

# Versuche zur Deutung der Assoziation des Wassers auf Grund dielektrischer Polarisationsmessungen

Von

O. FRUHWIRTH

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

Mit einer Figur im Text

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

Nach Wiedergabe einer Übersicht über die mittels verschiedener Eigenschaften ermittelten Assoziationsfaktoren wird gezeigt, daß Hexamethylentetramin praktisch momentlos ist, und die Polarisationskurve von Wasser in Hexamethylentetramin bis zu dessen Löslichkeit, d. i. bis 41 Gew. % Hexamethylentetramin bzw. 49 Gew. % Wasser, also im Gebiete von 38 bis 56 Mole Wassergemisch i. Liter ermittelt. Wenn man annimmt, daß auch im extrapolierten Teil die Kurve monoton verläuft, wäre in Übereinstimmung mit einer Berechnung von VAN LAAR der Schluß auf überwiegende Bildung von Zweierquadrupolmolekülen des Wassers zu ziehen.

Die allerverschiedensten physikalischen Eigenschaften deuten auf Assoziation der Moleküle des flüssigen Wassers hin. Die quantitative Auswertung der Meßergebnisse führt aber zu derlei verschiedenen Resultaten über den Grad der Assoziation, daß ihnen kein entscheidendes Gewicht zukommt.

Davon abgesehen, daß der theoretische Zusammenhang zwischen den abnormalen Werten der betreffenden Eigenschaften, welche eben auf Assoziation schließen lassen, mit der Verminderung der Molekülzahl nicht einwandfrei festgestellt ist, muß bedacht werden, daß die Verminderung der Molekülzahl infolge von Assoziation selten durch Zusammenlagerung zu einer einheitlichen, definierten Art von Komplexen aus einer bestimmten Zahl von Molekülen erfolgt, sondern daß höchstwahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Komplexen mit verschiedener Molekülzahl vorliegen dürfte.

Als Maßzahlen für die Assoziation werden vielfach *Assoziationsfaktoren*  $x$ , dem Verhältnis der Eigenschaftswerte des assoziierten und des entassoziierten Stoffes entsprechend, angegeben. Aus ihnen läßt sich eine quantitative Aussage über die Assoziationsverhältnisse schon auch deshalb schwer machen und ist selten möglich, weil in dem Wert des Assoziationsfaktors einer-

seits die Zahl der überhaupt assoziierten Moleküle, andererseits aber die Zähligkeit (darunter wollen wir die Anzahl der Moleküle verstehen, die sich zu einem Assoziationskomplex zusammenge-lagert haben) enthalten ist, und außerdem das Verhältnis verschiedener Eigenschaften für nichtassoziierte und assoziierte Stoffe ein verschiedenes ist.

Man kann auch den *Assoziationsgrad*  $\alpha$ , das Verhältnis der Anzahl der assoziierten Moleküle zu der Anzahl der Moleküle vor der Assoziation definieren.

Auch der Wert von  $\alpha$  kann zu quantitativen Berechnungen *nur dann* Verwendung finden, wenn die Assoziation überwiegend nur zu *einer Art* von Komplexen bestimmter Zähligkeit, also etwa zu Zweierquadrupolmolekülen erfolgt, wie man das bei den Ketonen auf Grund der Polarisationskurven mit unpolaren Lösungsmitteln annimmt. In solchen Fällen ist der Assoziationsfaktor durch das Verhältnis der Polarisation des assoziierten Stoffes bei unendlicher Verdünnung  $P'_0$  (oder im gasförmigen Zustande) und in reinem unverdünnten Zustand  $P'_\beta$

$$\text{durch } \alpha = \frac{P'_0}{P'_\beta}$$

gegeben und der Assoziationsgrad

$$\alpha = \frac{x-1}{x} = 1 - \frac{P'_\beta}{P'_0}$$

Aus der Orientierungspolarisation für flüssiges Wasser bei 20° C,  $P' = 13.7$  und für Wasserdampf, entsprechend vollständiger Entassoziation  $P' = 71.2$  ergäbe sich so ein Assoziationsgrad von 0.81, und ein Assoziationsfaktor von 5.20, wobei es zunächst fraglich ist, ob bei Wasser die Grundlagen einer solchen Berechnung zutreffen.

Ich lasse nun die, aus einer Auswahl von physikalischen Eigenschaften sich ergebenden Assoziationsfaktoren  $\alpha$  für Wasser folgen.

### Eigenschaft.

Assoziationsfaktor  $\alpha$

1. Aus dem gemessenen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie:  $k$ ; aus  $\alpha = \left(\frac{2'12}{k}\right)^{3/2}$  ergibt sich nach RAMSAY und SHIELDS<sup>1</sup> ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$ :

3.6

<sup>1</sup> W. RAMSAY und J. SHIELDS, Z. physik. Chem. 12 (1893) 464.

dasselbe, aber mit Temperaturkorrektur

Assoziationsfaktor  $x$

bei 20° C	1'64
„ 60° C	1'52
„ 100° C	1'41
„ 140° C	1'29

2. Aus dem gemessenen molekularen Kovolumen  $\Phi'$  ist

$$x = 1 + \frac{(\Phi - \Phi') \varrho}{\Phi} = 1 + \frac{25'9 - \Phi'}{12'95}$$

( $\Phi$  ist für nicht assoziierte Stoffe konstant und gleich 25'9);

daraus ergibt sich  $x$  nach TRAUBE<sup>2</sup> bei 20° C

3'2

3. Bei Berechnung von  $\Phi = v_s - b_s = 0'147 b_k$  für nicht assoziierte Stoffe und aus dem gemessenen Wert  $\Phi'$  für assoziierte Stoffe aus  $\Phi = v_s - b_s = R T_s / B_s$  ( $v_s \dots$  Molvolumen,  $b_s \dots$  VAN DER WAALSSche Konstante,  $B \dots$  Binnendruck beim Siedepunkt  $T_s$  und  $b_k \dots$  VAN DER WAALSSche Konstante  $b$  beim kritischen Punkt) ergibt sich nach F. SCHUSTER<sup>3</sup> der Assoziationsfaktor bei Zugrundelegung obiger Formel unter der Annahme, daß  $x$  bei der kritischen Temperatur gleich 1 ist, beim Siedepunkt

2'33

4. Aus der Beziehung zwischen dem absoluten Siedepunkt und der Anzahl  $n$  der Atome im Molekül und der Dichte bei 0°  $n = \left( \frac{T_s}{100 d_0} \right)^2 = 14$ , gegenüber dem Normalwert 3 für Wasser nach LONGINESCU<sup>4</sup>

4'7

5. Aus dem Verhältnis der absoluten Temperaturen  $T = 329°$  C für eine Fluidität  $\varphi = 200$  und der bei nicht assoziierten Stoffen additiv berechneten Temperatur  $T = 143$  nach BINGHAM und HARRISON<sup>5</sup>.

2'3

6. Aus der Abweichung des konstanten Verhältnisses  $\frac{b_k}{b_s} = 1'12$  der VAN DER WAALSSchen Konstanten beim kritischen Punkt und bei der Siedetemperatur  $T_s$  für normale Stoffe und den korrespondierenden Werten für assoziierte Stoffe, wie Wasser mit 1'4 nach WALDEN<sup>6</sup>

1'3

7. Aus der Abweichung vom konstanten Verhältnis der VAN DER WAALSSchen Konstanten  $\frac{a_k}{a_s} = \frac{a_k}{424 \cdot v \cdot T_s} = 1'25$ ,

<sup>2</sup> J. TRAUBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 30 (1897) 273.

<sup>3</sup> F. SCHUSTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 2183.

<sup>4</sup> G. LONGINESCU, J. chim. physique 1 (1903) 289.

<sup>5</sup> E. C. BINGHAM und J. P. HARRISON, Z. physik. Chem. 66 (1909) 1.

<sup>6</sup> P. WALDEN, Z. physik. Chem. 66 (1908) 385.

bei der kritischen und der Siedetemperatur ( $v \dots$  Molvolumen) für normale von dem für assoziierte Stoffe (bei Wasser gleich 2) nach WALDEN<sup>6</sup>

1'6

8. Aus der Abweichung des für nicht assoziierte Stoffe konstanten Quotienten aus der molekularen Kohäsion (beim Siedepunkt, bzw. Schmelzpunkt) und der absoluten Siedetemperatur  $T_s$  bzw. der absoluten Schmelztemperatur  $T_e$

$$\frac{(M\alpha_s)^2}{T_s} = 1'16; \quad \text{bzw.} \quad \frac{(M\alpha_e)^2}{T_e} = 3'65$$

von den entsprechenden Werten für assoziierte Stoffe (bei Wasser  $K=0'59$  bzw.  $1'02$ ) nach WALDEN<sup>7</sup>

2'0

bzw.<sup>8</sup> 3'0

9. Aus dem Verhältnis des konstanten Wertes

$$c_1 = \frac{b_k \gamma_s}{T_s} \cdot 10^5 = 31'1 \quad \text{bzw.} \quad c_2 = \frac{a_k \gamma_s}{T_s^2} \cdot 10^6 = 6'1$$

( $\gamma_s \dots$  Oberflächenspannung bei  $T_s$ ) bei nicht assoziierten Stoffen und den bezüglichen Werten für assoziierte Stoffe (bei Wasser  $c'_1=21'0$ ,  $c'_2=4'2$ ) ergibt sich nach SCHUSTER<sup>9</sup>

1'48

bzw. 1'45

10. Aus dem Verhältnis des konstanten Wertes

$$\frac{M\lambda_e}{T_e} = 13'5$$

( $\lambda_e \dots$  Schmelzwärme) für normale und  $k_e$  für assoziierte Stoffe

$\frac{13'5}{k_e}$  nach WALDEN<sup>7</sup>

2'57

Auf eine Assoziation des Wassers deuten auch Messungen des Ramaneffektes von MAGAT<sup>10</sup>. Die Frequenzen von 125 bis 225  $cm^{-1}$  werden zwischenmolekularen Schwingungen eines Komplexes aus zwei oder mehreren Molekülen zugeordnet. Auf ähnliche Weise werden auch die übrigen, durch die drei Grundschwingungen allein nicht erklärbaren Banden im Raman- und Ultrarotspektrum gedeutet.

BERNAL und FOWLER<sup>11</sup> finden aus Röntgeninterferenzmessungen für Wasser von 4—200° C eine quarzähnliche Anordnung der Moleküle mit der Koordinationszahl 4.

<sup>7</sup> P. WALDEN, Z. Elektrochem. **14** (1908) 713.

<sup>8</sup> P. WALDEN, Z. physik. Chem. **65** (1908) 129.

<sup>9</sup> F. SCHUSTER, Z. Elektrochem. **32** (1926) 46.

<sup>10</sup> M. MAGAT, J. Physique Radium (7) **5** (1934) 347 (Centralblattreferat von A. DADIER).

<sup>11</sup> J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. chem. Physics. **1** (1933) 515.

Es ist klar, daß sich sowohl  $x$  wie  $\alpha$  mit der Temperatur ändern, u. zw. mit steigender Temperatur abnehmen. Aus dieser Temperaturabhängigkeit des Assoziationsfaktors berechnete VAN LAAR<sup>12</sup> unter Zugrundelegung der experimentellen Ergebnisse von RAMSAY und SHIELDS<sup>1</sup> die Dissoziationswärme der Molekülkomplexe des Wassers und schloß auf Bildung von vornehmlich Zweiermolekülen. Die große Verschiedenheit der Werte, welche aus den aufgezählten Eigenschaften für Assoziationsfaktoren abgeleitet wurden, verschwindet auch nicht beim Vergleich bei gleichen Temperaturen entsprechenden Werten. Zur Erklärung dürfen wir annehmen, daß die verschiedenen Eigenschaften verschieden stark ansprechen auf Komplexe, die durch (von einem Dipol ausgehende) Richtkräfte oder neben diesen wirkende Dispersionskräfte bzw. Induktionskräfte gebildet werden. Da bei nicht zu hoher Temperatur in polaren Stoffen die Richtkräfte vorherrschend wirksam sein dürften, werden Eigenschaften, welche auf diese Kräfte vornehmlich ansprechen, zu Assoziationsfaktoren, bzw. -graden führen, die am ehesten die wirklichen Verhältnisse erfassen, also zu maximalen Werten von  $x$ , bzw.  $\alpha$  führen. Aus diesem Grunde dürfte wahrscheinlich bei Wasser der aus den Messungen der Orientierungspolarisation ermittelte Assoziationsfaktor bzw. -grad den größten Wert haben. Wir wollen daher bei Wasser, wenn es sich wie in dieser Arbeit um Polarisationsmessungen handelt, unter Assoziation immer nur reine Dipolassoziation verstehen.

Die Orientierungspolarisation ist von den bis jetzt bekannten Eigenschaften die einzige, welche es direkt gestattet, auf die Art der Assoziation Schlüsse zu ziehen. Die gegenseitige Anlagerung kann bekanntlich entweder unter Momentverminderung und damit Verringerung des Wertes der gemessenen Orientierungspolarisation bei der sogenannten „Polypolassoziation“ oder unter Momentvergrößerung, d. i. Vergrößerung des Wertes für die Orientierungspolarisation bei der Assoziation zu „Molekülketten“ erfolgen.

Welche dieser beiden Komplexarten in einer Flüssigkeit überwiegt, kann aus der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation  $P'_1$  des zu untersuchenden assoziierten polaren Stoffes in binären Gemischen mit einer unpolaren Komponente abgeleitet werden. Nimmt  $P'_1$  mit steigender Verdünnung des assoziierten Stoffes monoton zu, so liegt im Sinne der obigen

<sup>12</sup> VAN LAAR, Z. physik. Chem. 31 (1899) 1.

Ausführungen ein Überwiegen von Polypolassoziatio n vor, während beim Abfallen der  $P'_1$ -Kurve die Moleküle vorwiegend zu Ketten assoziiert sein müssen. Der erste Fall liegt bei den allermeisten organischen Stoffen vor, während der zweite Fall des monotonen Abfalles von  $P'_1$  über das *gesamte Mischungsgebiet* nicht anzutreffen ist. Ein solcher absteigender Ast der  $P'$ -Kurve liegt nur im Gebiet der verdünnteren Gemische von Alkoholen mit unpolaren Stoffen vor, bei welchen Systemen die  $P'_1$ -Kurve von reinem Alkohol ansteigt, durch ein Maximum geht und nach dem Abfall durch ein Minimum in den verdünntesten Alkoholgemischen, um schließlich zu dem Wert für unendliche Verdünnung  $P'_0$  anzusteigen. Aus diesem Verlauf haben FUCHS und WOLF<sup>13</sup> geschlossen, daß in Alkoholen vornehmlich Quadrupolvierermoleküle vorliegen, die sekundär in Dreierkettenmoleküle zerfallen, deren Konzentration im Maximum überwiegt, und diese über Quadrupolzweiermoleküle schließlich in einfache Moleküle zerfallen. Aber auch bei monoton ansteigendem, auf Überwiegen von Polypolassoziatio n deutenden Verlauf, kann man aus dem Steilheitsgrad der  $P'_1$ -Kurven Schlüsse ziehen. So nehmen FUCHS und WOLF<sup>13</sup> aus der monoton ansteigenden  $P'_1$ -Kurve des Acetons vorwiegend Zweier-Quadrupolassoziatio n an. Bei sonstigen gleichen Bedingungen würde das Vorliegen von drei- und höherzähligen Polypolkomplexen einen steileren Kurvenverlauf bedingen. Natürlich wird tatsächlich der Steilheitsgrad außerdem auch durch den Wert des Assoziationsgrades, bzw. des Momentwertes der Einzelmoleküle sowie durch die Solvationswirkung der unpolaren Komponente bedingt. Immerhin geht aus obigen Darstellungen hervor, daß man aus dem Verlaufe der Orientierungspolarisationskurve von assoziierten Stoffen über die Art der Assoziatio n und annähernd wenigstens über die Zähligkeit der Komplexe Aussagen machen kann.

Es erschien von Interesse die  $P'_1$ -Kurve für Wasser in Gemischen mit einer unpolaren Komponente aufzunehmen um festzustellen, wie sich bei Wasser die Hydroxylgruppe, die in den Alkoholen die Bildung beider Arten von Assoziationsformen bewirkt, betätigt. Es stellte sich als sehr große Schwierigkeit heraus, zu Wasser als polarer assoziierter Komponente eine zweite, unpolare Komponente zu finden, die natürlich möglichst weitgehend mit Wasser mischbar sein sollte. So kam keines von

<sup>13</sup> O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys. Bd. 6/I, Dielektrische Polarisation.

den gebräuchlichen unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff usw. in Frage und nur für ein kleines Mischungsgebiet der zwar polare aber nur wenig assoziierte Äther. Bei allen diesen Stoffen ist die Bedingung für weitgehende oder vollkommene Mischbarkeit polarer (hier Wasser) und nicht polarer Stoffe (hier gesuchtes Lösungsmittel) nicht erfüllt, daß die Induktions- und Dispersionskräfte zwischen den beiden Molekülarten nicht wesentlich kleiner sind als der zwischen den Dipolmolekülen der polaren assoziierten Komponente (Wasser) wirkende Richteffekt. Dagegen scheint dies bis zu einem gewissen Grade der Fall zu sein im System von Wasser mit dem bei gewöhnlicher Temperatur allerdings festen Hexamethylentetramin, das nach meinen Momentmessungen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel praktisch dipollos und in Wasser wenigstens bis zu 41 Gew. % Hexamethyltetramin löslich und mit ihm mischbar<sup>14</sup> ist. Innerhalb dieses Mischungsgebietes habe ich also die Orientierungspolarisation für vier Wasser-Hexamethylentetramin-Gemische gemessen und in

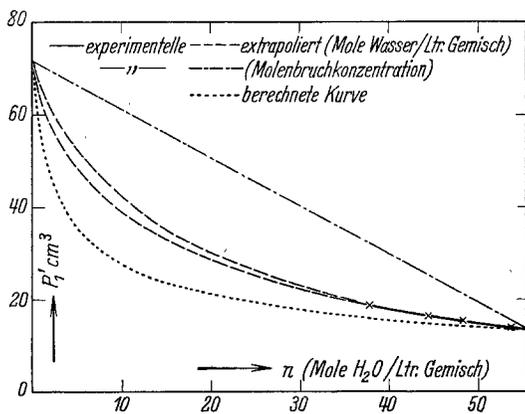


Fig. 1.

der Abbildung in Abhängigkeit von den Molen Wasser je Liter Gemisch aufgetragen. Von diesen experimentell gemessenen Punkten habe ich nun den gesamten Verlauf der  $P'_1$ -Kurve von Wasser bis zu reinem Hexamethylentetramin extrapoliert unter Annahme monotonen Verlaufes<sup>15</sup>, und zwar für die beiden im Bereich der Mög-

<sup>14</sup> Ein Arbeiten bei höherer Temperatur wäre zwecklos, da einerseits die Löslichkeit nicht wesentlich vergrößert würde, andererseits jedoch die Dipolassoziation zurückgedrängt wäre.

<sup>15</sup> Ein solcher schien mir deshalb wahrscheinlich, da die Kurve im experimentell realisierten Anfangs- und Endteil so flach verläuft, wie es sonst nur bei monotonem Verlauf der Fall ist. Dagegen steigen alle bis jetzt beobachteten  $P'$ -Kurven, welche sich durch ein Maximum und Minimum auszeichnen, vom polaren Stoff aus gesehen zuerst sehr steil an (aus dieser ungewöhnlichen Steilheit wird ja die Annahme von mehr als Zweier-Komplexen abgeleitet), so daß es nicht wahrscheinlich ist, daß bei dem ausgesprochen flachen Anstieg der Kurve des Wassers eine Maximum-Minimum-Kurve resultiert.

lichkeit liegenden Grenzfälle, so daß im nichtdurchmeßbaren Gebiet die  $P'_1$ -Kurve in ein breites Band ausartet, das sich für reines Hexamethylentetramin wieder zu einem Punkt verjüngt. In Fig. 1 ist auch noch der in gleicher Weise konstruierte Verlauf der  $P'_1$ -Kurve bei der Konzentrationsangabe als Molbruch (strichpunktiert) eingetragen. Wegen des besonders großen Unterschiedes der Molekulargewichte der beiden Komponenten kommt bei diesem System der Unterschied der  $P'_1$ -Kurven bei den beiden verschiedenen Arten der Konzentrationsangabe besonders zur Geltung.

Für die weitere Diskussion lege ich nur die Kurven bezogen auf die Konzentrationsangabe in Molen im Liter zu Grunde. Diese Kurve liegt in ihrer Steilheit etwa zwischen den Polarisationskurven des Acetons und des Nitrobenzols, in Gemischen mit unpolaren Lösungsmitteln.

Zwecks Vergleich der experimentellen Kurve mit der unter Annahme von ausschließlich zweier Quadrupolen berechneten theoretischen Kurve, habe ich diese unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes für diese Art von Assoziation unter Zugrundelegung des aus Polarisationsmessungen erschlossenen Assoziationsgrades für reines Wasser (0'81) in der folgenden Art berechnet:

Das Massenwirkungsgesetz lautet für die obigen Bedingungen:

$$K = \frac{n_{2,0}}{(n - 2n_{2,0})^2}$$
 wobei  $n$  die Anzahl der Mole Wasser im Liter Gemisch und  $n_{2,0}$  die Anzahl der Zweiermoleküle mit dem Moment null bedeutet. Aus der Beziehung  $\frac{n - 2n_{2,0}}{n} = \alpha = 1 - \frac{P_n}{P_0}$  erhalten wir

weiter  $K = \frac{\alpha}{2n(1-\alpha)^2}$  oder, wenn  $\alpha$  durch die Polarisierungen ausgedrückt wird, wobei der Index die Konzentration angibt:

$$K = \frac{P'_0(P'_0 - P'_n)}{2nP_n^2}$$
. In der Fig. 1 ist die so gewonnene theoretische

Kurve punktiert eingezeichnet und verläuft wesentlich steiler, als die experimentell gefundene. Daraus ergibt sich zunächst die Wahrscheinlichkeit, daß überwiegend Zweier-Quadrupole vorliegen, denn bei der Annahme von Dreiermolekülen würde die theoretische Kurve, wie aus einschlägigen Rechnungen hervorgeht, noch weit steiler verlaufen. Wenn die experimentelle Kurve noch flacher verläuft als die Kurve, die unter der Annahme von Quadrupol-zweiermolekülen errechnet wurde, dürfte dies hauptsächlich auf Komplexbildung der Lösungsmittel-(Hexamethylentetramin)-Mole-

küle mit den Wassermolekülen (Solvatation), die die Komplexbildung der Wassermoleküle als solcher zurückdrängt, zurückzuführen sein. Eine solche Assoziation mit artfremden Molekülen ist wahrscheinlich durch die starke Induktionswirkung der offen liegenden Dipole der Wassermoleküle auf die ziemlich stark polarisierbaren Hexamethylentetraminmoleküle zu erklären und bewirkt eine Erhöhung der Orientierungspolarisation. Der Induktionseffekt kann sich aber noch in einer zweiten Richtung störend auswirken, indem bei der Berechnung von  $P'_1$ , wie im experimentellen Teil ausgeführt, von  $P$  ein konstanter Betrag für die Deformationpolarisation nach der Mischungsregel in Abzug gebracht wird, der aber wegen des induzierten Momentes in Wirklichkeit erheblich größer als angenommen und konzentrationsabhängig sein müßte.

Andrerseits kann durch einen gewissen, wenn auch kleinen Anteil der Wassermoleküle, die zu Ketten assoziiert sind, bei der Entasoziation die Orientierungspolarisation verringert werden. Der experimentell festgestellte Verlauf der Polarisationskurve würde also, unter Annahme, daß der extrapolierte Teil, wie in der Abbildung gleichmäßig ansteigt, zeigen, daß die Polarisationskurve des Wassers von der der Alkohole grundsätzlich verschieden verläuft und daß sich im Wasser vornehmlich Zweier-Moleküle in Übereinstimmung mit der Rechnung von VAN LAAR ergeben und diese vornehmlich als Quadrupole anzusprechen sind.

### Experimenteller Teil.

Die Orientierungspolarisation  $P'$  wurde aus der experimentell bestimmten Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{1,2}$  (nach der von R. KREMANN und O. FRUHWIRTH<sup>16</sup> beschriebenen Methode, hier bei den Gemischen mit Wasser unter Kompensation der Leitfähigkeit), und aus der gemessenen Gemischdichte  $d_{1,2}$  in der üblichen Weise berechnet: 
$$P = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{M_{1,2}}{d_{1,2}};$$
 wobei  $M_{1,2} = M_1 c + M_2 (1 - c)$  und  $c$  der Molbruch der einen Komponente gleich  $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$  ist, und  $n_1$  und  $n_2$  Mole je Liter Gemisch der beiden Stoffe bedeuten.

Nach der Mischungsregel wird weiter der Polarisationsanteil der polaren Komponente durch Abzug des Deformationpolarisationsanteils der nicht polaren Komponente berechnet. Die Orientierungspolarisation ergibt sich dann aus der Differenz der er-

<sup>16</sup> R. KREMANN und O. FRUHWIRTH, *Mb. Chem.* **69** (1936) 319; bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b)*, **145** (1936) 925.

mittelten Gesamtpolarisation des polaren Stoffes  $P_1$  und der aus dem auf unendlich lange Wellen extrapolierten Brechungsindex  $n_\infty$  ermittelten Deformationspolarisation desselben. Da letztere Größe wegen der Vernachlässigung des Ultrarotgebietes bei der Extrapolation nur den Polarisationsanteil für die Elektronen enthält, muß noch ein der Atompolarisation entsprechendes Glied in Abzug gebracht werden. Dieser Wert für die Atompolarisation des Wassers  $0.1 \text{ cm}^3$  wurde der Arbeit von FUCHS und WOLF<sup>13</sup> entnommen.

Die Tabelle 1 enthält die Meß- und Rechenergebnisse<sup>17</sup> für das System Hexamethylentetramin-Tetrachlorkohlenstoff, wobei sich die Indices 1 und 2 auf den erst- und zweitgenannten Stoff beziehen.

Tabelle 1.

Gem.	Mol % 1	$d_{1,2}$	$\varepsilon$	$P_{1,2}$	$P_1$	$P''_1$	$P'_1 + P''_A$
1	0.0000	1.5945	2.237	28.166	28.166	25.743	2.423
2	0.0516	1.5945	2.237	28.163	27.06	26.36	0.70
3	0.2025	1.5944	2.237	28.164	27.08	26.36	0.72
4	0.2741	1.5942	2.237	28.165	27.37	26.36	1.01

Aus der relativ kleinen Wertsumme von Orientierungs- und Atompolarisation, welche in der letzten Tabellenspalte enthalten ist, kann geschlossen werden, daß die Orientierungspolarisation und damit das Moment von Hexamethylentetramin praktisch gleich null ist. Die eingetragenen Werte sind als Ultrarotpolarisation anzusprechen. Wegen der großen Verdünnung, in welcher wegen der Schwerlöslichkeit von Hexamethylentetramin in Tetrachlorkohlenstoff, das ohnehin das beste nichtpolare Lösungsmittel darstellt, gemessen werden mußte, sind die Meßfehler erheblich und deshalb die Werte von  $P'_1 + P''_A$  starken Schwankungen unterworfen.

Wie oben erwähnt, reicht das untersuchbare Mischungsgebiet von Wasser und Hexamethylentetramin, wenn wir letzteres als Lösungsmittel auffassen und Wasser als gelösten Stoff, bis zu einem Gehalt von 59 Gew.% oder 92.6 Mol% oder 37.8 Molen Wasser im Liter Gemisch. D. h. beim Übergang zu molekularen Konzentrationen erscheint bei der graphischen Darstellung das Gebiet der einphasigen flüssigen Gemische kleiner. In Tabelle 2

<sup>17</sup> Der Wert von  $P''_1$  wurde in der üblichen Weise aus  $n_\infty$  des Gemisches 4 (1.4467) berechnet und kann wegen der geringen Konzentrationsverschiedenheit der Gemische als konstant angenommen werden.

Tabelle 2: Wassermethylentetram.

Gem. Nr.	Mol. Bruch $\text{H}_2\text{O}$	Mole $\text{H}_2\text{O}$ im Liter	$d_{20}^4$	$\varepsilon_{20}$	$n_{\infty}$	$P_{1,2}$	$P_1$	$P''_{13}$	$P''_1$	$P'_1 + P''_A$	$P'_1$
1	1'0000	55'411	0'9982	81'62	1'3223	17'400	17'400	3'603	3'603	13'797	13'70
2	0'9962	53'674	1'0052	78'76	1'3280	17'769	17'728	3'744	3'653	14'075	13'98
3	0'9761	48'153	1'0344	70'28	1'3512	19'389	19'169	4'366	3'805	15'364	15'26
4	0'9609	44'458	1'0542	63'60	1'3651	20'620	20'297	4'830	3'914	16'383	16'28
5	0'9258	37'765	1'1044	54'59	1'3917	23'261	22'795	5'834	4'109	18'686	18'59
6	0'0000	0'000	—	—	1'4790	28'456	—	27'350	—	—	0'00

Tabelle 3: Wasser-Diäthyläther.

Gem. Nr.	Mol. Bruch $\text{H}_2\text{O}$	$d_{20}^4$	$\varepsilon_{20}$	$P_{1,2}$	$P_1$	$P''_1$	$P'_1 + P''_A$	$P'_1$
7	0'01872	0'7147	4'520	55'141	71'22	3'60	67'72	67'52
8	0'00943	0'7142	4'454	55'002	72'58	3'60	68'98	68'88
9	0'00432	0'7137	4'394	54'916	74'76	3'60	71'16	71'06
10	0'00000	0'7135	4'358	54'835	—	—	(71'3)	(71'2)

sind die Meßergebnisse über die Orientierungspolarisation dieser Hexamethylentetramin-Wasser-Gemische wiedergegeben.

Durch Verbindung dieser gemessenen Punkte bis zum Wert für unendliche Verdünnung, der sich aus den in Tab. 3 wiedergegebenen Messungen in Gemischen mit Äther ergibt und mit dem Wert für Wasserdampf übereinstimmt, wurde mittels eines Stahl-lineals die wahrscheinlichste experimentelle Kurve unter Annahme monotonen Verlaufs extrapoliert. Denn es gelingt, die Polarisationskurven aller anderer Stoffe mit überwiegender Polypolassoziaton, die monotonen Verlauf zeigen, mit einem solchen elastischen Lineal bei angleichender Spannung desselben zur Deckung zu bringen.

Die mögliche Subjektivität bei diesem Verfahren wurde dadurch eingeschränkt, daß die beiden extrem möglichen Kurven strichliert eingezeichnet wurden und somit die Polarisationskurve im extrapolierten Teil durch ein Band ersetzt wurde, das aber keine erhebliche Breite zeigt.

Herr Prof. Dr. R. KREMANN, der sich seit Jahren mit der Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische beschäftigt, hat mich bei dieser Arbeit mit so manchem wertvollen Rat-schlag unterstützt, und ich danke ihm hiefür an dieser Stelle herzlichst.