

Über den Depolarisationsgrad der Streustrahlung binärer Flüssigkeitsgemische

Von

R. KREMANN † und E. GASTINGER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. 2. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 3. 1938)

Die vorliegende Arbeit wurde als Anfang einer größeren Reihe von Untersuchungen der Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische von R. KREMANN begonnen und war zum größeren Teil vor seinem Ableben experimentell fertiggestellt. Nach Manuskripten, die sich im Nachlaß fanden, und den Laboratoriumsprotokollen konnten wir diese Veröffentlichung fertigstellen. M. PESTEMER.

In Gasen hängt nach R. GANS¹ der Depolarisationsgrad Δ_0 des seitlich gestreuten Lichtes, unter dem man das Verhältnis der Intensitäten I_p zu I_s des parallel bzw. senkrecht zur Einfallrichtung des erregenden Lichtes schwingenden Streulichtes versteht, direkt mit den Teilpolarisierbarkeiten g_1 , g_2 und g_3 bzw. deren gegenseitigem Verhältnis, das ein Maß für die Anisotropie des Moleküls ist, zusammen:

$$\frac{10 \Delta_0}{6-7 \Delta_0} = \frac{(g_2-g_3)^2 + (g_3-g_1)^2 + (g_1-g_2)^2}{(g_1+g_2+g_3)^2}.$$

In Flüssigkeiten treten als Ursachen für die Depolarisation noch Schwarmbildungen durch VAN DER WAALSsche Kräfte hinzu, die einerseits zu Dichteschwankungen (optischen Schlieren), andererseits zur Anisotropie kleiner Flüssigkeitselemente führen können. Nach R. GANS¹ gilt für den Depolarisationsgrad Δ von Flüssigkeiten:

$$\frac{15 \Delta}{6-7 \Delta} = \frac{a}{b}$$

wobei a ein Maß für die Anisotropie bei gegebener Temperatur T und Dichte ρ ist, während b den durch Dichte- und Konzentrationsschwankungen bedingten Anteil darstellt, der mit der Kompreßibilität β und dem Brechungsindex ν zusammenhängt:

$$b = \beta(\nu^2 - 1)^2.$$

¹ R. GANS, Z. Physik 17 (1926) 386; siehe auch ^{1a} R. GANS, Z. Physik 30 (1924) 231.

Es ist nun klar, daß man die Messung des Depolarisationsgrades der Streustrahlung zur Erforschung der Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische verwenden kann. Denn wenn sich die Komponenten solcher zu Komplexen zusammenlagern (Verbindungsbildung) oder assoziierte Komponenten im Gemisch zerfallen oder zu neuen sich zusammenschließen, werden damit Änderungen der Symmetrie der elektrischen Ladungsverteilung verbunden sein, die sich durch Änderung von Δ kundtun. Man kann dann annehmen, daß diese Abweichungen von den additiven Werten des Depolarisationsgrades charakteristisch sein werden für die Arten des Verhaltens binärer Gemische, nämlich normales Verhalten normaler Komponenten, Quadrupol- oder Kettenassoziation bzw. Zerfall derartig assoziierter Komponenten.

Nun liegen wohl schon Arbeiten über Messungen des Depolarisationsgrades der Streustrahlung binärer Flüssigkeitsgemische von H. FÜRTH², W. H. MARTIN und S. LEHRMANN³, J. C. KAMESVARA RAV⁴, S. R. RAO⁵, R. GANS und H. A. STUART⁶ sowie von S. PARTHASARATHY⁷ vor, jedoch zeigt die kritische Arbeit von GANS und STUART⁶ sowie die von VOLKMANN⁸, daß bei den großen Fehlerquellen dieser Methode nur bei Messungen, die mit derselben Methodik und Apparatur unter größter Sorgfalt ausgeführt werden, vergleichbare Werte zu erwarten sind. Unter solchen Bedingungen sollte von uns zunächst die Änderung des Depolarisationsgrades mit der Zusammensetzung der Gemische an einigen typischen binären Systemen untersucht werden. Eine eingehendere Diskussion über den Anteil der Anisotropie einerseits, der Dichte- und Konzentrationsschwankungen andererseits, wie sie GANS und STUART⁶ unter Heranziehung weiterer physikalischer Eigenschaften, wie Kompreßibilität, Brechungsindex und Partialdampfdruck durchgeführt haben, war vorerst nicht geplant.

Diese Untersuchung wurde erst ermöglicht durch eine Subvention von 200 holländischen Gulden der Amsterdamer Akademie aus der VAN'T HOFF-Stiftung, für die auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei, im besonderen den sehr verehrten Kollegen

² H. FÜRTH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **124** (1915) 577.

³ W. H. MARTIN und S. LEHRMANN, J. phys. Chem. **26** (1922) 75.

⁴ J. C. KAMESVARA RAV, Proc. Ind. Acad. Soc. **9** (1924) 19.

⁵ S. R. RAO, Indian J. Physics **2** (1927) 7.

⁶ R. GANS und H. A. STUART, Z. Physik **86** (1933) 765.

⁷ S. PARTHASARATHY, Indian J. Physics **8** (1934) 275.

⁸ H. VOLKMANN, Ann. Physik **24** (1935) 457.

E. COHEN und A. SMITS, die das Ansuchen vermittelt und befürwortet haben.

Experimenteller Teil.

Die experimentelle Bestimmung des Depolarisationsgrades erfolgte nach der Methode von GANS¹. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, deren positive Kohle mit einem Durchmesser von nur 5 mm bei einem Betriebsstrom von 10 Ampère eine hohe Flächenhelligkeit ergab. Der Krater wurde auf eine Lochblende mit 2 mm Öffnung abgebildet und diese durch eine weitere Linse im unendlichen abgebildet, so daß ein weitgehend paralleles Lichtbüschel erhalten wurde. Dieses trat durch einen würfelförmigen Kasten, in den das kugelförmige Meßgefäß zentrisch eingesetzt werden konnte, wobei der Kasten mit einer Flüssigkeit von möglichst gleichem Brechungsindex wie die Meßflüssigkeit gefüllt wurde, um optische Homogenität zu erreichen. Durch Ansatzstutzen konnte senkrecht zur Einfallsrichtung des Primärstrahls das Streulicht beobachtet werden, wobei durch sorgfältige Schwärzung aller Apparateile und Anbringung von Blenden jedes falsche Licht vermieden wurde. Die Messung des Depolarisationsgrades erfolgte durch Zerlegung des Streulichtes in seine senkrecht- und waagrechtsschwingende Komponente durch ein WOLLASTON-Prisma und Schwächung derselben auf gleiche Intensität durch Einstellung eines *Nicols* auf den Winkel α gegen die senkrechte Ebene des WOLLASTON-Prismas. Aus dem Winkel α , der durch Mittelung der Ablesungen in zwei benachbarten Quadranten erhalten wurde, ergibt sich der Depolarisationsgrad Δ aus:

$$\Delta = \frac{J_p}{J_s} = \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Die von VOLKMANN⁸ sorgfältig festgestellten Fehlerquellen: Mangelhafte Justierung der optischen Apparatur, mangelnde Parallelität des erregenden Lichtes, besonders durch Änderung des Brechungsindex zwischen Füllflüssigkeit und Meßflüssigkeit wurden von uns im einzelnen genauestens berücksichtigt und durch besondere Versuche mit Substanzen bekannten Depolarisationsgrades überprüft. Auf die wesentlichste Fehlerquelle, das Vorhandensein von Staub in der Meßflüssigkeit, wurde besonderes Augenmerk gelenkt. Nachdem längere Versuche von Herrn O. SCHMOTZER, dem wir hierfür danken, gezeigt hatten, daß Methoden, bei denen der Dampf der destillierenden Flüssigkeiten

durch Watte oder Glaswolle filtriert wird, die Flüssigkeiten nicht vollkommen entstauben und die Werte nicht reproduzierbar werden, gingen wir zur Destillationsmethode von MARTIN⁹ und von DAURE¹⁰ über. Die Flüssigkeiten wurden dabei in sorgfältig gereinigten und getrockneten Zweikugelhöhen im Hochvakuum umgedunstet, in der Meßkugel mit dem Kondensat gespült und von neuem umgedunstet. Eine Meßreihe an Benzol ergab, daß nach 5 Destillationen und Spülungen der Depolarisationsgrad bereits konstant ist. Wir wiederholten die Operation grundsätzlich 10 Mal.

Tabelle 1.

Werte des Depolarisationsgrades für organische Substanzen nach eigenen Messungen und anderen Autoren.

Substanz	Depolarisations- grad $\Delta \cdot 10^2$	B e o b a c h t e r
n-Hexan (synthetisch) (aus Petroleum) Benzol	10·0	MARTIN und LEHRMANN 1922
	9·9	KRISHNAN 1925
	9·95 ± 0·1	CABANNES 1929
	10·4	PARTHASARATHY 1932
	9·9	Eigene Messungen
	9·7	" "
	45·0	GANS und STUART 1933
	42·0	CANALS und PEYROT 1933
	43·8	PARTHASARATHY 1934
	48·5	MARTIN und LEHRMANN 1922
	39·8	RAMAN und RAY 1923
	44·5	GANS 1924
	47·0	KRISHNAN 1925
	43·8	ROCARD 1925
	43·4	BANERJEE 1927
42·0 ± 0·5	CABANNES 1929	
43·2	Eigene Messungen (Mittelwert)	
Chloroform	21·1	PARTHASARATHY 1934
	23·8	GANS 1924
	24·2	KRISHNAN 1925
	15·0	RAMAN und RAY 1923
	15·0	MARTIN 1920
	20·3	Eigene Messungen (Mittelwert)
Aceton	20·8	PARTHASARATHY 1934
	23·6	KRISHNAN 1925
	23·1	Eigene Messungen (Mittelwert)

⁹ H. MARTIN, Pr. Trans. Soc. Can. III 7 (1913) 219.

¹⁰ P. DAURE, C. R. Akad. Sci. Paris 186 (1928) 1533, 1833.

Die Konzentrationsbestimmung in den binären Flüssigkeitsgemischen wurde durch Messung des Brechungsindex und Extrapolation aus dem vorher bestimmten Brechungsindex-Konzentrations-Diagramm durchgeführt. Die Δ -Messung wurde stets bei einer Temperatur von $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$ durchgeführt. Um einen Überblick über die Fehlergrenzen der Methodik zu gewinnen, sind in Tabelle 1 die Werte von 4 Testsubstanzen, gemessen von verschiedenen Autoren, unseren Meßergebnissen gegenübergestellt.

Es wurde der Depolarisationsgrad an verschiedenen Gemischen folgender Systeme gemessen:

1. Benzol-Heptan, 2. Benzol-Chloroform, 3. Aceton-Chloroform. Benzol von KAHLBAUM p. A. wurde 6 Stunden über Natrium gekocht und über frischem Natrium abdestilliert ($n_D^{20} = 1.50114$). Hexan aus Petroleum von KAHLBAUM wurde über Natrium getrocknet und destilliert und die Fraktion zwischen 67.8 und 68.4° bei 722 mm Hg verwendet ($n_D^{20} = 1.37931$). Außerdem wurde n-Hexan synthetisch mittels GRIGNARDScher Reaktion nach der Vorschrift von FISCHER und KLEMM¹¹ hergestellt, um ein vollkommen reines n-Hexan, frei von Isomeren zu erhalten. (Sdp.: $66-68^\circ$ bei 722 mm Hg , $n_D^{20} = 1.37558$). Da n-Hexan, synthetisch, und Hexan aus Petroleum praktisch den gleichen Depolarisationsgrad haben, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, und dies auch bei zwei Gemischen gleicher Konzentration mit Benzol der Fall war, führten wir unsere Messungen im System Benzol-Hexan mit dem billigeren Produkt aus Petroleum durch. Chloroform p. A. von KAHLBAUM wurde 3 Mal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt, um Alkohol zu entfernen, dann mit CaCl_2 getrocknet und über P_2O_5 destilliert ($n_D^{20} = 1.44652$). Aceton aus der Bisulfitverbindung von KAHLBAUM wurde mit etwas KMnO_4 -Lösung gekocht, abdestilliert, mit CaCl_2 getrocknet und dann über P_2O_5 abdestilliert $n_D^{20} = 1.35882$.

Tabelle 2.

Depolarisationsgrad der Streustrahlung am System Benzol-n-Hexan.

Molenbruch k des Benzols	Depolarisationsgrad $\Delta \cdot 10^2$ (Mittelwert)
1.00	43.2
0.81	30.3
0.50	21.2
0.37	17.3
0.29	16.7
0.00	9.7

¹¹ W. FISCHER und W. KLEMM, Z. physik. Chem. A **147** (1930) 275.

Tabelle 3.
Depolarisationsgrad der Streustrahlung am System Benzol-Chloroform.

Molenbruch k des Benzols	Depolarisationsgrad $\Delta \cdot 10^2$ (Mittelwert)
1'00	43'2
0'87	38'8
0'73	35'8
0'42	29'7
0'26	25'7
0'00	20'3

Tabelle 4.
Depolarisationsgrad der Streustrahlung am System Aceton-Chloroform.

Molenbruch k des Acetons	Depolarisationsgrad $\Delta \cdot 10^2$ (Mittelwert)
1'00	23'1
0'95	24'8
0'77	26'8
0'54	23'8
0'39	21'4
0'00	20'3

Versuchsergebnisse.

In den Tabellen 2 bis 4 und den Figuren 1 bis 3 ist die Abhängigkeit des Depolarisationsgrades der binären Gemische von ihrer Zusammensetzung in den jeweiligen Systemen wiedergegeben.

1. Im System Benzol-Hexan (Fig. 1) stimmen unsere Werte gut mit denen von GANS und STUART⁶, nicht hingegen mit denen von MARTIN und LEHRMANN⁸ sowie von PARTHASARATHY⁷ überein. Da wir ähnliche positive Abweichungen stets erhielten, wenn wir mit durch Watte filtrierten Gemischen arbeiteten, vermuten wir, daß diese Forscher keine völlige Staubfreiheit erzielt haben. Daß dieses System, dessen beide Komponenten dipolmomentsfrei sind, keinen additiven Verlauf sondern deutlich negative Abweichung von demselben zeigt, ist ein Beweis für die Empfindlichkeit des Depolarisationsgrades auch auf schwache Assoziationen dipolmomentsfreier Substanzen. Da nach den Messungen der Ultraviolettaborption in diesem binären System von PESTEMER und LANGER¹² das Benzol bei Verdünnung mit Hexan Ver-

¹² M. PESTEMER und T. LANGER, *Mh. Chem.* **70** (1937) 20 bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb)* **146** (1937) 20.

änderungen erleidet, ist anzunehmen, daß vor allem die Benzolmoleküle durch die Störung einer lockeren Assoziation unter sich bei Zusatz von Hexan in einfachere Komplexe zerfallen und

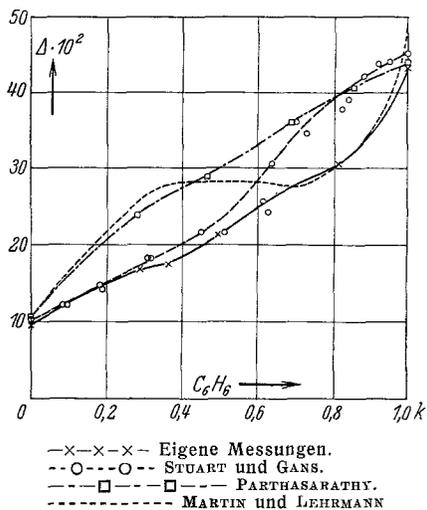


Fig. 1. Depolarisationsgrad der Gemische Benzol-n-Hexan.

so die negativen Abweichungen im Verlauf des Depolarisationsgrades bedingen.

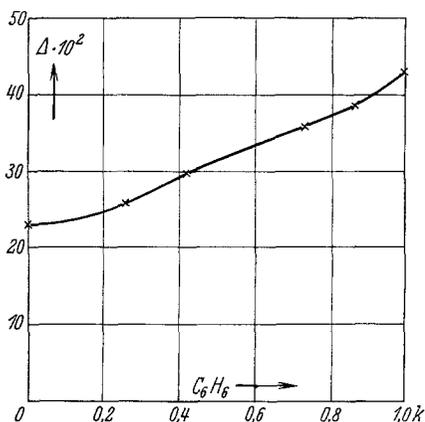


Fig. 2. Depolarisationsgrad der Gemische Benzol-Chloroform.

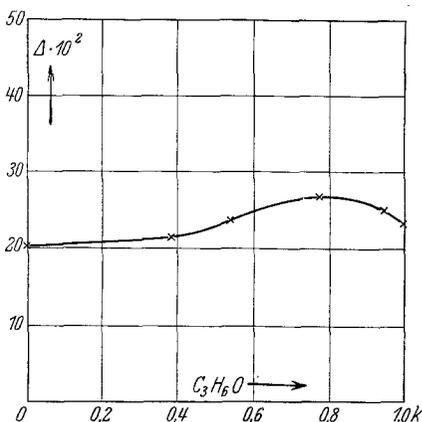


Fig. 3. Depolarisationsgrad der Gemische Aceton-Chloroform.

2. Das System Benzol-Chloroform hat nach WILLIAMS und KRCHMA¹³ eine lineare Abhängigkeit der Orientierungspolarisation

¹³ J. W. WILLIAMS und I. J. KRCHMA, J. Amer. chem. Soc. **49** (1929) 1676.

von der Zusammensetzung. Daraus ist zu schließen, daß das Chloroform keine ausgesprochene Ketten- oder Quadrupolassoziation zeigt, sondern entweder nicht assoziiert ist oder wahrscheinlich in lockeren Gemischen dieser beiden Assoziationsformen auftritt, so daß sich das mittlere Dipolmoment bei Verdünnung mit Benzol nicht ändert. Offenbar kompensieren sich nun in den Gemischen diese lockeren Assoziations- und Entassoziationseffekte mit denen des Benzols hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Depolarisationsgrad der Streustrahlung, so daß sich der beobachtete, praktisch additive Kurvenverlauf desselben (Fig. 2) ergibt.

3. In den Mischungen von Aceton mit Chloroform tritt, wie aus dem positiven Verlauf der Orientierungspolarisationskurven nach GRAFFUNDER und HEYMANN¹⁴ hervorgeht, bei steigender Konzentration von Chloroform eine steigende Entassoziation der Aceton-Quadrupol-Assoziate auf (vgl: KREMANN und FRUHWIRTH)¹⁵. Nach Fig. 3 bewirkt dieser Zerfall von Komplexen in den Gemischen einen positiven Verlauf des Depolarisationsgrades.

In einer zweiten Mitteilung sollen Messungen an einigen weiteren binären Systemen typischen Charakters mitgeteilt werden.

¹⁴ W. GRAFFUNDER und E. HEYMANN, Z. Physik **72** (1932) 774.

¹⁵ R. KREMANN und O. FRUHWIRTH, Österr. Chem.-Ztg. **40** (1937) 226.