

Über die Ultraviolettabsorption und Orientierungspolarisation der binären Systeme: Aceton-Benzol und Nitromethan- Tetrachlorkohlenstoff

(11. Mitteilung über die U.-V.-Absorption binärer Flüssigkeits-
gemische)

Von

M. PESTEMER und O. FRUHWIRTH

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

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 3. 1937)

Die Orientierungspolarisationskurven der beiden Systeme weisen auf starke Quadrupolassoziation der polaren Komponenten hin, die bei steigender Verdünnung stetig abnimmt. Infolge dieser Assoziationsverhältnisse weisen beide Systeme deutliche Abweichungen vom BEERSchen Gesetz auf.

In der 4., 5., 6. und 8. Mitteilung¹ über die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische wurden Systeme mit einer polaren, meist assoziierten und einer nicht polaren Komponente untersucht und in allen Fällen Abweichungen von der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes gefunden. In der 4. und 5. Mitteilung¹ hat der eine von uns am System Aceton-Hexan aufgezeigt, daß man in grober Annäherung den Verlauf des maximalen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische berechnen kann unter Kenntnis des Assoziationsgrades der polaren absorbierenden Komponente. Der Assoziationsgrad wurde damals aus den Orientierungspolarisationsmessungen von K. L. WOLF² entnommen und ist ausschließlich unter Annahme von Dipolassoziation abgeleitet, und zwar unter der speziellen Grenzannahme, daß ausschließlich Assoziation zu Quadrupol-Zweier-Komplexen erfolgt. Analoge Extinktionsmessun-

¹ 4. Mitt.: M. PESTEMER, teilweise exp. mit R. HELLING, Z. Elektrochem. **40** (1934) 493. — 5. Mitt.: M. PESTEMER, Mh. Chem. **65** (1934) 1, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1934) 353. — 6. Mitt.: M. PESTEMER und G. SCHMIDT, Mh. Chem. **65** (1935) 245 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 597. — 8. Mitt.: M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Mh. Chem. **65** (1935) 252, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 604.

² K. L. WOLF, Z. physik. Chem. B **2** (1929) 39.

gen wurden dann auch am System Aceton-Benzol in der 8. Mitteilung¹ durchgeführt und wiederum konnte der Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische in erster Näherung berechnet werden, jedoch mit Abweichungen die gerade an der Fehlergrenze der Meßmethode lagen. Zu deren Aufklärung war es für uns von Interesse, die Orientierungspolarisations-Messungen mit möglichst großer Genauigkeit zu wiederholen. Aus den im experimentellen Teil wiedergegebenen Werten für die Orientierungspolarisation des Acetons in den verschiedenen Gemischen, die in Fig. 1 in Abhängigkeit von der

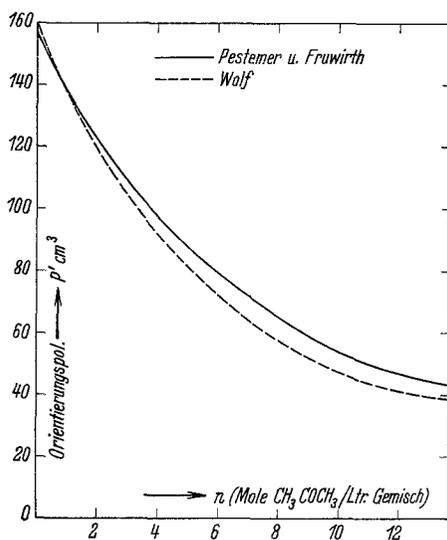


Fig. 1.

Konzentration dargestellt ist, wurde der Assoziationsgrad α als das Verhältnis der Zahl der zu assoziierten Komplexen zusammen tretenden Moleküle zur Zahl der Moleküle vor der Assoziation nach der Formel

$$\alpha = \frac{P'_0 - P'_n}{P'_0} = 1 - \frac{P'_n}{P'_0} \quad (1)$$

berechnet, in der P'_n die Orientierungspolarisation von Aceton in einem Gemisch mit n Molen Aceton im Liter, P'_0 den für unendliche Verdünnung, also 0 Mole Aceton/Litr. extrapolierten Wert derselben bedeuten. In Tabelle 1 sind zur jeweiligen Konzentration n der untersuchten Gemische die so berechneten Assoziationsgrade angegeben. In der Tabelle 2 sind für die in der 8. Mit-

teilung¹ untersuchten Gemische aus den Werten der Tabelle 1 die Assoziationsgrade α interpoliert und den aus Polarisationsmessungen von WOLF ermittelten gegenübergestellt. In gleicher Weise wie in der 8. Mitteilung wurden dann mit Hilfe dieser

α -Werte die Integrale der Extinktionskoeffizienten $\int_{3200}^{3600} \epsilon d\nu'$, die den Flächeninhalt der dem Aceton zugehörigen Teile der Absorptions-

Tabelle 1.

Gem. Nr.	n	α	K
0	13'644	0'711	0'312
1	6'656	0'525	0'175
2	4'276	0'398	0'134
3	3'146	0'318	0'108
4	1'145	0'134	0'077
5	0'649	0'081	0'075
6	0'000	0'000	0'000

kurven darstellen, errechnet und in der Tabelle 2 mit den experimentell bestimmten Integralen der Extinktionskoeffizienten verglichen. Wie man sieht, geben auch unsere, mit den neuen, von den Werten nach WOLF² etwas abweichenden Werten der Assoziationsgrade berechneten Extinktionskoeffizienten keine bessere Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Als Ursache für diese Abweichungen muß man annehmen, daß die vereinfachte Annahme einer reinen Dipolassoziation den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Daß auch Assoziation durch Induktions- und Dispersionskräfte Abweichungen vom BEERschen Gesetz bewirken kann, hat die Messung an dem System Benzol-Heptan, in dem beide Komponenten momentlos sind, in der 10. Mitteilung³ dieser Reihe gezeigt. Daß jedenfalls die besondere Annahme einer Assoziation zu Zweier-Quadrupolen allein in diesem System zur Beschreibung der Assoziationsverhältnisse nicht ausreicht, läßt sich durch Untersuchung der Assoziationsverhältnisse in diesem System bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes aufzeigen.

³ M. PESTEMER und T. LANGER, *Mh. Chem.* **70** (1937) 20, bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b)* **146** (1937) 20.

Würde nämlich die Assoziation der Acetonmoleküle untereinander durch reine Dipolassoziation und ohne jede Störung durch die Benzolmoleküle erfolgen, so müßte auf die Konzentrationen der assoziierten Moleküle $n_{2,0}$ und die der nichtassozi-

Tabelle 2.

n	α nach		ber. nach $\int_{3200}^{3600} \epsilon d\nu'$		exp. nach PESTEMER u. LITSCHAUER
	WOLF	PESTEMER u. FRUHWIRTH	WOLF	PESTEMER u. FRUHWIRTH	
0'000	0'000	0'000	0'00	0'00	0'00
2'329	0'309	0'247	4'76	4'81	4'22
3'539	0'405	0'344	6'61	6'65	6'37
4'797	0'487	0'431	(8'15)	(8'15)	8'15
6'136	0'553	0'502	9'46	9'68	9'94
7'503	0'618	0'556	10'87	11'05	11'69
8'906	0'665	0'599	12'06	12'38	13'46
10'414	0'706	0'639	13'32	13'69	14'42
13'557	0'750	0'711	(16'10)	(16'10)	16'10

ierten ($n - 2n_{2,0}$) das Massenwirkungsgesetz anwendbar sein. Bei Zweierassoziationen müßte also gelten:

$$K = \frac{n_{2,0}}{(n - 2n_{2,0})^2} \tag{2}$$

Da nach obigem $\frac{2n_{2,0}}{n} = \alpha$ gilt, kann man auch schreiben:

$$K = \frac{\alpha}{2n(1-\alpha)^2} \tag{3}$$

Unter Berechnung des Wertes nach Formel (1) ermittelten wir für die Gleichgewichtskonstante K die in Tabelle 1 eingetragenen Werte. Diese sind durchaus nicht konstant, sondern steigen mit der Konzentration von Aceton an. Es dürfte also bei den verdünnteren Gemischen eine Solvatation, d. h. eine Assoziation der Acetonmoleküle auch mit Benzolmolekülen stattfinden und die Bildung von Zweier-Aceton-Quadrupolen merklich hindern oder es bilden sich, wenn auch in untergeordnetem Maße, neben den Quadrupol-Komplexen auch kettenförmige Assoziationsgebilde, mit höherer Orientierungspolarisation, die dann bei Berechnung nach Formel (1) eine geringere Assoziation als die tatsächliche vortäuschen.

Eine gleichsinnige, jedoch steilere Abnahme der Orientierungs-Polarisation mit steigender Konzentration der polaren Komponente wie beim System Aceton-Benzol findet sich nach den Messungen von WILLIAMS⁴ und PIEKARA⁵ beim System Nitrobenzol-Hexan, bei dem also ähnliche Assoziationsverhältnisse, nur stärker ausgeprägt vorliegen dürften. Die Orientierungspolarisation fällt bei steigender Konzentration des polaren Stoffes stetig ab, es

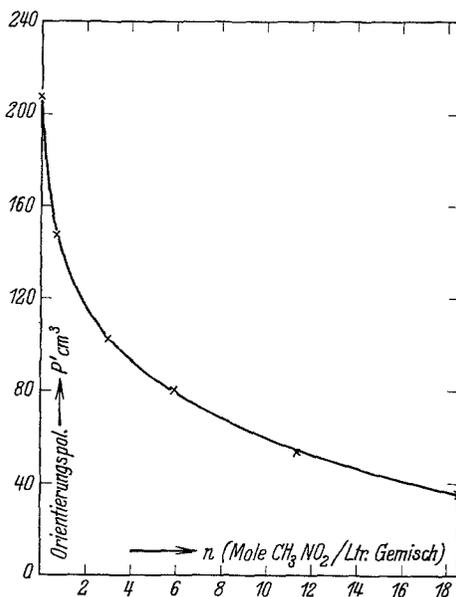


Fig. 2.

bilden sich also überwiegend Polypole. Der bedeutend steilere Verlauf ist auf das höhere Moment der Nitrobenzol-Einzelmoleküle und den höheren Assoziationsgrad des reinen Nitrobenzols einerseits, auf stärkere Solvatation oder vielleicht auf Bildung von Dreierkomplexen andererseits zurückzuführen.

Nun ist das Nitrobenzol infolge seiner hohen Extinktion für Extinktionsmessungen im unverdünnten Zustand recht unzugänglich, weshalb wir das System Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff zur Untersuchung heranzogen. Wir hätten als zweite Komponente gerne das optisch indifferente Hexan genommen; mit diesem erwies sich Nitromethan jedoch nur beschränkt mischbar. Die Ab-

⁴ J. W. WILLIAMS und E. F. OGG, J. Am. chem. Soc. **50** (1928) 94.

⁵ A. PIEKARA, Bull. Acad. Polon. Sc. et Lettr. A **1933**, 305.

hängigkeit der Orientierungspolarisation des Nitromethans von seiner Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff ist in Fig. 2 wiedergegeben. Sie zeigt einen durchaus ähnlichen Verlauf, wie die des Nitrobenzols und ist bedeutend steiler, als die Acetonkurve. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Assoziationsverhältnisse in der oben geschilderten Art ergab sich auch hier eine Abweichung der theoretisch berechenbaren von der experi-

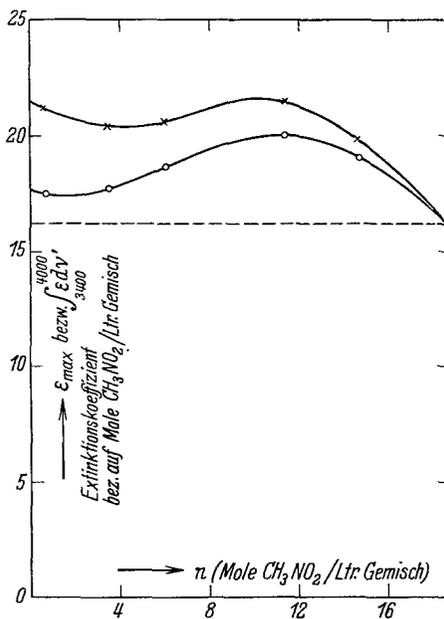


Fig. 3.

mentellen Kurve, so daß auch in diesem System neben Quadrupolassoziation der Nitromethanmoleküle, die im wesentlichen den Verlauf der Kurve bestimmt, noch Solvatationserscheinungen zwischen Nitromethan- und Tetrachlorkohlenstoffmolekülen infolge der starken Induktionskräfte jener, sowie vielleicht auch geringe Kettenassoziation der Nitromethanmoleküle anzunehmen sind.

Fig. 3 gibt als Ergebnisse der U.-V.-Absorptionsmessungen die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum des Nitromethans bei $\nu = 3630 \text{ mm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische wieder. Der Extinktionskoeffizient ϵ wurde so gerechnet, daß in das LAMBERT-BEERSche Gesetz

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

für die Konzentration c der Wert n , also Mole Nitromethan im Liter eingesetzt wurden. Bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes müßte der horizontalen strichlierten Kurve entsprechend der Extinktionskoeffizient konstant bleiben. Die Werte für das Flächenintegral der Absorptionsbande, die einen konformen Vorlauf aufweisen, sind mit \circ eingezeichnet. Um das BEERSche Gesetz als Ausdruck für die Mischungsregel darzustellen, wurden die Extinktions-

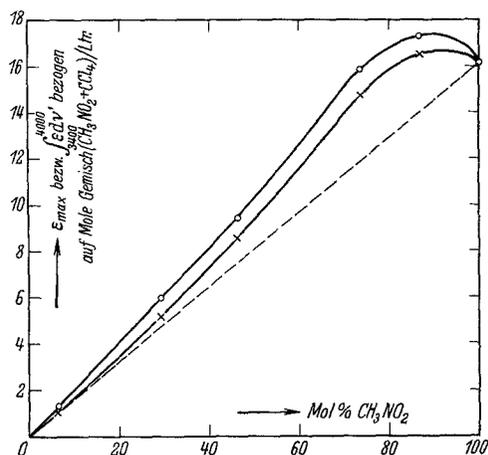


Fig. 4.

koeffizienten auf ein Mol Gemisch umgerechnet, indem in das LAMBERT-BEERSche Gesetz für die Konzentration c die Summe der Mole beider Komponenten im Liter eingesetzt wurden. Bei Gültigkeit desselben sollte in der graphischen Darstellung derselben in Fig. 4 der Extinktionskoeffizient linear vom Wert für unverdünntes Nitromethan bis zum Nullwert $\varepsilon = 0$ des durchlässigen Tetrachlorkohlenstoffs abfallen. In beiden Darstellungen sieht man eine deutliche Abweichung vom BEERSchen Gesetz, wie sie in Analogie zu den bisher untersuchten Systemen zu erwarten war, nur erreicht sie in diesem System in Symbasie mit dem steiler ansteigenden Verlauf der P_1 -Kurve bedeutend höhere Werte, so daß die Kurve ein Maximum durchläuft.

Experimenteller Teil.

Verwendet wurde ein über die Bisulfitverbindung gereinigtes Aceton, das über Kaliumpermanganat stehen gelassen, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert wurde und ein Benzol

von bestimmtem Brechungssexponenten, das über Natrium abdestilliert wurde.

In der Tabelle 3 sind die Meßergebnisse am System Aceton-Benzol und die aus ihnen abgeleiteten Zahlen zusammengestellt, und zwar bedeutet: Nr. die Gemischnummer, Mol. % die Molprozent Aceton, n die Mole Aceton je Liter Gemisch, $d_{1,2}$ die gemessene Gemischdichte bei 20° C, bezogen auf die Dichte des Wassers bei 4° C, $\epsilon_{1,2}$ die gemessene Dielektrizitätskonstante des Gemisches bei 20° C (Meßanordnung in der Arbeit von KREMANN und FRUHWIRTH⁶ beschrieben), $P_{1,2}$ die Gesamtpolarisation des Gemisches, P_1 die Gesamtpolarisation von Aceton (nach der Mischungsregel aus $P_{1,2}$ berechnet), n_∞ den auf unendlich lange Wellen extrapolierten Brechungssexponenten, P'_1 die aus n_∞ nach der Mischungsregel berechnete Deformationspolarisation für Aceton, $P' + P'_A$ die Summe aus Orientierungs- und Atompolarisation, erhalten aus der Differenz von P_1 und P'_1 , und endlich die reine Orientierungspolarisation P'_1 , wenn man nach FUCHS und WOLF⁷ $P'_A = 2.8 \text{ cm}^3$ setzt.

Tabelle 3.

Nr.	Mol %	n	$d_{1,2}$	$\epsilon_{1,2}$	$P_{1,2}$	P_1	n_∞	P'_1	$P' + P'_A$	P'_1
0	100'00	13'644	0'7920	21'47	—	63'93	1'3480	15'69	48'24	45'44
1	53'43	6'656	0'8397	11'151	61'96	92'96	1'4156	15'63	77'34	74'54
2	35'53	4'276	0'8529	7'860	57'87	113'01	1'4228	15'65	97'36	94'56
3	26'59	3'146	0'8617	5'755	51'88	125'46	1'4460	15'69	109'77	106'97
4	9'99	1'145	0'8729	3'467	39'36	154'47	1'4630	15'79	138'68	135'88
5	5'69	0'649	0'8751	2'934	34'45	163'81	1'4753	15'83	146'98	144'18
6	0'00	0'000	0'8790	2'280	26'58	—	1'4761	(25'08)	(1'50)	—

Durch graphische Extrapolation der Orientierungspolarisation auf die Konzentration null, wurde ein Wert von 157.0 cm^3 erhalten, der nach der DEBYESchen Formel zu einem elektrischen Moment von $2.73 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. cm führt, welcher Wert mit dem Mittelwert von acht Momentmessungen verschiedener Arbeiten⁷ vollkommen übereinstimmt. Die Orientierungspolarisationskurve

⁶ R. KREMANN und O. FRUHWIRTH, Mh. Chem. **69** (1936) 319, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 925.

⁷ O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- u. Jb. d. chem. Physik. Bd. 6/I „Dielektrische Polarisation“, Leipzig (1935) 263, bzw. Dipolmomentstabelle.

weicht dagegen von der von WOLF² angegeben, wie aus Fig. 1, in welcher die Kurve von WOLF strichliert gezeichnet ist, hervor, geht, etwas ab, am stärksten beim Wert für reines Aceton (bei WOLF 397), was aber durch eine verschiedene Meßtemperatur zu erklären wäre.

Zu den Messungen am System Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff wurde das Nitromethan nach der Vorschrift der Organic Syntheses³ aus Chloressigsäure und Natriumnitrit hergestellt, über Calciumchlorid getrocknet, destilliert und zuletzt über Phosphorpenoxyd fraktioniert, der Tetrachlorkohlenstoff von MERCK, reinst, schwefelfrei, mit alkoholischer Lauge gekocht, destilliert, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und zweimal fraktioniert.

Die dielektrischen Messungen an diesem System lieferten die in Tabelle 4 zusammengefaßten Resultate. Die Bedeutungen der Zahlen sind die gleichen, wie in der vorigen Tabelle, nur statt auf Aceton, auf Nitromethan zu beziehen.

Tabelle 4.

Nr.	Mol %	n	$d_{1,2}$	$\epsilon_{1,2}$	$P_{1,2}$	P_1	n_∞	P''_1	$P'_1 + P''_A$	P'
1	100'00	18'643	1'1378	39'381	49'75	49'75	1'3683	12'08	37'67	35'67
2	73'69	11'366	1'3147	20'740	57'04	67'35	1'3954	12'05	55'30	53'30
3	46'01	5'982	1'4449	10'347	58'23	93'93	1'4173	11'86	82'07	80'07
4	29'14	3'468	1'5069	6'485	54'40	118'18	1'4328	12'42	104'36	102'36
5	6'17	0'658	1'5786	2'912	36'52	163'57	1'4458	13'89	149'68	147'68
6	0'00	0'000	1'5945	2'237	28'16	—	1'4463	(25'74)	(2'42)	—

Der Wert für P'_0 wurde aus dem Mittelwert von sechs Momentangaben verschiedener Arbeiten aus der Zusammenstellung von FUCHS und WOLF⁷ ($\mu = 3'40$) zu 208 cm^3 berechnet.

Die gemessenen Absorptionskurven sind in der Abbildung 5 wiedergegeben, der Extinktionskoeffizient bezieht sich auf die Mole Gemisch im Liter. Die Lage des Bandenmaximums in Bezug auf die Wellenzahl ändert sich bei den verschiedenen Gemischen nicht innerhalb der Fehlergrenze.

Die Messung der U. V.-Absorption im System Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff wurde derart durchgeführt, daß zu den

³ Organ. Synth. 3 (1923) 83.

Gemischen aus beiden Komponenten jeweils in den Vergleichslichtstrom ein Gemisch eingeschaltet wurde, in dem das im Meßgemisch vorhandene Nitromethan durch ein gleich großes Volumen Hexan ersetzt wurde, so daß die Volumkonzentration an Tetrachlorkohlenstoff in beiden die gleiche war. Auf diese Weise wurde einerseits die geringe Absorption des Tetrachlorkohlenstoffs kom-

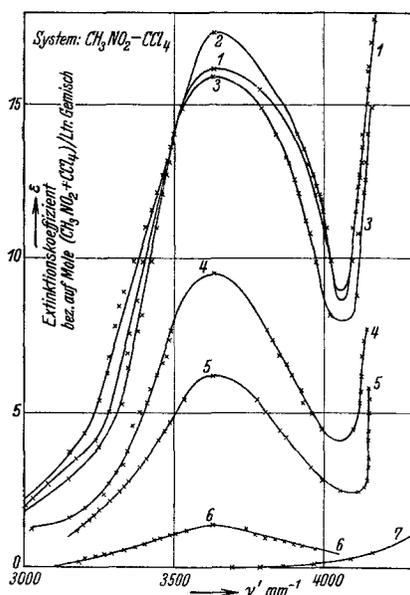


Fig. 5.

pensiert, andererseits der Brechungsindex von Gemisch und entgegenschalteter Flüssigkeit (sonst Lösungsmittel) bei jeder Messung gleich groß gehalten.

Das Nitromethan ist photochemisch sehr empfindlich und änderte während der Belichtung bei den Aufnahmen bereits nach kurzer Zeit seine Absorption, so daß wir, um richtige Kurven zu erhalten, für jede einzelne Belichtung die Küvetten mit frischer Lösung füllen mußten.

Es sind in Tabelle 5 die Werte der maximalen Extinktionskoeffizienten bei $\nu' = 3630 \text{ mm}^{-1}$ und die Fläche der Absorptionsbande zwischen den Wellenzahlen 3400 und 4000 mm^{-1} für die einzelnen Gemische, wie sie zur Konstruktion der Fig. 3 und 4 dienen, eingetragen, und zwar jeweils bezogen auf die Konzentration $c_{(a+b)}$, der Mole beider Komponenten je Liter, sowie auf die Nitromethankonzentration c_a allein.

Tabelle 5.

Nr.	Mol %	e_a	$e_{(a+b)}$	$\varepsilon_{\max}(a)$	$\varepsilon_{\max}(a+b)$	$\int_{3400}^{4000} \varepsilon d\nu'_{(a+b)}$	$\int_{3400}^{4000} \varepsilon d\nu'_a$
1	100'00	18'643	18'643	16'15	16'15	16'15	16'15
2	86'86	14'653	16'870	19'9	17'30	16'50	19'0
3	73'69	11'366	15'424	21'5	15'85	14'74	20'0
4	46'01	5'982	13'001	20'6	9'46	8'56	18'6
5	29'14	3'468	11'901	20'4	5'94	5'17	17'7
6	6'17	0'658	10'659	21'2	1'31	1'08	17'5
7	0'00	0'000	10'367	—	0'00	0'07	—

Herrn Prof. Dr. R. KREMANN, der seit Jahren der Erforschung binärer Systeme großes Interesse entgegengebracht hat, danken wir für seine auch bei dieser Arbeit gegebenen Ratschläge herzlichst.