

seine Deutung. Bei ihm nimmt die Aktivierungsenergie des N<sub>2</sub>O-Zerfalls an Nickel beim Überschreiten des Curie-Punktes plötzlich zu, entsprechend einer schwächeren elektronischen Wechselwirkung. Andererseits ist die Elektronenaustrittsarbeit von Ni oberhalb des Curie-Punktes nach Cardwell<sup>21</sup> um 0,2 eV größer als unterhalb. Die Polarisation der Metallelektronen wird also durch das Überschreiten des Curie-Punktes erschwert, so daß die Bindung

zwischen O und N<sub>2</sub> in der adsorbierten N<sub>2</sub>O-Molekel weniger gelockert wird als unterhalb des Curie-Punktes. Für die Aktivierung der adsorbierten N<sub>2</sub>O-Molekülen muß daher eine größere thermische Energie aufgewendet werden.

Die Durchführung der Versuche wurde durch Mittel ermöglicht, welche die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Niedersächsische Ministerium für Wirtschaft und Verkehr (ERP-Mittel) sowie der Verband der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten.

<sup>21</sup> A. B. Cardwell, Physic. Rev. 76, 125 [1949].

## Über den Volumeneffekt in binären Gemischen einiger organischer Flüssigkeiten

Von HANS-GÜNTHER MARKGRAF und ALEXANDER NIKURADSE

Aus dem Institut für Elektronen- und Ionenforschung an der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 9a, 27—34 [1954]; eingegangen am 20. September 1953)

Der Volumeneffekt einer Reihe binärer Gemische organischer Flüssigkeiten wurde untersucht, um festzustellen, inwieweit der Volumeneffekt allein bzw. in Verbindung mit anderen physikalischen Eigenschaften des Gemisches Aussagen auf die zwischenmolekulare Wechselwirkung der Teilchen A und B der Gemischpartner zuläßt.

Es lassen sich allgemeine Gesichtspunkte für die Einteilung von Gemischttypen in Verbindung mit dem zu erwartenden Volumeneffekt herleiten. Die untersuchten Gemischpaare entsprechen in den meisten Fällen den Folgerungen. Insbesondere konnten große Kontraktionen bei den Gemischen festgestellt werden, in denen die Wirkung von Wasserstoffbrücken naheliegt. Die Volumenbeanspruchung verschiedenartiger Gemische mit den untersuchten Chlorkohlenwasserstoffen liegt immer in der Reihenfolge CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>=CHCl. In Sonderfällen lässt der Volumeneffekt einige Aussagen auf die zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen den Teilchen A und B eines binären Gemisches zu. In Verbindung mit anderen physikalischen Eigenschaften des Gemisches, wie der Verschiebung der Raman-Valenzfrequenzen und der elektrischen Polarisation, werden die aus dem Volumeneffekt gewonnenen Aussagen erhärtet.

### 1. Problemstellung

Wird das Volumen  $V_A$  einer Flüssigkeit A mit dem Volumen  $V_B$  einer Flüssigkeit B gemischt, so ist im allgemeinen das Volumen  $V_{AB}$  des Gemisches nicht gleich der Summe der Einzelvolumina  $V_A$  und  $V_B$ , und es gilt

$$V_A + V_B = V_{AB} \pm \Delta V.$$

Diese Volumenänderung wird hervorgerufen durch das Zusammenspiel eines geometrischen Packungseffektes mit zwischenmolekularen Kraftwirkungen. Ein positiver Volumeneffekt (Dilatation) tritt dann in Erscheinung, wenn das Gemisch aus indifferenten Molekülen mit vollständig abgesättigten Valenzen (z. B. den Paraffinen) besteht und wenn sich die beiden Molekülsorten in ihrer Größe nicht allzusehr voneinander unterscheiden. Bei Gemischen, zwi-

schen deren Komponenten zwischenmolekulare Kraftwirkungen z. B. infolge von Wasserstoffbrücken bestehen, wird man meistens eine Volumenkontraktion beobachten. Hier wird die Auswirkung der zwischenmolekularen Nahewirkungskräfte der beiden Flüssigkeiten den geometrischen Packungseffekt überwiegen. Wenn eine selbst assozierte Komponente im Gemisch entassoziiert wird, so kann es zu einem positiven Volumeneffekt kommen.

Aus dem Volumeneffekt allein lassen sich allerdings keine bindenden Schlüsse auf die zwischenmolekulare Wechselwirkung im Gemisch ziehen; wird er aber mit anderen physikalischen Eigenschaften des Gemisches in Verbindung gebracht wie z. B. mit dem Brechungsindex, den Veränderungen der Schwingungsfrequenzen bestimmter Gruppen, der elektrischen Polarisation und der Mi-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

schungswärme, so trägt er zu der Gewinnung von Aussagen über die Wechselwirkung der das Gemisch aufbauenden Moleküle bei.

Die älteren Messungen des Volumeneffektes sind in den einschlägigen Monographien referiert und meist in Verbindung mit kalorischen und thermodynamischen Daten diskutiert<sup>1</sup>. Aus der Reihe der neueren Untersuchungen seien zunächst die Messungen von Harms an binären Gemischen von Alkoholen mit dipollosen Lösungsmitteln genannt. Harms<sup>2</sup> versucht das Zustandekommen des Volumeneffektes als eine Überlagerung von Solvationsvorgängen über die Entassoziation der polaren Komponente zu verstehen. Meares<sup>3</sup> studierte den Volumeneffekt in binären Gemischen des Äthylacetats und des 1,3-Butandiol-diacetats mit Diäthyl- und Dibutylestern der Dicarbonsäuren sowie mit Phthalsäureestern, um den rein sterischen Packungseffekt herauszuschälen. Schultze<sup>4</sup> fand Dilatationen in den von ihm untersuchten Gemischen dipoloser Komponenten. Scatchard<sup>4a</sup> versuchte eine theoretische Behandlung des Volumeneffektes unter allgemeinen Gesichtspunkten.

Die Messungen der vorliegenden Arbeit sollen erstens das immer noch spärlich vorhandene Meßmaterial zum Volumeneffekt bereichern, dann aber durch den ausgedehnten Bereich und die besondere Auswahl der untersuchten Gemischtypen einen Beitrag für den Volumeneffekt betreffende, möglichst allgemeine Aussagen liefern.

Die hier zugrunde liegenden Bestimmungen des Volumeneffektes geschahen im Rahmen einer allgemeineren Untersuchung der zwischenmolekularen Wechselwirkung von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit Trägern funktioneller Gruppen des Sauerstoffs.

<sup>1</sup> Wir nennen hier: R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, Stuttgart 1916; Karl Fredenhagen, Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme, Berlin 1950; J. H. Hildebrand u. R. L. Scott, The Solubility of Non-electrolytes, New York 1950.

<sup>2</sup> H. Harms, Dissertation Würzburg 1937.

<sup>3</sup> P. Meares, Trans. Faraday Soc. **45**, 966 [1949].

<sup>4</sup> W. Schultze, Z. physik. Chem. **197**, 61 [1951].

<sup>4a</sup> G. Scatchard, Trans. Faraday Soc. **33**, 160 [1937].

<sup>4b</sup> Als Prüfsubstanzen wurden genommen: doppelt destilliertes, luftfreies Wasser mit  $\rho_{20^\circ} = 0,9982$  und Chlorbenzol mit  $\rho_{20^\circ} = 1,1064$ . Die mit diesen beiden Substanzen geprüfte Waage zeigte z. B. für folgende, willkürlich herausgegriffenen Substanzen die Dichten (bei  $20^\circ\text{C}$ ): Tetrachlorkohlenstoff 1,5944 (1,5937), Chlo-

Der Volumeneffekt ist rechnerisch definiert durch die Beziehung:

$$\Delta V = V_{\text{experimentell}} - V_{\text{additiv}},$$

in der  $V_{\text{experimentell}} = M_{AB}/\rho_{AB}$  ist, wobei

$$M_{AB} = x_A M_A + x_B M_B$$

und  $\rho_{AB}$  die experimentell bestimmte Dichte des Gemisches bedeutet.  $x_A$  und  $x_B$  sind die entsprechenden Molenbrüche.  $M_A$  und  $M_B$  sind die Molekulargewichte der einzelnen Komponenten und

$$V_{\text{additiv}} = x_A V_A + x_B V_B = x_A M_A/\rho_A + x_B M_B/\rho_B.$$

Zur Berechnung des Volumeneffektes sind somit nur die Dichten der Reinsubstanzen und der Gemische nötig.

## 2. Meßmethode

Die Dichten wurden mit einer Mohrschen Waage und einem Reimannschen Schwimmkörper gemessen. Die Mohrsche Waage ist mit Flüssigkeiten genau bekannter Dichte nachgeprüft worden<sup>4b</sup> und gestattete eine Bestimmung der Dichte auf  $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ . Die zu messenden Flüssigkeiten befanden sich in einem Gefäß, das in einem Thermostaten mit einer Badtemperatur von  $(20,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$  tauchte, so daß die Temperatur der reinen Flüssigkeit bzw. des Gemisches einer Schwankung von höchstens  $\pm 0,02^\circ\text{C}$  unterlag.

Die Konzentrationen der Gemische wurden in gut zugeschliffenen Glasstöpselflaschen auf der analytischen Waage bestimmt und die Ergebnisse auf den luftleeren Raum reduziert. Die zur Herstellung der Gemische benutzten Substanzen waren mit ganz wenigen Ausnahmen Präparate „zur Analyse“ von Merck, die einer peinlichen Reinigung und Trocknung unterworfen worden waren, da die gleichen Substanzen zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten sowie zur Aufnahme von Ramanspektren, der elektrischen Leitfähigkeit und der Durchschlagsfeldstärke  $E_d$  verwendet wurden<sup>4c</sup>.

roform 1,4891 (1,4889), Cyclohexan 0,7784 (0,7785), Diäthyläther 0,7137 (0,7137).

Zum Vergleich sind in den Klammern die Dichtangaben aus Staude, Phys.-Chem. Taschenbuch, Bd. I, S. 961—974, Leipzig 1945, den eigenen Messungen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Die Abweichung der Dichte des Tetrachlorkohlenstoffs vom Literaturwert darf nicht als ein Fehler betrachtet werden, da die Dichteangaben verschiedener Autoren für die gleiche Substanz oft recht erhebliche Abweichungen untereinander aufweisen. So findet man z. B. bei Staude für Nitrobenzol  $\rho_{20^\circ} = 1,2034$ , wogegen im Landolt-Börnstein Eg IIIa S. 342 für Nitrobenzol bei  $20^\circ\text{C}$  der Wert  $\rho_{20^\circ} = 1,2015$  verzeichnet ist.

<sup>4c</sup> Es lassen sich natürlich nur die hier angegebenen Werte der in unserem Institut verwendeten Anordnung vergleichen.

Die elektrische Leitfähigkeit und die Durchschlagsfeldstärke sind nämlich besonders empfindliche Kriterien für den Reinheitsgrad einer Substanz. Bei kleinen Verunreinigungen durch Fremdstoffe und besonders durch Spuren von Feuchtigkeit fällt die Durchschlagsfeldstärke sehr stark ab und die Leitfähigkeit steigt an<sup>5</sup>.

Im einzelnen wurden die Substanzen wie folgt gereinigt: *Cyclohexan* wurde dreimal mit destilliertem Wasser ausgewaschen, über Na-Draht getrocknet, ausgefroren und über Na-Draht über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert; abermals ausgefroren, über Na-Draht getrocknet und zweimal über frisch gepreßten Na-Draht über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Das auf diese Weise gereinigte Cyclohexan hatte folgende Daten: Schmp. = 6,2°, Sdp. = 79,0°,  $\mathfrak{E}_{\text{d max}} = 830 \text{ kV/cm}$ ,  $\varrho_{20^\circ} = 0,7784$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,4268$ .

*Diäthyläther* und *n-Dibutyläther* wurden dreimal mit destilliertem Wasser ausgewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  sicc. gut vorgetrocknet, dekantiert, mehrere Tage über Na-Draht getrocknet und danach einer zweimaligen fraktionierten Destillation über Na-Draht über eine lange Vigreux-Kolonnen unterworfen. Diäthyläther: Sdp. = 33,5°,  $\mathfrak{E}_{\text{d max}} = 585 \text{ kV/cm}$ ,  $\varrho_{20^\circ} = 0,7137$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,3527$ . — *n*-Dibutyläther: Sdp. = 140°,  $\varrho_{20^\circ} = 0,7686$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,3994$ .

*Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Methylenchlorid* und *Trichloräthylen* wurden viermal mit destilliertem Wasser ausgewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  sicc. 24 h getrocknet, dekantiert und nur 10 min mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  nachgetrocknet, abfiltriert und zweimal über  $\text{CaCl}_2$  sicc. über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Bei den Chloralkanen und beim Trichloräthylen ist ganz besonders auf eine peinlich saubere und trockene Destillationsapparatur zu achten, da sich sonst während der Destillation die Substanzen zersetzen, insbesondere tritt diese Zersetzung beim Chloroform auf. Das Chloroform muß unter allen Umständen ohne Unterbrechung destilliert werden. Das auf diese Weise gereinigte und getrocknete Chloroform hält sich in brauner Flasche ohne Ausschluß von Licht höchstens 4—5 Tage. — Chloroform: Sdp. = 59,2°,  $\mathfrak{E}_{\text{d max}} = 545 \text{ kV/cm}$ ,  $\varrho_{20^\circ} = 1,4891$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,4466$ . — Tetrachlorkohlenstoff: Sdp. = 75,0°,  $\mathfrak{E}_{\text{d max}} = 810 \text{ kV/cm}$ ,  $\varrho_{20^\circ} = 1,5944$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,4606$ . — Methylenchlorid: Sdp. = 40,0°,  $\mathfrak{E}_{\text{d max}} = 315 \text{ kV/cm}$ ,  $\varrho_{20^\circ} = 1,3266$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,4244$ . — Trichloräthylen: Sdp. = 85,3°,  $\mathfrak{E}_{\text{d max}} = 770 \text{ kV/cm}$ ,  $\varrho_{20^\circ} = 1,4652$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,4779$ .

*Essigsäuremethylester* und *Aceton* wurden durch eine dreimalige fraktionierte Destillation über eine sehr gut wirksame Kolonne über  $\text{CaCl}_2$  sicc. gereinigt. — Essigsäuremethylester: Sdp. = 56,5°,  $\varrho_{20^\circ} = 0,9319$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,3620$ . — Aceton: Sdp. = 53,5°,  $\varrho_{20^\circ} = 0,7910$ ,  $n_D^{20^\circ} = 1,3590$ .

### 3. Meßergebnisse

In der nachstehenden Tab. 1 sind die Gemische aufgeführt, für welche der Volumeneffekt bestimmt

worden ist unter gleichzeitiger Angabe des Vorzeichens für  $\Delta V$  sowie dessen größten Betrages beim entsprechenden Molenbruch  $x$  („Amplitude des Volumeneffektes“).

Gemisch	$\Delta V$ [cm <sup>3</sup> ]	Molenbruch $x$ des erstgenannten Stoffes
$\text{C}_6\text{H}_{12} — \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	+ 1,504	0,51030
$\text{C}_6\text{H}_{12} — \text{CH}_3\text{COCH}_3$	+ 1,127	0,50778
$\text{C}_6\text{H}_{12} — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	+ 1,028	0,51134
$\text{C}_6\text{H}_{12} — \text{CHCl}_3$	+ 0,593	0,59719
$\text{C}_6\text{H}_{12} — \text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	+ 0,561	0,50190
$\text{C}_6\text{H}_{12} — n-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	+ 0,395	0,48766
$\text{C}_6\text{H}_{12} — (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	+ 0,290	0,57771
$\text{CS}_2 — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	+ 0,661	0,39491
$\text{CS}_2 — \text{CHCl}_3$	+ 0,417	0,39165
$\text{CS}_2 — \text{CCl}_4$	+ 0,292	0,60538
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	+ 0,372	0,39394
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 — \text{CCl}_4$	+ 0,205	0,59448
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 — \text{CHCl}_3$	+ 0,168	0,60148
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	+ 0,449	0,59763
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} — \text{CHCl}_3$	+ 0,076	0,59342
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 — \text{CCl}_4$	+ 0,269	0,60763
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 — \text{CHCl}_3$	— 0,050	0,39756
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	+ 0,182	0,60682
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 — \text{CCl}_4$	— 0,199	0,39691
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 — \text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	— 0,212	0,44290
Cyclohexanon — $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	— 0,194	0,45386
$\text{CHCl}_3 — n-\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	— 0,162	0,60861
$\text{C}_6\text{H}_6 — \text{Dioxan}$	— 0,096	0,55266
$\text{C}_6\text{H}_6 — (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	— 0,616	0,58378
$n-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} — \text{CCl}_4$	— 0,131	0,48340
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	— 0,752	0,61128
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} — \text{CCl}_4$	— 1,019	0,59483
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} — \text{CHCl}_3$	— 1,417	0,60427
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} — \text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	— 1,468	0,58993

Die Gemischgruppen sowie die Gemische innerhalb der einzelnen Gruppen sind nach immer kleineren Beträgen des Volumeneffektes geordnet.

Tab. 1. Vorzeichen und maximaler bzw. minimaler Beitrag des Volumeneffektes beim entsprechenden Molenbruch  $x$  der untersuchten binären Gemische.

Die Kurvenverläufe der Volumeneffekte  $\Delta V$  in Abhängigkeit von der Konzentration, d. h. vom Molenbruch  $x$ , sind in den Abb. 1—11 dargestellt.

### 4. Diskussion der Meßergebnisse

Wie bereits anfangs erwähnt, kann man sich den Volumeneffekt zusammengesetzt denken aus einem geometrischen Packungsanteil  $\Delta V_g$  und einen durch

<sup>5</sup> A. Nikuradse, Z. physik. Chem., Abt. A **155**, 59 [1931].

zwischenmolekulare Anziehungskräfte verursachten Anteil  $\Delta V_z$ , also

$$\Delta V = \Delta V_z + \Delta V_g.$$

Unter der Annahme, daß die Teilchengrößen der beiden Komponenten sich nicht allzusehr von einander unterscheiden, ergeben sich für eine Ordnung der Gemische in bezug auf den Volumeneffekt folgende Gesichtspunkte:

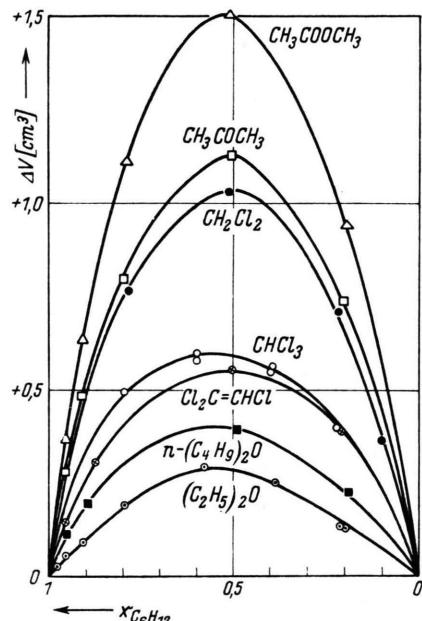


Abb. 1. Volumeneffekt von Mischungen von Cyclohexan mit Diäthyläther, *n*-Dibutyläther, Trichloräthylen, Chloroform, Methylenchlorid, Aceton und Essigsäuremethylester.

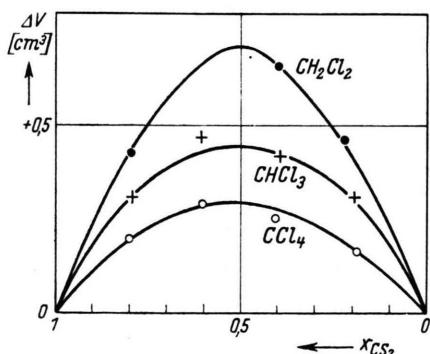


Abb. 2. Volumeneffekt von Mischungen von Schwefelkohlenstoff mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid.

a) Werden zwei verschiedene Substanzen mit gleichgroßen und formgleichen Teilchen, die keine spezifische Wechselwirkung untereinander haben,

gemischt, so muß  $\Delta V = 0$  sein, denn  $\Delta V_g = 0$  und  $\Delta V_z = 0$ . In solchen Fällen haben wir es mit idealen Gemischen zu tun, die nur als Isotopengemische zu verwirklichen sind, wobei auch die Mischungswärmen  $W_M = 0$  sein werden. Solch ein Fall ist z. B. verwirklicht beim Gemisch<sup>6</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - (\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . In Gemischen, die von diesem Idealtypus abweichen, wird  $\Delta V = 0$  niemals vorkommen.

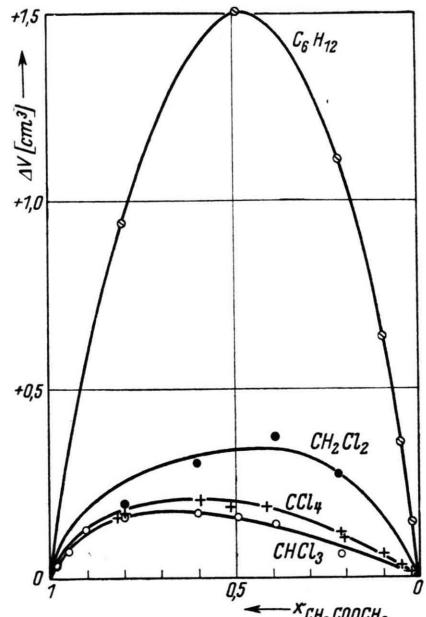


Abb. 3. Volumeneffekt von Mischungen von Essigsäuremethylester mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und Cyclohexan.

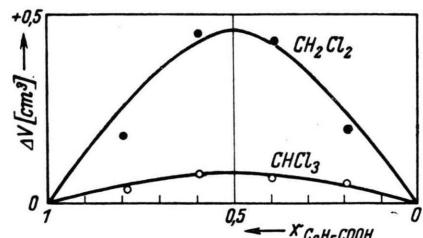


Abb. 4. Volumeneffekt von Mischungen von Propionsäure mit Chloroform und Methylenchlorid.

men, es sei denn, daß  $\Delta V_z$  und  $\Delta V_g$  entgegengesetztes Vorzeichen haben und zufällig einander kompensieren.

b) Bei Teilchen etwas verschiedener Struktur und Größe, aber — wie dies etwa bei benachbarten Glie-

<sup>6</sup> E. Doeblemann u. E. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 173, 295 [1935].

dern der Paraffinreihe der Fall ist — ohne spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkung, wird im allgemeinen mit einem sehr geringen Betrage des Volumeneffektes zu rechnen sein. Der Volumeneffekt wird nur aus dem Packungsanteil  $\Delta V_g$  bestehen. Obgleich ein kleiner positiver Effekt im allgemeinen zu erwarten ist, so können doch auch sehr kleine negative Abweichungen vorkommen. Diesen Voraussetzungen entsprechen unter den von uns untersuchten Gemischen die Systeme  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$ . Bezeichnenderweise ist in der Reihe

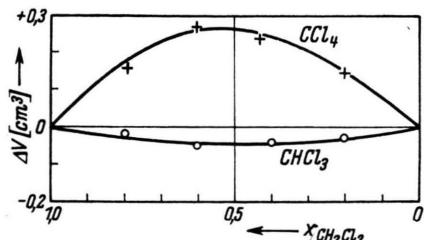


Abb. 5. Volumeneffekt von Mischungen von Methylenchlorid mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform.

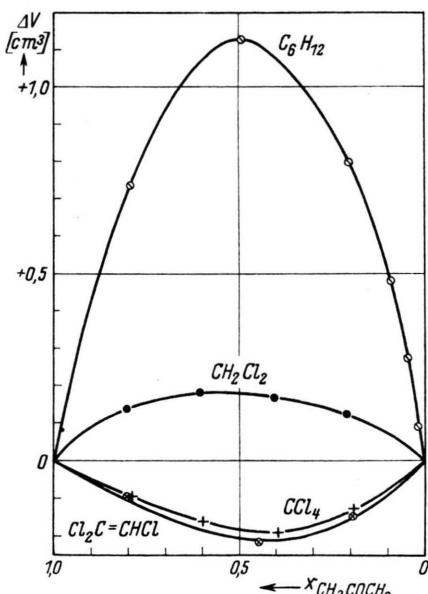


Abb. 6. Volumeneffekt von Mischungen von Aceton mit Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und Cyclohexan.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  der Betrag der Volumenänderung in Gemischen zwischen den zunächst benachbarten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  kleiner als in Gemischen zwischen den sich um zwei H-Atome unterscheidenden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CCl}_4$ .

Mit einem Recht kann man auch das Gemisch  $\text{C}_6\text{H}_6$ —Dioxan in diese Gruppe einordnen (s. Abb. 5 und 9).

c) In Gemischen von Teilchen sehr verschiedener Struktur, aber ohne einen beträchtlichen Größenunterschied und ohne spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen den Teilchen A und B, ist im allgemeinen eine Volumendilatation zu erwarten, und in der Tat wurde in allen von uns untersuchten Gemischen dieses Typus ein positiver Volumeneffekt gemessen. Es sind das die Gemische:

$\text{C}_6\text{H}_{12} - \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12} - n-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$
$\text{C}_6\text{H}_{12} - \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
$\text{C}_6\text{H}_{12} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CS}_2$
$\text{C}_6\text{H}_{12} - \text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4 - \text{CS}_2$

(siehe Abb. 1 u. 2).

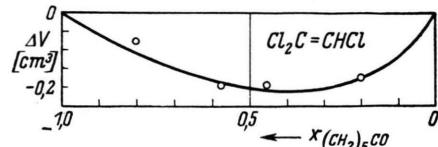


Abb. 7. Volumeneffekt von Mischungen von Cyclohexanon mit Trichloräthylen.

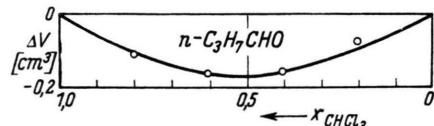


Abb. 8. Volumeneffekt von Mischungen von Chloroform mit *n*-Butyraldehyd.

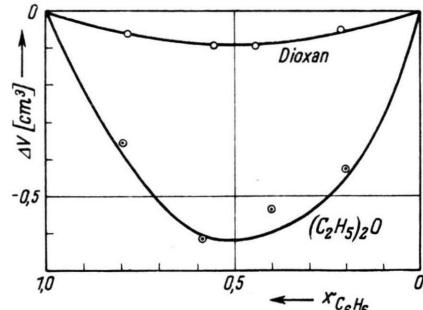


Abb. 9. Volumeneffekt von Mischungen von Benzol mit Diäthyläther und Dioxan.

Obgleich das Chloroform leicht assoziiert ist, wie durch andere Messungen gezeigt wurde<sup>7</sup>, so kann doch sein Gemisch mit Cyclohexan in diese Gruppe

<sup>7</sup> A. Nikuradse u. R. Ulbrich, Z. physik. Chem., im Druck.

eingeordnet werden, weil es in diesem seinen Assoziationszustand nicht verändert.

d) Cyclohexan und Diäthyläther haben ein nur wenig voneinander verschiedenes Molvolumen, nämlich 108,1 bzw. 103,86 cm<sup>3</sup>. Die mit Hilfe der Molrefraktion berechneten Kovolumina betragen 80,4 bzw. 81,36; es überwiegt also nur leicht dasjenige des Äthers. Im Gemisch Cyclohexan-Chloroform ist nur mit dem sterischen Anteil des Volumeneffektes zu rechnen, und — wie wir wissen — kommt es zu einer Volumendilatation. In Gemischen Diäthyläther-Chloroform müßte es mit Rücksicht auf die angenäherte Gleichheit der Kovolumina von Cyclohexan und Diäthyläther ebenfalls eine Dilatation geben, wenn lediglich sterische Effekte im Spiele wären. Weil aber in Wirklichkeit eine verhältnismäßig große Kontraktion beobachtet wird, kann in diesem Falle aus dem Vergleich der Volumeneffekte allein auf das Vorhandensein stärkerer zwischenmolekularer Anziehungskräfte zwischen den Chloroform- und Ätherteilchen geschlossen werden.

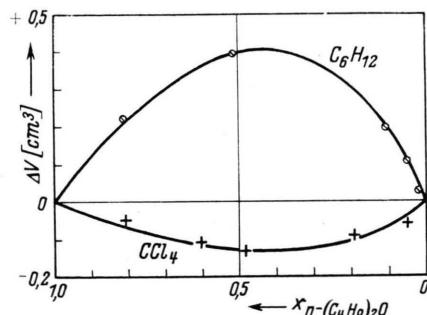


Abb. 10. Volumeneffekt von Mischungen von *n*-Dibutyläther mit Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan.

Wir wissen auf Grund von Beobachtungen anderer Art, und zwar aus der Frequenzerniedrigung und Intensitätsschwächung<sup>8</sup> der (C-H)-Bande des CHCl<sub>3</sub>, aus dem hohen Betrag der Mischungswärmen<sup>9</sup> und aus Löslichkeitsuntersuchungen<sup>10</sup>, daß tatsächlich zwischen der (C-H)-Gruppe des Chloroforms und dem ätherisch gebundenen Sauerstoff Wasserstoffbrücken gebildet werden.

Die Wasserstoffbrücken verursachen einen negativen Anteil  $\Delta V_z$  des Volumeneffektes, der das

positive  $\Delta V_g$  überwiegt und dadurch zustande kommen kann, daß es zu einer partiellen Überlappung der Elektronenwolken und Annäherung der Kerne in den beiden an der Brücke beteiligten Atomgruppen auf einen Abstand kommt, welcher kleiner ist als die Summe der betreffenden Ionenradien<sup>11</sup>.

Auch die Volumenkontraktionen bei den Äthergemischen mit Trichloräthylen und Methylenchlorid (s. Abb. 11) lassen sich ähnlich erklären. Bemerkenswerterweise ist die Volumenkontraktion in den Gemischen mit Methylenchlorid am kleinsten, denn auch die Donatorfähigkeit der (C-H)-Gruppe des Methylenchlorids<sup>8</sup> ist geringer als die der beiden anderen chlorierten Kohlenwasserstoffe.

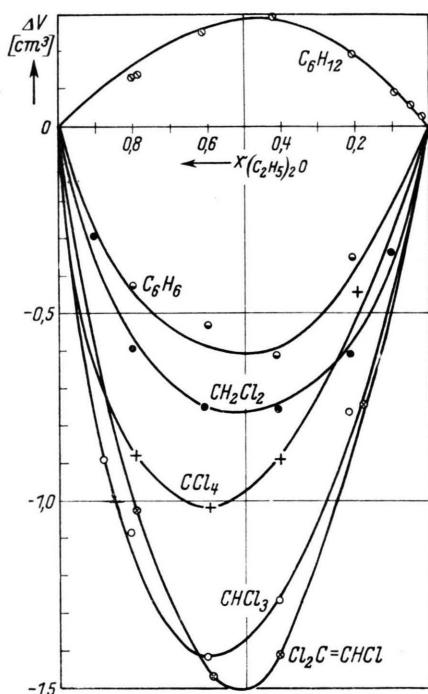


Abb. 11. Volumeneffekt von Mischungen von Diäthyläther mit Trichloräthylen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Benzol und Cyclohexan.

Aus ähnlichen Gründen kommt es, wie die Messungen von Harms<sup>2</sup> zeigen, zu einer Volumenkontraktion in Gemischen des Äthanols mit Dioxan und mit Benzol. Die (OH)-Gruppen der Alkohole ver-

<sup>8</sup> A. Nikuradse u. R. Ulbrich, Z. Naturforschg. **8b**, 413 [1953].

<sup>9</sup> Siehe H. Staude, Phys.-Chem. Taschenbuch II, S. 1232, Leipzig 1949.

<sup>10</sup> G. F. Zellhofer, M. J. Copley u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1337 [1939].

<sup>11</sup> Vgl. z. B. Artikel von G. Briegleb in „Zwischenmolekulare Kräfte“, herausgegeben von H. Friedrich Freksa u. a., Karlsruhe 1949.

mögen nicht nur die Alkoholmoleküle mit Dioxan (dessen ätherisch gebundene Sauerstoffatome als Protonenacceptoren wirken) und mit Benzol (wo bei das  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Rings als Acceptor wirkt) zu koppeln. Daher kommt es beim Überschuß des Alkoholanteils zu einem negativen Volumeneffekt (vgl. Abb. 13).

Nach den Messungen von Harms zeigt  $\text{CCl}_4$  in Gemischen mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , was den Volumeneffekt betrifft, ein ähnliches Verhalten wie  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Dioxan, also wie diejenigen Moleküle, welche anziehende zwischenmolekulare Nahewirkungskräfte mit Äthanol zweifellos aufweisen. Eigentümlicherweise zeigt  $\text{CCl}_4$  nach unseren Messungen auch ein ähnliches Verhalten in Gemischen mit Äthern.

Die Gemische des  $\text{CCl}_4$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  weisen eine Volumenkontraktion gleicher Größenordnung wie die Äthergemische mit  $\text{CHCl}_3$  auf, also wiederum wie Gemische, zwischen deren Gemischpartnern zwischenmolekulare Anziehungskräfte kurzer Reichweite mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. Ob tatsächlich zwischen den Teilchen des  $\text{CCl}_4$  einerseits und den Teilchen des Alkohols und des Äthers andererseits irgendwelche stärkeren Nahewirkungskräfte fungieren und welcher Natur sie sind, darüber kann zunächst noch nichts gesagt werden.

Ähnlich fehlt für den verhältnismäßig stark negativen Volumeneffekt der Gemische von  $\text{C}_6\text{H}_6 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  eine Erklärung.

e) Wird dagegen eine ursprünglich assoziierte Komponente B im binären Gemisch durch den Partner A entassoziiert, ohne daß eine engere Anziehung zwischen den Teilchen A und B durch zwischenmolekulare Nahewirkungskräfte spezifischer Art stattfindet, so kann es zu einer Volumendilatation kommen, wie das in den Gemischen des Essigsäuremethylesters und des *n*-Butyraldehyds mit Chloroform und Methylchlorid zu beobachten ist (Abb. 3 und 4). (Vgl. auch 7.)

Unabhängig von den im vorstehenden beschriebenen allgemeinen Gesichtspunkten lassen sich aus dem gegenseitigen Vergleich der Kurvenverläufe des Volumeneffektes einige spezielle Feststellungen ablesen.

Man beobachtet in den Gemischen der chlorierten Kohlenwasserstoffe mit den verschiedenen Partnern eine sich regelmäßig wiederholende Reihenfolge in der „Amplitude“ des Volumeneffektes, wie in Abb. 12 schematisch dargestellt (s. auch Abb. 1 bis 6, 11). In der Reihenfolge der Gemische von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  mit dem

gleichen Partner wird der Volumeneffekt immer negativer, unabhängig davon, ob die Gemische eine Volumendilatation oder eine Volumenkontraktion zeigen. Bemerkenswert ist noch, daß die Volumeneffekte des  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  mit dem gleichen Mischpartner voneinander sehr wenig abweichen, wobei jedoch der Volumeneffekt des Gemisches mit  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  etwas negativer ist als mit  $\text{CHCl}_3$ .

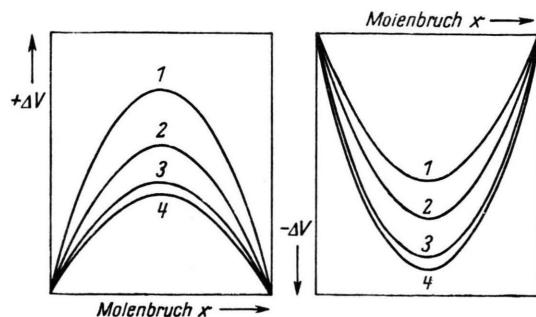


Abb. 12. Schematische Darstellung der Reihenfolge in der „Amplitude“ des Volumeneffektes für Gemische von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1),  $\text{CCl}_4$ (2),  $\text{CHCl}_3$ (3) und  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ (4) mit dem gleichen Partner.

Anderseits bleibt die Reihenfolge der Gemischpartner nach der „Amplitude“ des Volumeneffektes geordnet, in Gemischen mit einem jeden einzelnen chlorierten Kohlenwasserstoff erhalten, was aus der Tab. 2 hervorgeht (s. S. 34).

Wir bemerken noch, daß die Äther in Gemischen mit allen Partnern die Tendenz zu möglichst geringer Volumenausweitung haben, und zwar auch in den Fällen, in welchen das Wirken zwischenmolekularer Anziehungskräfte nicht anzunehmen ist, wie in Gemischen mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , und das bedeutet, daß in Gemischen mit Äthern  $\Delta V_z$  nur einen sehr kleinen positiven Betrag haben kann oder negativ sein muß. Kommt noch ein negatives  $\Delta V_g$  hinzu (Gemische mit  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ), so ist das Resultat eine verhältnismäßig große Volumenkontraktion und bemerkenswerterweise eine stark positive Mischungswärme (auf den äußeren Wärmebehälter bezogen) als Anzeichen für das Überwiegen der Anziehungskräfte zwischen den Teilchen A und B der beiden Gemischkomponenten. Im Gegensatz zu den Äthern haben  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  und  $\text{CS}_2$  eine starke Tendenz zur Volumenausweitung der Gemische. Im Einklang damit ist die Mischungswärme aller Gemische mit letztgenannten Partnern negativ. Unter den Trägern funktioneller Gruppen des Sauerstoffs zeigt besonders  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  ein sperriges Verhal-

Gemisch von mit	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	+ 0,561	+ 0,593	+ 0,292	+ 1,028		+ 1,504
$\text{CS}_2$		+ 0,147		+ 0,661		
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$		+ 0,168	+ 0,205	+ 0,372		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$		+ 0,076		+ 0,449		
Cyclohexanon	- 0,194					
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	- 0,212		- 0,199	+ 0,182		+ 1,127
Dioxan					- 0,096	
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$		- 0,162				
$n\text{-}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$			- 0,131			+ 0,395
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	- 1,468	- 1,417	- 1,019	- 0,752	- 0,616	+ 0,290

Gemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit	$\Delta V [\text{cm}^3]$
$\text{CCl}_4$	+ 0,269
$\text{CHCl}_3$	- 0,050

Tab. 2. Reihenfolge der Gemischpartner nach der „Amplitude“ des Volumeneffektes geordnet. Die Zahlen geben  $\Delta V$  in  $\text{cm}^3$  an.

ten. Trotzdem haben die Gemische mit  $\text{CHCl}_3$  eine positive Mischungswärme; es muß hier ein auf einer Dipol-Dipol-Wirkung beruhender Assoziationsmechanismus zwischen Chloroform und dem Ester angenommen werden<sup>8</sup>. Es sei noch bemerkt, daß auch nach den Messungen von Harms die Äthanol-Gemische mit  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  und  $\text{CS}_2$  die größte Volumenausweitung zeigen (Abb. 13).

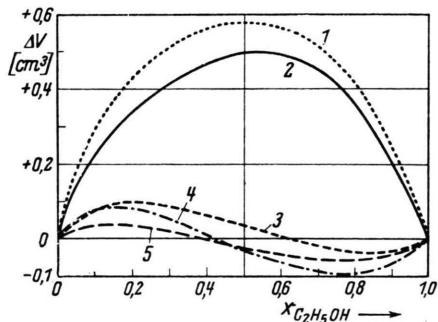


Abb. 13. Volumeneffekt von Mischungen von Äthanol mit  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (1),  $\text{CS}_2$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (3),  $\text{CCl}_4$  (4) und Dioxan (5) (nach Harms).

Allgemein ist es im Hinblick auf den indifferenten Charakter der gesättigten aliphatischen Verbindungen verständlich, daß Gemische einer Substanz eine um so größere Dilatation haben, je größer der gesättigte aliphatische oder alicyclische Rest des Partners ist. Das zeigen besonders deutlich die

Messungen von Harms an Benzolgemischen mit Alkoholen und mit Cyclohexan (Abb. 14).

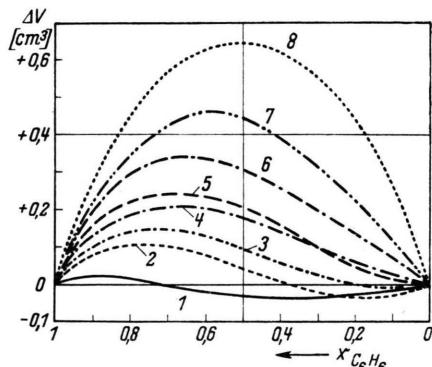


Abb. 14. Volumeneffekt von Mischungen aliphatischer Alkohole und Cyclohexan mit Benzol (nach Harms). 1: Methanol, 2: Äthan, 3: n-Propanol, 4: n-Butanol, 5: i-Butanol, 6: n-Hexanol, 7: β-Methylpentanol, 8: Cyclohexan.

In den Gemischen mit Methanol ist die Raumdichte der im Zusammenspiel mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Benzolringes als Donatoren wirkenden (O-H)-Gruppen so groß, daß es über Brückenbildung zu einer Kontraktion kommt. Mit zunehmender Verlängerung der aliphatischen Kette der Alkohole wird die „Amplitude“ des positiven Volumeneffektes immer größer, am größten aber in den Benzolgemischen mit dem rein alicyclischen  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Herrn Dr. R. Ulbrich danken wir für viele wertvolle Diskussionen und Hinweise.