

Über den Depolarisationsgrad der Streustrahlung binärer Flüssigkeitsgemische

(II. Mitteilung)

Von

H. FLASCHKA und E. GASTINGER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 4. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 4. 1938)

Die vorliegende Arbeit schließt sich unmittelbar an die Veröffentlichung von R. KREMANN und E. GASTINGER¹ an und bringt in Fortsetzung derselben die Messungen an drei besonders charakteristischen binären Systemen: 1. Dekalin-Hexan, 2. Anilin-m-Kresol und 3. Allylsenfö-Piperidin.

Dekalin und Hexan haben kein Dipolmoment und sind als unassozierte Stoffe charakteristisch. Demnach wäre Additivität der Eigenschaftswerte und auch des Depolarisationsgrades in ihren Gemischen zu erwarten. R. GANS und H. A. STUART² haben den Depolarisationsgrad mit dem Dampfdruck formelmäßig in Verbindung gebracht. WEISSENBERGER, HENKE und SPERLING³ konnten bei Dampfdruckmessungen an diesem binären System eine Abweichung von der RAOULT-VAN'T HOFF'schen Linie in schwach positivem, von der VAN LAARSchen Linie in schwach negativem Sinne nachweisen. Dadurch scheint eine schwache Abweichung von additivem Verhalten in den Bereich der Möglichkeit gerückt.

Anilin und m-Kresol geben, wie R. KREMANN⁴ aus Schmelzdiagrammen geschlossen hat, eine 50:50 molprozentige Anlagerungsverbindung für den festen Zustand. KREMANN und EHRlich⁵ haben die innere Reibung dieses Systems gemessen und fanden ein Maximum in der η -c-Kurve bei ca. 80 mol% m-Kresol, was auf Dissoziation dieser Verbindung in der Schmelze zurückgeführt

¹ R. KREMANN und E. GASTINGER, Mh. Chem. 71 (1938) 424 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 147 (1938) 52.

² R. GANS und H. A. STUART, Z. Physik. 86 (1933) 765.

³ WEISSENBERGER, HENKE und SPERLING, Mh. Chem. 46 (1926) 483.

⁴ R. KREMANN, Mh. Chem. 27 (1906) 91.

⁵ R. KREMANN und EHRlich, Mh. Chem. 28 (1907) 831.

wird⁶. KREMANN und BOGANOVICS⁷ haben die Dissoziation dieser Verbindung auch bei Lösen in Benzol studiert und in diesem Falle neben der Dissoziation der Verbindung einen starken Zerfall der m-Kresol-Assoziate nachgewiesen. Es läßt sich also für dieses System eine starke Abweichung vom additiven Verlauf gegebenenfalls mit Auftreten eines Maximums oder Minimums erwarten.

Beim System Allylsenfö-Piperidin haben N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY⁸ aus der Kurve der inneren Reibung und Dichte, R. KREMANN und O. FRUHWIRTH⁹ aus der Orientierungspolarisation und U. V.-Absorption den Bestand einer äquimolaren Verbindung nachgewiesen. Auch die von uns zwecks Konzentrationsbestimmung gemessene Abhängigkeit des Brechungsindex (n_D^{20}) von der Zusammensetzung der Gemische zeigt bei der graphischen Darstellung ein stark ausgeprägtes Maximum beim Molenbruch 0,5. Die Verbindungsbildung ist sehr fest und Dissoziation tritt auch in hoher Verdünnung der binären Gemische durch eine dritte Flüssigkeit (Hexan, Alkohol)⁷ kaum auf.

Das beim System Anilin-m-Kresol Gesagte gilt daher auch hier, und zwar in stärkerem Maße, da die Verbindung fester ist.

Experimenteller Teil.

Über die Versuchsanordnung, sowie über die Entstaubung der Substanzen wurde schon in Mitteilung I berichtet. Es hat sich daran nichts geändert. Nur für das Senfö wurde eine Neuerung eingeführt.

Hexan. Es gelangte das von KAHLBAUM gelieferte Hexan aus Petroleum zur Verwendung, welches nach der in Mitteilung I gegebenen Anleitung gereinigt wurde.

Dekalin (Dr. FRÄNKEE und Dr. LANDAU reinst) wurde mehrere Tage über Oleum bei 100° geschüttelt und mit H₂O gewaschen, von Natrium abdestilliert und fraktioniert. Die bei Sdp.₇₃₁ = 187—189° übergehende Fraktion wurde verwendet (n_D^{20} = 1,47526).

m-Kresol (KAHLBAUM reinst) wurde bei 200—201° destilliert (n_D^{20} = 1,54134).

⁶ Vgl. auch P. BERNSTEIN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1935) 600; bzw. Mh. Chem. 65 (1935) 248.

⁷ R. KREMANN und V. BOGANOVICS, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 124 (1915) 607; bzw. Mh. Chem. 37 (1915) 59.

⁸ N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY, Z. physik. Chem. 83 (1913) 492.

⁹ R. KREMANN und O. FRUHWIRTH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 925; bzw. Mh. Chem. 69 (1936) 319.

Anilin (KAHLBAUM p. A.) wurde durch Umdunsten im Hochvakuum farblos erhalten ($n_D^{20}=1.58644$).

Piperidin (KAHLBAUM rein) wurde über Natrium destilliert. Sdp. = 105.5—106.0 ($n_D^{20}=1.45373$).

Allylsenföl (KAHLBAUM) wurde durch Umdunsten im Hochvakuum gereinigt ($n_D^{20}=1.52780$).

Schon KURNAKOW und ŽEMČUŽNY berichteten, daß sich Allylsenföl und Piperidin unter Freiwerden großer Wärmemengen vereinigen, was Zersetzung zur Folge hat. Eine staubfreie Destillation war hier nicht möglich, weil das tiefer siedende Piperidin zuerst übergeht und sich beim Zurückspülen mit dem Senföl unter Verpuffen vereinigt und schließlich im Kölbchen nur mehr eine braune zähe Masse übrigbleibt. Es wurde daher das in Fig. 1

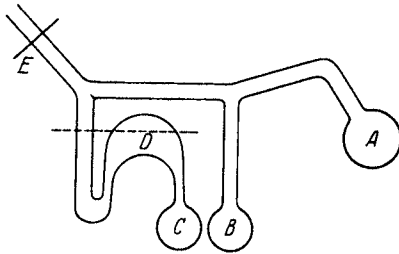


Fig. 1.

abgebildete Destillationsgefäß entwickelt. Bei C wird das Senföl, bei A das Piperidin eingefüllt, was durch Verwendung eines langstieligen Trichters und durch Drehen leicht möglich ist, sodann wird evakuiert und bei E abgeschmolzen. Die Kugel A und der Teil CD (bis zur punktierten Linie) werden in Wasserbäder getaucht, und zwar so, daß CD um 5—6° wärmer ist als A. Die Kugel B wird mit fließendem Wasser gekühlt, wodurch das Piperidin von A nach B dunstet, ohne sich in C mit dem Senföl vereinigen zu können. Beim Zurückspülen des Piperidins nach A bleibt das Senföl in D und rinnt beim Aufrichten des Kolbens wieder nach C zurück. Ist dieser Vorgang zehnmal wiederholt und dadurch der Kolben B staubfrei, wird das Piperidin in A belassen, das Wasserbad von dort entfernt und bei CD die Temperatur langsam gesteigert, so daß das Senföl nach B dunstet. Ist dort die gewünschte Menge angesammelt wird A wieder erwärmt und das Piperidin so langsam als möglich in das Senföl hineingedunstet (starke Wasserkühlung). Die Dunstgeschwindigkeit ist leicht an der Stärke der auftretenden Schlieren zu erkennen. Die so hergestellten Gemische zeigen nur manchmal einen zarten, gelblichen Schimmer, der bei längerem Stehen stärker wird.

Die Messung des Depolarisationsgrades wurde gleich nach Herstellung der Gemische durchgeführt. Dies war wichtig, denn für

das äquimolare Gemisch z. B. zeigte sich nach dem Stehen folgende Zunahme des Depolarisationsgrades: nach Herstellung des Gemisches betrug $10^2 \Delta : 42,3$, nach 20 Stunden 47,2 und nach weiteren 20 Stunden 52,0. Da sich der gelbe Farbton ebenfalls verstärkte, liegt die Vermutung nahe, daß beides durch Zersetzung hervorgerufen wird.

Die Werte der reinen Substanzen sind in Tabelle 1 wiedergegeben und, soweit vorhanden, denen anderer Autoren gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Name	$10^2 \cdot \Delta$	Literatur
Hexan	10,6	Siehe Arbeit I
Dekalin	17,6	W. LAUTSCH, Z. physik. Chem. (B) 1 (1928) 115
	17,0	Eigene Messung
Anilin	60,0	K. S. KRISHNAN, Philos. Mag. 50 (1925) 697
	60,0	A. N. BANERJEE, Indian. J. Physics 2 (1927) 57
	59,6	Eigene Messung
m-Kresol	55,7	Eigene Messung
Piperidin	6,92	Eigene Messung
Allylsenföl	50,1	Eigene Messung

Versuchsergebnisse.

In den Tabellen 2—4 und den Figuren 2—4 ist die Abhängigkeit des Depolarisationsgrades der untersuchten binären Gemische in den betreffenden Systemen wiedergegeben.

1. Im System Dekalin-Hexan mit den verhältnismäßig geringsten zwischenmolekularen Kräften finden wir erwartungsgemäß einen flachen von der Additivität nur wenig abweichenden negativen Verlauf.

2. Im System Anilin-m-Kresol, in dem typisch Zerfall, assoziierter Komplexe der reinen Stoffe und Neubildung gemischter Komplexe vorliegt, macht sich dies durch starke Abweichung vom additiven Verlauf unter Ausbildung eines Minimums bemerkbar.

3. Allylsenföl-Piperidin, bei dem besonders ausgeprägte Verbindungsbildung zwischen den beiden Komponenten auftritt, zeigt

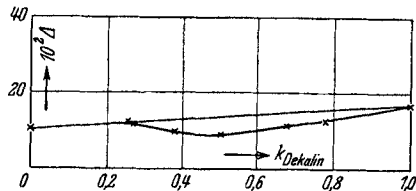


Fig. 2.

ebenfalls starke Abweichung vom additiven Verhalten, und zwar in positiver Richtung.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß der Depolarisationsgrad der Streustrahlung bei binären Gemischen wohl auf Änderungen des Assoziationszustandes mit wachsender Zusammen-

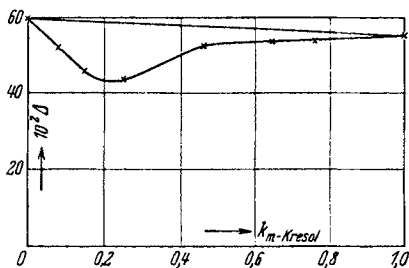


Fig. 3.

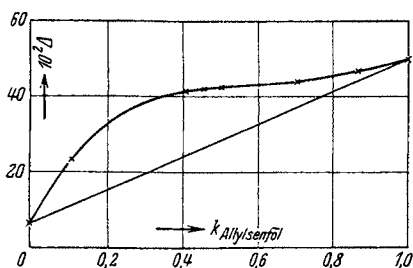


Fig. 4.

setzung deutlich anspricht. Gerade das System Allylsensöl-Piperidin zeigt jedoch, daß ein selektives Ansprechen auf Verbindungsbildung nicht statt hat; denn andere physikalische Eigenschaften zeigen in diesem System die äquimolare Verbindung scharf durch

Tabelle 2.

Gemisch	k Dekalin	$10^2 \Delta$
—	0'00	10'60
1	0'26	12'70
2	0'28	11'70
3	0'38	9'70
4	0'50	9'15
5	0'68	11'61
6	0'77	13'82
—	1'00	17'00

ein Maximum an, während beim Depolarisationsgrad die stärkste Abweichung vom additiven Verhalten durchaus nicht beim Molenbruch 0'5 liegt. Dies liegt daran, daß sich der Symmetriegrad der Verbindungen durchaus nicht markant von dem der Komponenten unterscheiden muß und daß darüber hinaus der Depolarisationsgrad nicht durch die Anisotropie allein bestimmt wird, sondern daß auch die Kompressibilität und Polarisierbarkeit ihn mitbestimmen. Eindeutige Ergebnisse über den Zustand binärer Gemische werden durch Messungen des Depolarisationsgrades der Streustrahlung allein daher kaum zu erhalten sein. Es gilt für

diese Eigenschaft in erhöhtem Maße das, was von allen physikalischen Eigenschaften zu sagen ist, nämlich daß nur durch Heranziehen einer ganzen Anzahl derselben unter gegenseitiger

Tabelle 3.

Gemisch	k m-Kresol	$10^2 \Delta$
—	0'00	59'6
1	0'08	52'9
2	0'15	46'0
3	0'25	43'8
4	0'46	52'4
5	0'65	54'0
6	0'76	54'0
—	1'00	55'7

Tabelle 4.

Gemisch	k Senföl	$10^2 \Delta$
—	0'00	6'92
1	0'10	24'40
2	0'41	42'00
3	0'45	42'10
4	0'50	43'30
5	0'70	44'20
6	0'86	47'20
—	1'00	50'10

Berücksichtigung und Auswägung der Ergebnisse eingehendere Erkenntnisse über die Konstitution der Materie gewonnen werden können.

Herrn Privatdozenten Dr. MAX PESTEMER danken wir für seine Hilfe bei der Diskussion der Versuchsergebnisse.