

Die Ultraviolett-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische

(10. Mitteilung)

Das System Benzol-Heptan

Von

M. PESTEMER und T. LANGER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

In der 8. Mitteilung über die Ultraviolett-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische¹ wurde aufgezeigt, daß die Extinktionskoeffizienten des Benzols in Benzol-Aceton-Gemischen nicht der Mischungsregel gehorchen, d. h. daß das BEERSche Gesetz nicht über das ganze Mischungsgebiet gilt. Mutmaßlich werden also die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Elektronensprung in den Benzolmolekülen durch die Bildung verschiedener assoziierter Komplexe in den verschiedenen zusammengesetzten Gemischen beeinflußt. Aceton mit dem Dipolmoment $2,73 \times 10^{-18}$ ist als typisch polare Komponente anzusprechen, die im unverdünnten Zustand zu Quadrupolkomplexen assoziiert ist. Aus den Messungen der Orientierungspolarisation ergibt sich, daß Zusatz von Benzol entassoziierend auf das Aceton wirkt, wobei wahrscheinlich wiederum Komplexe von Aceton- und Benzolmolekülen infolge der durch den Induktionseffekt zwischen den polaren Aceton- und den Benzolmolekülen auftretenden Kräften gebildet werden. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die verhältnismäßig schwächere Komplexbildung zwischen zwei Kom-

¹ Über die U. V.-Absorpt. binärer Flüssigkeitsgemische:

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

8. Mitt.: M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Mh. Chem. **65** (1935) 252 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 604.

7. Mitt.: P. BERNSTEIN, Mh. Chem. **65** (1935) 248 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 600.

6. Mitt.: M. PESTEMER und G. SCHMIDT, Mh. Chem. **65** (1935) 245 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 597.

5. Mitt.: M. PESTEMER, Mh. Chem. **65** (1934) 1 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1934) 353.

4. Mitt.: M. PESTEMER, Z. Elektrochem. **40** (1934) 493.

ponenten ohne Dipolmoment, deren Zustandekommen man dann auf den Induktionseffekt zwischen den Teilmomenten der Quadrupole, vor allem aber auf den Dispersionseffekt der Elektronen zurückführen müßte, imstande ist, die Übergangswahrscheinlichkeit so zu beeinflussen, daß eine Abweichung vom BEERSchen Gesetz zu beobachten ist.

Wir wählten für diese Untersuchungen das System Benzol-Heptan, bei dem die komplexbildenden VAN DER WAALSSchen Kräfte infolge der nur geringen Teilmomente, es kommen ja nur Momente zwischen C- und H-Atomen, mit den ungefähren Größen von $0,4 \times 10^{-18}$ e. s. E. \times cm in Frage, mutmaßlich kaum auf Induktionseffekte, sondern praktisch wohl fast ausschließlich auf Dispersionseffekte zurückzuführen sein dürften.

Es wurde die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten ϵ von der Wellenzahl an unverdünntem Benzol und 8 Gemischen verschiedener Zusammensetzung von Benzol mit Heptan gemessen.

Benzol (mit bestimmtem Brechungsindex der Firma Kahlbaum) wurde dazu mit „Heptan aus Petroleum“ derselben Firma, das auf seine optische Durchlässigkeit vorher geprüft worden war, im Pyknometer bei der Versuchstemperatur von 20° gemischt, und zwar in Zusammensetzungen, wie sie einmal als „Mol % Benzol“, dann als „Mole Benzol im Liter Gemisch“ und als „Mole (Benzol+Heptan) im Liter Gemisch“ in den ersten Spalten der Tabelle 1 angegeben sind.

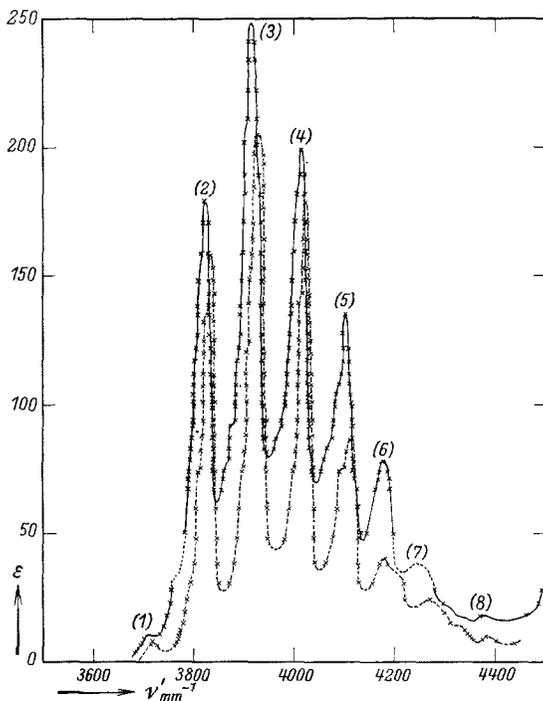


Fig. 1. — Benzol, unverdünnt;
- - - Benzol, 0,0789 molar in Heptan.

Die Absorptionskurven des unverdünnten Benzols und des verdünntesten Gemisches VIII sind in Figur 1 wiedergegeben.

Der Extinktionskoeffizient ε wurde so gerechnet, daß in das LAMBERT-BEERSche Gesetz ²

$$\varepsilon = \frac{\lg \frac{J_0}{J_D}}{c \cdot d}$$

für die Konzentration c die Mole Benzol im Liter eingesetzt wurden; die Extinktion bezieht sich also auf ein Mol Benzol im Liter. Bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes dürfte sich der Extinktionskoeffizient, also die Höhe der Kurven, nicht ändern, eine Forderung, die, wie Figur 1 zeigt, nicht erfüllt ist.

Tabelle 1.

Gemisch	Mol % Benzol	Mole Benzol im Liter Gemisch	Mole (Benzol + Heptan) im Liter	ν'_{\max} (3)	1 Mol Benzol i. L.		1 Mol Gemisch i. L.	
					ε_{\max} (3)	$\int_{3700}^{4400} \varepsilon d\nu'$	ε_{\max} (3)	$\int_{3700}^{4400} \varepsilon d\nu'$
0	100	11'36	11'36	3917	248	327	248	327
I	83'18	8'499	10'217	3923	237	291	177'3	217'7
II	—	5'492	—	3925	209	243	101'0	117'4
III	54'17	4'791	8'845	3925	208	237	87'72	99'95
IV	47'35	4'064	8'583	3925	208	224	74'41	80'13
V	19'65	1'5005	7'649	3926	206	215	27'21	28'4
VI	12'11	0'9002	7'4342	3929	206	210	16'33	16'64
VII	6'244	0'454	7'272	3929	206	207	8'233	8'254
VIII	1'104	0'0789	7'1449	3929	205	205 ³	1'424	1'424

Die Extinktionskoeffizienten im Maximum der Teilbande (3) des Benzols von allen Gemischen sind in Spalte 6 der Tabelle 1 wiedergegeben und in Figur 2 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische mit \times aufgetragen. Da für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektronensprunges im Benzol die Höhe eines Bandenmaximums nur dann ein Maß ist, wenn Charakter und Breite der Absorptionskurve sich nicht

² J_0 = Intensität des eintretenden Lichtes,

J_D = " " austretenden "

d = Schichtdicke in Zentimetern.

³ Wie in der 5. Mitteilung wurde hier die Flächeneinheit so gewählt, daß numerisch das Integral und der maximale Extinktionskoeffizient den gleichen Wert haben.

ändern, wurde die Summe aller Extinktionskoeffizienten in dem in Frage kommenden Wellenzahlbereich als das Integral $\int_{3700}^{4400} \epsilon d\nu'$ durch Planimetrieren des Flächeninhaltes der Absorptionskurven zwischen den Frequenzen $\nu' = 3700$ und 4400 mm^{-1} bestimmt. Dieses $\int_{3700}^{4400} \epsilon d\nu'$ ist in der 7. Spalte der Tabelle 1 für die verschiedenen Gemische wiedergegeben und in Figur 2 mit \circ eingetragen. Die vom BEERSchen Gesetz geforderte Konstanz des Extinktionskoeffizienten wird in der Figur 2 durch die strichlierte Horizontale angezeigt.

Das BEERSche Gesetz als Ausdruck für die Mischungsregel kommt besser in der in den vorhergehenden Mitteilungen ¹ gewählten Darstellungsart des Extinktionskoeffizienten zur Darstellung, wo für die Konzentration c die Mole Gemisch, also die Summe der Mole beider Komponenten, im Liter des Gemisches eingesetzt werden; diese Werte für den Extinktionskoeffizienten beziehen sich dann auf ein Mol des Gemisches im Liter, sie sind für das untersuchte System für

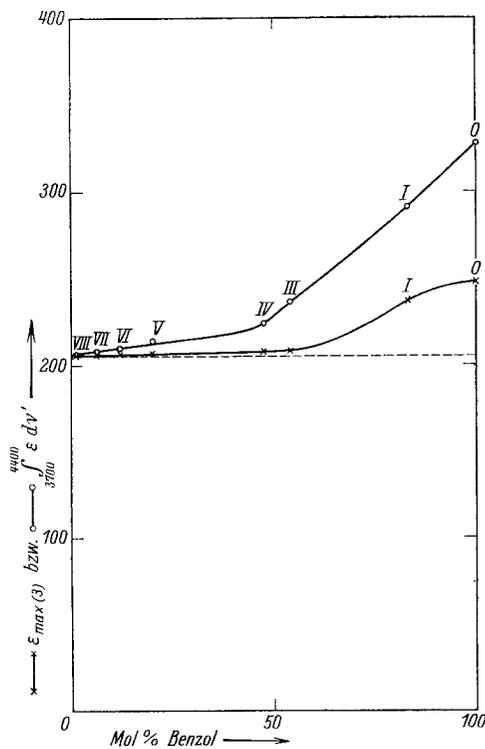


Fig. 2.

den Extinktionskoeffizienten im Maximum der dritten Teilbande

des Benzols in der achten, für das $\int_{3700}^{4400} \epsilon d\nu'$ in der letzten Spalte

der Tabelle wiedergegeben. Trägt man die so berechneten Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der molaren Konzentration der absorbierenden Komponente, also des Benzols, in einem

Diagramm auf, wie dies Figur 3 zeigt, so sollte die Extinktion nach dem BEERSchen Gesetz linear vom Werte der unverdünnten Substanz bis zum Nullwert der nicht absorbierenden Komponente abfallen (gestrichelte Geraden in Figur 3).

Aus beiden Figuren entnimmt man, daß das BEERSche Gesetz in dem betrachteten System einigermaßen im Gebiete größerer Verdünnung des Benzols mit Heptan erfüllt ist, nicht aber bei den Gemischen mit höherer Benzolkonzentration. In

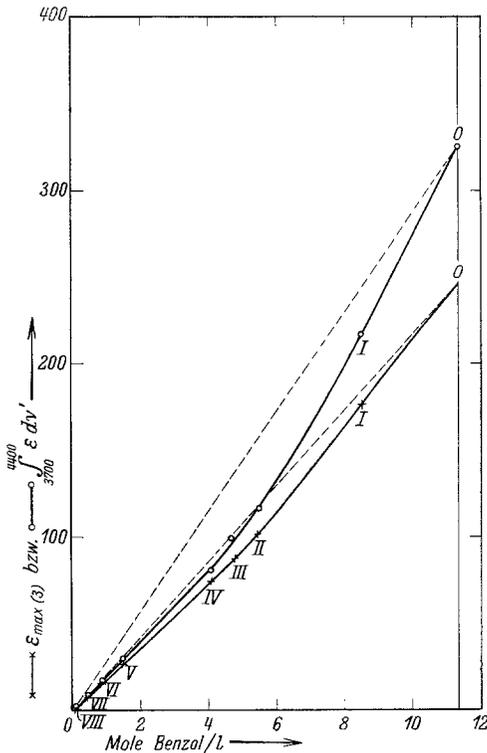


Fig. 3.

Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorigen Mitteilungen¹ ist also auch für dieses System das BEERSche Gesetz als ein Grenzgesetz anzusprechen, dessen Gültigkeitsbereich auf verdünnte Lösungen, in denen das Kraftfeld der zweiten Komponente als konstant anzusehen ist, beschränkt ist.

Außer der Erniedrigung der spezifischen molaren Extinktion des Benzols bei steigender Verdünnung mit Heptan ist, wie der Vergleich der Absorptionsbanden in Figur 1 zeigt, eine Verschiebung nach höheren Frequenzen zu beobachten. Als Charakteristik

um dafür ist die Wellenzahl des Teilbandenmaximums (3) in der 5. Spalte der Tabelle 1 eingetragen. Faßt man wie üblich das Spektrum der hoch verdünnten Lösung des Benzols in Heptan (gestrichelte Kurve) als das Normalspektrum dieser Substanz auf, so bewirkt der Übergang zur unverdünnten Substanz (vollauszogene Kurve) eine merklich bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande, die in gleicher Weise wie der Einfluß eines anderen Lösungsmittels auf die Änderung der Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand, zwischen

denen der Elektronensprung stattfindet, durch die Felder der umgebenden Moleküle zurückzuführen ist.

Zum *Experimentellen* ist zu bemerken, daß es hier ebenso wie in der 8. Mitteilung nicht möglich war, die kleinen Schichtdicken mit denen das verdünnte Benzol und das Gemisch 1 gemessen wurden, reproduzierbar herzustellen und unmittelbar zu bestimmen. Es wurden die Werte der hier verwendeten Schichtdicken (0'000416, 0'000557 *cm*) nachträglich durch Aufsetzen der gemessenen oberen Teile der Kurve auf die unteren Äste, die mit reproduzierbaren Schichtdicken bestimmt worden waren, durchgeführt. Dementsprechend sind die Extinktionskoeffizienten dieser Gemische mit einer größeren Fehlergrenze behaftet, wie auch aus der ungenauen Übereinstimmung mit den in Mitteilung 8 wiedergegebenen Messungen am unverdünnten Benzol hervorgeht. Die Extinktionsbestimmung in jenen Punkten, durch deren Aufeinandersetzen die Bestimmung der unbekanntes Schichtdicke erfolgte, wurde diesmal durch Messungen mit dem neuen Polarisationsphotometer der Firma Zeiss nach PESTEMER, wie es in seiner Anwendung durch PESTEMER und SCHMIDT⁴ beschrieben wurde, verfeinert. Außerdem wurden von verschiedenen Ergebnissen bei der Mittelung die niedrigeren Werte absichtlich bevorzugt, so daß die gefundene Abweichung vom BEERSchen Gesetz als tatsächlich bestehend gewährleistet ist. Auch die Werte für die maximale Extinktion der Teilbande 3 des Benzols wurden unter Benützung dieses Photometers genau bestimmt.

⁴ M. PESTEMER u. G. SCHMIDT, Mh. Chem. **69** (1936) 399 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 1069.