteilmaximums (5). Bei Durchführung derselben Gegenüberstellung von additiv berechneten gegen die experimentell bestimmten Werte bei allen anderen gemessenen Benzolteilmaximis der Gemische, wie sie in Tabelle 3 wiedergegeben ist, zeigt sich, daß alle diese experimentellen Werte kleiner — u. zw. fast immer

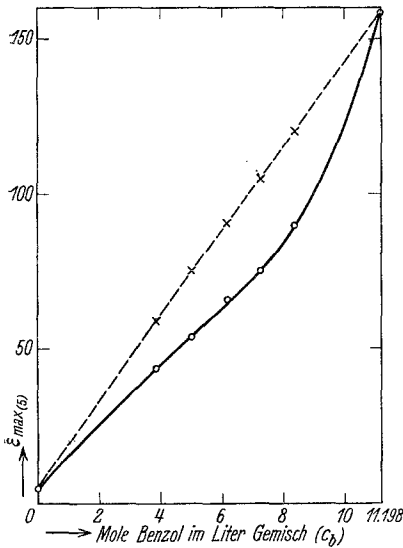


Fig. 4.

Tabelle 3.

Extinktion (ϵ_{\max}) der Maxima der Benzolteilbande:

Bezeichnung	Mole Benzol im Liter Gemisch c_b	(2)		(3)		(4)		(5)		(6)	
		exp.	add. ber.	exp.	add. ber.	exp.	add. ber.	exp.	add. ber.	exp.	add. ber.
Benzol unverdünnt.	11.198	186.2	186.2	275.5	275.5	245.5	245.5	158.4	158.4	74.1	74.1
Gemisch 1 . .	9.2610	—	—	—	—	—	—	—	—	58.8	71.3
Gemisch 2 . .	8.3602	—	—	—	—	—	—	89.1	120.2	—	—
Gemisch 3 . .	7.2335	112.2	127.0	—	—	—	—	75.8	104.8	—	—
Gemisch 4 . .	6.1316	—	—	—	—	—	—	66.1	90.6	—	—
Gemisch 5 . .	5.0096	83.2	93.8	102.3	131.5	87.2	116.3	53.7	75.1	21.9	37.1
Gemisch 6 . .	3.8415	66.1	75.6	87.0	103.7	69.2	91.4	43.6	59.1	19.96	28.8
Gemisch 7 . .	2.5994	55.0	55.6	69.2	73.5	60.3	64.4	—	—	16.2	20.7
Azeton unverdünnt.	0.0000	13.36	—	10.00	—	7.76	—	5.09	—	3.76	—

außerhalb der Fehlergrenze — sind als die additiven, so daß der negative Verlauf für das ganze Benzolband von $\nu' = 3600$ bis 4500 mm^{-1} sichergestellt erscheint.

Diese Feststellung ist für die Erklärung der Abweichungen vom BEERSCHEN Gesetz in binären Gemischen von Bedeutung. Bisher wurde positiver oder negativer Kurvenverlauf nur in bezug auf Komponenten, die ein Dipolmoment haben, festgestellt und aus diesem Gesichtspunkte wurde auch versucht, die Änderung der Extinktion mit der Zusammensetzung der Gemische aus der Änderung der einfachen Dipolassoziation zu erklären. Schon die unvollkommene Übereinstimmung der mittels der entsprechenden Formel⁴ berechneten Kurven mit den experimentell bestimmten bei den Systemen von Azeton mit Hexan und Benzol weisen darauf hin, daß diese Erklärung nicht vollkommen ausreichend ist. Nun liegen aber die beobachteten Abweichungen den möglichen Fehlern der Messungen zu nahe, so daß eine eindeutige Aussage durch sie noch nicht ermöglicht war. Die Tatsache jedoch, daß, wie gezeigt wurde, das praktisch sicher dipolmomentfreie Benzol ebenfalls von der Additivität abweichenden Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, ist sicher ein Beweis dafür, daß die Dipolassoziation allein nicht die Ursache für positiven oder negativen Kurvenverlauf der Extinktion in binären Gemischen ist. Messungen an Systemen mit Komponenten, die beide dipolfrei sind und deren Verhalten man in bezug auf die Dipolassoziation als ein „normales“ bezeichnen dürfen wird, werden darüber Aufschluß geben, ob es sich hier um eine induktive Wirkung der zweiten polaren Komponente (des Azetons) handelt oder ob die sogenannten VAN DER WAALSCHEN (Quadrupol-) Kräfte allein schon imstande sind, diese Abweichung hervorzurufen.

Experimentelles.

Die Aufnahmen wurden mit einem Quarzspektrographen nach der Sektorenmethode bei gleichzeitiger Belichtung der Meß- und Vergleichsspektren durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine kondensierte Funkstrecke zwischen Nickelstahlelektroden. Als Küvetten wurden für größere Schichtdicken solche aus dem SCHEIBESCHEN Küvettensatz⁷, für kleinere, unter 0.2 mm Schichtdicke sogenannte Mikroküvetten⁸, beide von der Firma Zeiß, Jena,

⁷ G. SCHEIBE, F. MAY und H. FISCHER, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1331.

⁸ Über die Verwendung von Mikroküvetten bei Absorptionsmessungen siehe: H. LEY und F. VOLBERT, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 2129, sowie H. FROMHERZ und W. MENSCHIK, l. c. S. 8.

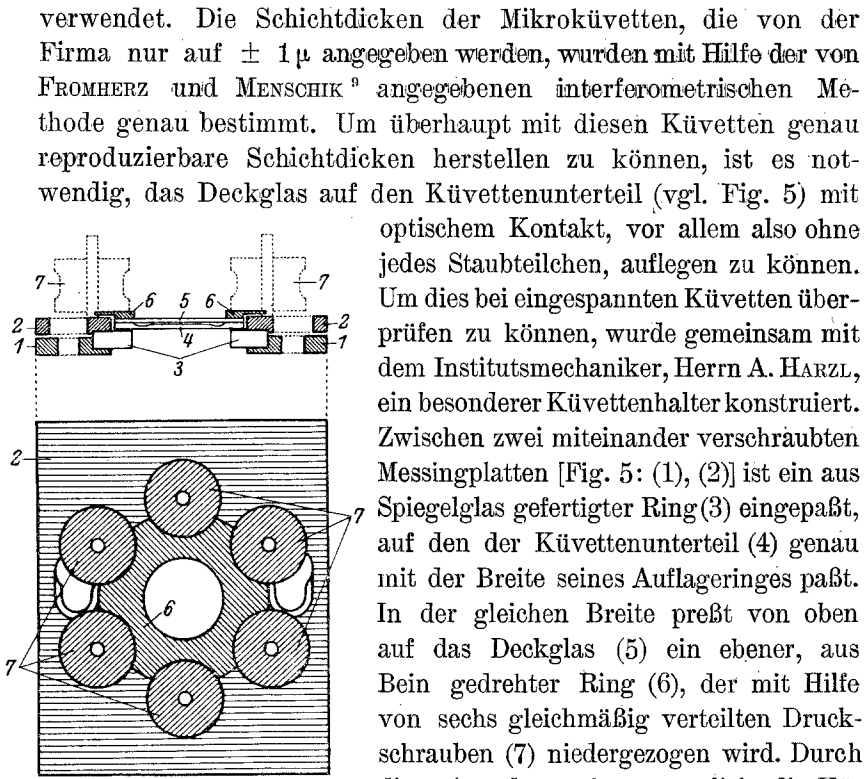


Fig. 5.

zu regeln, daß nirgends zwischen dem Deckglas und dem Auflagering des Küvettenunterteils Interferenzstreifen auftreten. Der optische Kontakt zwischen dem Glasring (3) und dem Küvettenunterteil (4) wird durch einen zwischengelegten Zellophanring vermittelt. Wenn zwischen Küvettenunterteil (4) und Deckglas (5) trotz Reinigung in Chromschwefelsäure, destilliertem Wasser und rektifiziertem Alkohol und nachherigem Abblasen mit filtrierter Luft sich noch ein Staubteilchen befindet, so erkennt man dieses sofort an einem Hof von Interferenzringen, der sich beim Zusammenpressen um dieses bildet. Unter Beobachtung obiger Vorsichtsmaßregeln gelang es, die Schichtdicken der Mikroküvetten auf $\pm 0.2 \mu$ genau reproduzierbar herzustellen, so daß bei einer Schichtdicke von 10μ , der kleinsten, mit der wir arbeiteten, der Fehler $\pm 2 \mu$ beträgt, also von der gleichen Größe wie die Fehler der

⁹ H. FROMHERZ und W. MENSCHIK, Z. physikal. Chem. (B) 2, 1929, S. 399.

Meßmethode ist. Die Verwendung kleinerer Schichtdicken -- es werden noch 2μ und 1μ von Zeiß geliefert -- verbietet sich demnach wegen unzureichender Reproduzierbarkeit, es sei denn, daß man jeweils nachträglich die Schichtdicken indirekt durch die Übereinstimmung mit dem mit der nächst größeren Küvette gemessenen Kurvenstück bestimmen kann. Dies ist jedoch immer wesentlich ungenauer durchführbar als eine direkte Schichtdickenbestimmung.