

Dipolmomente und Korrelationsparameter in binären Gemischen organischer Substanzen

Von MARIA JOERGES-HEYDEN, ALEXANDER NIKURADSE und RAIMUND ULRICH

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

(Z. Naturforschg. 9a, 38—49 [1954]; eingegangen am 21. August 1953)

Auf Grund der allgemeinen Theorie der elektrischen Polarisation und der Theorie von Kirkwood wurden Formeln zur Berechnung der Dipolmomente in binären Gemischen angegeben. Der Korrelationsparameter wurde für eine Reihe von Gemischen organischer Substanzen ausgerechnet; die Gemische waren so ausgewählt, daß keine Komplikationen durch stärkere Eigenassoziation der Komponenten zu erwarten waren. Es erweist sich, daß in Gemischen der Korrelationsparameter nicht als Maß für die zwischenmolekulare Wechselwirkung angesehen werden kann. Man findet ein Zahlenpaar, welches die zwischenmolekulare Wechselwirkung in einem binären Flüssigkeitsgemisch charakterisiert, in den beiden reduzierten Korrelationsparametern (RKP). Die Beträge, die hierfür in Gemischen von Chloriden mit anderen organischen Substanzen tatsächlich errechnet werden, sind größer, als daß eine Deutung der in der Theorie der elektrischen Polarisation auftretenden Größe im Sinne des vereinfachenden Ansatzes von Kirkwood möglich wäre. Die Theorie von Harris und Alder ergibt kleinere Beträge der RKP; diese lassen eine vereinfachte Deutung im Sinne von Kirkwood in den meisten Fällen grundsätzlich zu.

Die Bemühungen, die molekularen Dipolmomente einer Substanz aus deren Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex und Dichte zu berechnen¹ haben einerseits zu rein elektrostatischen Theorien geführt² — anderseits zu Versuchen, die Methoden der statistischen Mechanik zur Lösung der erwähnten Aufgabe heranzuziehen; daneben gibt es noch Rechensätze halb empirischer Art³. Gegenüber den rein elektrostatischen Überlegungen haben die sich auf die statistische Mechanik stützenden Ansätze — zuerst von Kirkwood vorgeschlagen — den Vorzug einer vertieften Beobachtungsweise, außerdem aber, was für die speziellen Ziele der vorliegenden Arbeit von Bedeutung ist, geben sie die Möglichkeit, die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte kurzer Reichweite in den Ansatz mit einzubeziehen. Diese Vorteile werden allerdings mit dem Preis bedeutender rechnerischer Schwierigkeiten erkauft. Die tatsächliche Auswertung der allgemeinen Formeln wird nur nach Ein-

führung grundsätzlicher Vereinfachungen (z. B. Kugelgestalt der Moleküle) und vereinfachender Abweichungen von der Interpretation der ursprünglich streng definierten Symbole möglich⁴.

Eine auf den Prinzipien der statistischen Mechanik begründete Theorie der elektrischen Polarisation wurde in allgemeinsten Form von Fröhlich⁵ geschaffen. In Anwendung auf polare Flüssigkeiten führt die allgemeine Theorie von Fröhlich zu den Kirkwoodschen Formeln.

Die Ladungen enthaltende Einheit („unity“) mit dem Moment \vec{m} , wie sie von Fröhlich definiert wird, geht für den Fall von Flüssigkeiten in ein einziges Molekül mit dem Moment $\vec{\mu}$ über; es gilt

$$\vec{m} = \vec{\mu} \text{ und } \vec{m}^* = \vec{\mu}^*,$$

und man gelangt zu den Voraussetzungen der Theorie von Kirkwood.

Es kann gezeigt werden, daß in dem vorliegenden Falle

bott u. H. C. Bolton, Trans. Faraday Soc. **48**, 422 [1952]; A. D. Buckingham, Trans. Faraday Soc. **49**, 881 [1953].

³ Vgl. H. Koren u. E. Treiber, Z. Naturforsch. **6a**, 206 [1951]; A. E. v. Arkel u. J. L. Snoek, Physik. Z. **33**, 662 [1932]; **35**, 187 [1933].

⁴ Die Theorie von W. Fuller Brown jr. (J. chem. Physics **21**, 1327 [1953]) versucht, die Strenge der statistischen Theorien mit der Einfachheit der elektrostatischen zu vereinen.

⁵ H. Fröhlich, Trans. Faraday Soc. **44**, 238 [1948]; Theory of dielectrics, Oxford 1949.

* Schwarzenfeld/Opf.

¹ Es ist nicht möglich, im Rahmen dieser Abhandlung alle im Laufe der Zeit entstandenen theoretischen Ansätze aufzuzählen. Es seien hier lediglich Bücher und Zeitschriften-Publikationen genannt, in denen ausgedehntere Literaturangaben zu finden sind: C. H. F. Böttcher, Theory of electric Polarisation, Elsevier Publ. Co. 1952; H. Fröhlich, Theory of dielectrics, Oxford 1949; J. W. Smith u. L. B. Witten, Trans. Faraday Soc. **47**, 1304 [1951].

² L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936]; Th. G. Scholte, Physica **15**, 437 [1949]; J. A. Ab-

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.



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.

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.

$$\overline{\vec{m} \cdot \vec{m}^*} = \overline{\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*} = \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*, \quad (1)$$

und es folgt für Gemische von s Komponenten

$$\sum_i^s \left[\frac{3kT}{4\pi N_L} \frac{(\varepsilon - n_i^2)(2\varepsilon + n_i^2)}{3\varepsilon} \theta_i - \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* x_i \right] = 0, \quad (2)$$

worin $\vec{\mu}^*$ die mittlere Vektorsumme der Dipolmomente in einem von Kirkwood genauer definierten sphärischen Raum ist, wenn eines seiner Moleküle eine bestimmte Orientierung hat. N_L ist die Loschmidttsche Zahl, ε die DK und V das Molvolumen des Gemisches; V_i bedeutet den Volumenbruch, x_i den Molenbruch und n_i den Brechungsindex der i -ten Gemischkomponente.

Um die Auswertung der Produkte $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*$ zu erleichtern, wird auf Grund eines Vorschlags von Kirkwood⁶ angenommen, der sphärische Bereich, außerhalb dessen bereits die makroskopische DK gilt, umfasse lediglich ein zentrales Teilchen und seine z nächsten Nachbarn. Weil zwischenmolekulare Kräfte kurzer Reichweite nur zwischen den zunächst benachbarten Molekülpaaaren wirken können und weil die Differenz zwischen $\vec{\mu}$ und $\vec{\mu}^*$ nur auf die Effekte dieser Nahewirkungskräfte zurückgeht, wird weiter vereinfachend angenommen, $\vec{\mu}^*$ sei die Vektorsumme des zentralen Molekülmoments μ und der mittleren Vektorsumme über die Momente der z nächsten Nachbarn.

Wenn ein Molekül der Sorte i in dem betreffenden Gemisch z_i Teilchen der Sorte i , z_j Teilchen der Sorte j usw. als nächste Nachbarn hat, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i \vec{\mu}_i^* &= \mu_i^2 + \mu_i^2 z_{ii} \overline{\cos \gamma_{ii}} + \mu_i \mu_j z_{ij} \overline{\cos \gamma_{ij}} \\ &\quad + \mu_i \mu_k z_{ik} \overline{\cos \gamma_{ik}} + \dots \\ \text{oder } \vec{\mu}_i \vec{\mu}_i^* &= \mu_i^2 (1 + q_i) = \mu_i^2 g_i, \end{aligned} \quad (3a)$$

wobei

$$g_i = 1 + q_i \quad (3b)$$

und

$$\begin{aligned} q_i &= \frac{1}{\mu_i} (\mu_i z_{ii} \overline{\cos \gamma_{ii}} + \mu_j z_{ij} \overline{\cos \gamma_{ij}} \\ &\quad + \mu_k z_{ik} \overline{\cos \gamma_{ik}} + \dots). \end{aligned} \quad (3c)$$

In obigen Formeln bedeutet $\overline{\cos \gamma_{ik}}$ den Mittelwert des Winkelecosinus zwischen den nächstbenachbarten Molekülen i und k , nämlich

$$\overline{\cos \gamma_{ik}} = \frac{\iint \cos \gamma_{ik} e^{-u_{ik}/kT} d\omega_i d\omega_k}{\iint e^{-u_{ik}/kT} d\omega_i d\omega_k},$$

⁶ J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 7, 911 [1939].

wobei u_{ik} die Wechselwirkungsenergie zwischen den mit i und k bezeichneten Molekülen und $d\omega_i$ und $d\omega_k$ die Oberflächenelemente der von den Dipolmomenten i und k bestreichenen Raumwinkel bedeuten. Unter Benutzung der obigen Vereinfachungen und der Definition (3a) folgt aus Gl. (2)

$$\sum_i^s \left[\frac{3kT}{4\pi N_L} \frac{(\varepsilon - n_i^2)(2\varepsilon + n_i^2)}{3\varepsilon} \theta_i - \mu_i^2 g_i x_i \right] = 0. \quad (4)$$

Außerdem kann man den Momentwert μ_{iv} des isolierten Moleküls im Vakuum einführen. Geht man von der Grundvorstellung aus, ein Molekül sei eine Kugel mit der DK = n^2 , welche ein wirksames Dipolmoment μ enthält und von einem Medium mit der DK = ε umgeben ist, so erhält man mit Hilfe⁷ von

$$\mu_i = \frac{n_i^2 + 2}{3} \cdot \frac{2\varepsilon + n_i^2}{2\varepsilon + 1} \cdot \mu_{iv}$$

und im Hinblick auf $\theta_i V/N_L = V_i x_i / N_L$

(V_i = Molvolumen der i -ten Komponente):

$$\sum_i^s \left[\frac{9kT}{4\pi N_L} \cdot \frac{\varepsilon - n_i^2}{n_i^2 + 2} \gamma_i V_i x_i - \mu_{iv}^2 g_i \gamma_i^2 x_i \right] = 0, \quad (4a)$$

$$\text{wobei } \gamma_i = \frac{\varepsilon(n_i^2 + 2)}{2\varepsilon + n_i^2}.$$

Hier sei betont, daß Gl. (4a) nur für kugelförmige Moleküle gelten kann. Für unsere Überlegungen benutzen wir Gl. (4a), angewandt auf binäre Gemische, und schreiben sie in der Form:

$$\begin{aligned} \frac{9kT}{4\pi N_L} &\left[\frac{\varepsilon - n_A^2}{n_A^2 + 2} V_A \gamma_A x_A + \frac{\varepsilon - n_B^2}{n_B^2 + 2} V_B \gamma_B x_B \right] \\ &= \gamma_A^2 \mu_{Av}^2 g_A x_A + \gamma_B^2 \mu_{Bv}^2 g_B x_B. \end{aligned} \quad (5)$$

Unser weiteres Interesse gilt den Korrelationsparametern g_A und g_B in nach bestimmten Gesichtspunkten ausgewählten realen Gemischen, wobei wir uns auf einen pragmatischen Standpunkt stellen, wenn wir lediglich danach fragen, ob ihre Beträge mit anderen, zweifellos von zwischenmolekularen Wechselwirkungen abhängigen Eigenschaften parallel gehen. Eine andere Frage ist die, ob die von Kirkwood vorgeschlagene vereinfachte Deutung der Größen g möglich ist.

Die mit einer solchen Fragestellung auf Grund der darin gemessenen DK untersuchten Gemische wurden so ausgewählt, daß zusätzliche Komplikationen durch Assoziation zu größeren als Zweierkomplexen als ausgeschlossen anzunehmen sind.

⁷ H. Fröhlich, Theory of dielectrics, Oxford 1949, S. 163 ff.

I. Ergebnisse

a) Methode der Berechnung

Es sei vorausgesetzt, daß A und B weder dipollose noch indifferenten Substanzen sind. Der Wert des auf der linken Seite der Gl. (5) stehenden Ausdruckes kann nun unter Zugrundelegung der gemessenen Daten ϵ , n_A , n_B und der bekannten Größen x_A , x_B , V_A , V_B berechnet werden. Wäre jetzt $\mu_{Bv}^2 g_B$ für jeden Molenbruch des Gemisches bekannt, so könnte man auch $\mu_A^2 g_A$ bestimmen. Es wurde nun für $\mu_{Bv}^2 g_B$ der Wert eingesetzt, der sich ergibt, wenn die Substanz B in einer durch den Molenbruch x_B charakterisierten Konzentration mit einer dipollosen und möglichst indifferenten Substanz⁸ C (z. B. Cyclohexan) gemischt wird. Der betreffende Wert für $\mu_{Bv}^2 g_B$ ergibt sich aus der ebenfalls einen Spezialfall von (4a) darstellenden ($\mu_C^2 = 0$) und für das Gemisch einer Dipolsubstanz B mit der dipollosen C geltenden Formel

$$\frac{9 k T}{4 \pi N_L} \left[\frac{\epsilon - n_B^2}{n_B^2 + 2} \gamma_B V_B x_B + \frac{\epsilon - n_C^2}{n_C^2 + 2} \gamma_C V_C x_C \right] = \mu_{Bv}^2 g_B x_B. \quad (5a)$$

Hierbei ist ϵ wieder die DK des betreffenden Gemisches. Man verfährt also in der Weise, daß man für jeden Molenbruch im Gemisch der beiden polaren, möglicherweise miteinander assoziierenden Komponenten A und B von der linken Seite der Beziehung (5) das Produkt $\mu_{Bv}^2 g_B \gamma_B^2 x_B$ abzieht, welches seinerseits wieder aus einem Gemisch der Dipolsubstanz B mit der dipollosen C auf Grund von (5a) ermittelt worden ist. Ein solches Verfahren setzt die vereinfachende Annahme voraus, daß die Dipolsubstanz beim entsprechenden Molenbruch x_B sich im Gemisch mit der Dipolsubstanz A ähnlich verhält wie in Gemischen mit einer dipollosen und indifferenten Substanz C. Diese Annahme kann offenbar nur für $x_B \rightarrow 1$ oder wenigstens für größeren Überschuß der Komponente B einigermaßen zutreffen, denn nur für $x_B \rightarrow 1$ kann gelten $(g_B)_C \sim (g_B)_A$.

⁸ Die Korrelationsparameter einer Substanz können in Gemischen mit verschiedenen dipollosen Substanzen C^I, C^{II}, C^{III} unterschiedlich ausfallen. Das sieht man am Beispiel der Gemische des Äthers und des Acetons mit CCl_4 und mit C_6H_{12} (vgl. Abb. 6). Für Gemische des $CHCl_3$ mit CCl_4 und mit C_6H_{12} erhält man allerdings praktisch gleiche Werte. Es ist bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels nicht zu vergessen, daß eine dipollose Substanz im physikalischen Sinne nicht indifferent zu sein braucht. So ist C_6H_6 infolge der Acceptorfähigkeit des π -Elektronensystems im aromatischen Ring, dann aber CS_2 und CCl_4

Für die unter der oben angedeuteten Zielsetzung durchzuführende Diskussion des Korrelationsparameters g wurde eine Auswahl von Gemischen unter einem doppelten Gesichtspunkt getroffen:

1. Um übersichtliche Verhältnisse zu haben, wurden binäre Gemische solcher organischen Substanzen bevorzugt, von denen jede höchstens eine geringe Eigenassoziation hat.

2. Einem allgemeineren Programm folgend, sollte die zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen der (C-H)-Gruppe chlorierter Kohlenwasserstoffe und Trägern verschiedener funktioneller Gruppen des Sauerstoffs studiert werden, wobei unter den letzteren um der größeren Übersichtlichkeit willen nur solche mit einer einzigen funktionellen Gruppe ausgewählt wurden, also Äther, Alkohol; Ketone, Aldehyde, Ester und organische Säuren.

Der Reinigung der zu den Messungen der DK und des Brechungsindex vorgesehenen Substanzen wurde eine besondere Sorgfalt gewidmet⁹. Als ein besonders empfindliches Kriterium für den Reinheitsgrad der Substanzen hat sich in einer parallel laufenden Meßreihe deren elektrische Leitfähigkeit und Durchbruchsfeldstärke herausgestellt.

b) Korrelationsparameter (KP) und reduzierter Korrelationsparameter (RKP)

Aus den erhaltenen Meßdaten, nämlich der DK der Gemische, den genau bestimmten Molenbrüchen, aus dem Molvolumen und dem auf $\lambda \rightarrow \infty$ extrapolierten Brechungsindex jeder der beiden Komponenten wurden unter sorgfältiger Berücksichtigung der Ionenpolarisation die Berechnungen durchgeführt. Unter Benutzung der Gln. (5) und (5a) wurde für das Gemisch der polaren Komponenten A und B in der angegebenen Weise das Dipolmoment $(\mu_A)_B$ in die Lösung mit B und umgekehrt das Dipolmoment $(\mu_B)_A$ in Lösung mit A für die einzelnen Moleküle ausgerechnet.

Wenn die Rotationsbehinderung der Moleküle A infolge zwischenmolekularer Nahwirkungskräfte seitens der Moleküle B größer ist als in Wechselwirkung mit den eigenen Molekülen A, so steigt der KP $(g_A)_B$ in binären Gemischen mit zunehmendem Gehalt der Substanz B und strebt für $x_B \rightarrow 1$ bzw.

infolge der von ihren starken Partialmomenten ausgehenden Richtwirkung durchaus nicht als indifferent zu betrachten. Zweckmäßigerweise wählt man als am besten geeignete indifferenten Substanz C_6H_{12} , was auch in allen Messungen der vorliegenden Arbeit geschehen ist.

⁹ Die gesamte Vorbehandlung der Substanzen sowie die Messungen von DK, Brechungsindex und Dichte der binären Gemische wurde dankenswerterweise von den Herren Dr. H. G. Markgraf und Dipl.-Ing. W. Zchomelidse durchgeführt.

$x_A \rightarrow 0$ einem Grenzwert zu. Diese Tatsache kann in Verbindung mit andersartigen Beobachtungen ohne Anspruch auf quantitative Aussagen lediglich als Test¹⁰ für das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken, sei es zwischen den Teilchen A und B, sei es zwischen den gleichartigen Teilchen A benutzt werden; im letzteren Falle sind die g_A in Lösungen mit einer unpolaren Substanz C für $x_A \rightarrow 1$ größer als g_A für $x_A \rightarrow 0$.

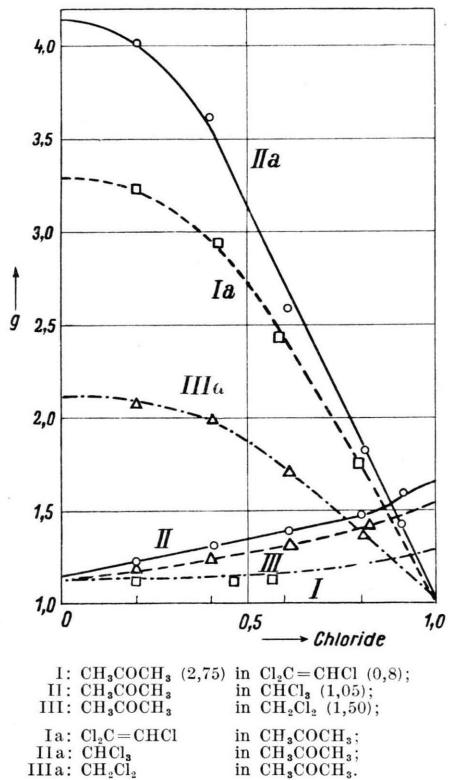


Abb. 1a. Korrelationsparameter (KP) in Gemischen des Acetons mit Chloriden.

Hier und in den folgenden Abb. ist in Klammern hinter jeder Substanz das Dipolmoment (Vakuum) in [D] angegeben.

Oster¹¹ nennt den KP wegen seiner Abhängigkeit von der Anzahl und Konfiguration der Nachbarmoleküle ein explizites Maß für die Intensität und Natur der molekularen Assoziation. An der graphischen Darstellung der berechneten KP bemerkte man zunächst einen ähnlichen konzentra-

¹⁰ Vgl. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 269 [1848]; R. Mecke u. A. Reuter, Z. Naturforschg. **4a**, 368 [1949]. Die von Mecke diskutierte relative Vergrößerung des Dipolmomentes μ/μ_0 in Ge-

tionsabhängigen Verlauf der KP in Gemischpaaren gleichen Typs (Abb. 1a, 1b u. 2a, 2b). Man bemerkte weiter, daß der KP $(g_A)_B$ der Komponente A eines Gemisches mit B in den meisten Fällen um so stärker ansteigt, je größer das Dipolmoment des Part-

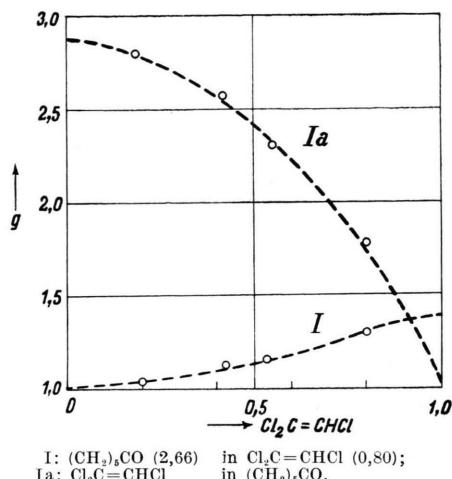


Abb. 1b. KP in Gemischen Cyclohexanon-Trichloräthylen.

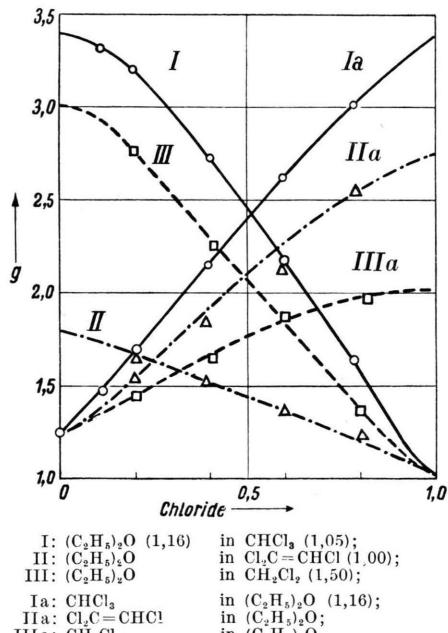


Abb. 2a. KP in Gemischen des Diäthyläthers mit Chloriden.

mischen einer polaren mit einer unpolaren Komponente würde der Größe \sqrt{g} entsprechen.

¹¹ N. G. Oster, Bull. Soc. Chim. France, Mém. [5] **16**, 353 [1949].

ners relativ zum eigenen ist, und daß in demselben Gemisch immer die Komponente mit dem kleineren Dipolmoment einen größeren Anstieg hat als diejenige mit dem größeren. Man sieht das besonders deutlich an den Gemischen der Ketone mit den chlorierten Kohlenwasserstoffen (Abb. 1 a u. 1 b) und

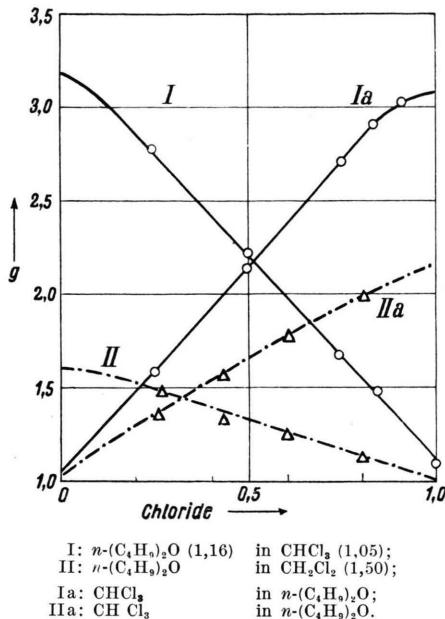
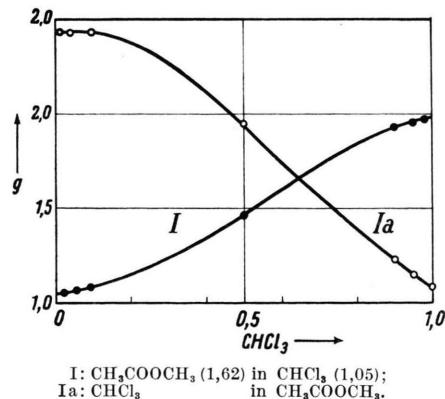


Abb. 2 b. KP in Gemischen des *n*-Dibutyläthers mit Chloriden.



an den Gemischen des Essigsäure-Methylesters mit Chloroform (Abb 3). So steigt z. B. der KP $g_{\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}}$ in $(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ viel stärker an als der KP $g_{(\text{CH}_2)_5\text{CO}}$ in $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$; es ist nämlich $\mu_{(\text{CH}_2)_5\text{CO}} = 2,66 \text{ D}$, dagegen $\mu_{\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}} = 0,8 \text{ D}$. Wenn die Dipolmomente der beiden Gemischpartner etwa einander

gleich sind, so haben auch die KP einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Konzentration (Abb. 4).

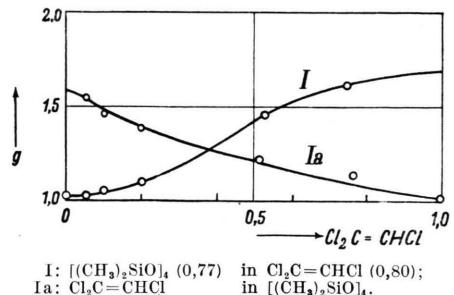


Abb. 4. KP in Gemischen $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ — $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$.

Obwohl die Rotationsbehinderung der Moleküle durch Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn sich im allgemeinen durch Anstieg der KP äußert, können die Größen $(g_A)_B$ und $(g_B)_A$ infolge ihrer offensichtlichen Abhängigkeit vom gegenseitigen Verhältnis der Molekülmomente der Partner in Gemischen im Gegensatz zur Auffassung von Oster nicht ein spezifisches Maß für die zwischenmolekulare Beeinflussung darstellen. Wir versuchen, ein solches zu finden und schreiben die in (3a) eingeführte Größe q für den Fall des binären Gemisches AB:

$$q_A = \frac{\mu_B}{\mu_A} \left[\frac{\mu_A}{\mu_B} z_{AA} \cos \gamma_{AA} + z_{AB} \cos \gamma_{AB} \right], \quad (6)$$

und entsprechend für die Komponente B unter Vertauschung der Indices A und B.

Es darf hierbei nicht übersehen werden, daß die Größen z_{AA} , z_{AB} , z_{BB} , z_{BA} , $\cos \gamma_{AA}$, $\cos \gamma_{BB}$, $\cos \gamma_{AB}$ und $\cos \gamma_{BA}$ und somit auch die KP g_A und g_B Funktionen des Molenbruches sind. Letztere werden für große Verdünnung der betreffenden Komponente jeweils einem bestimmten Grenzwerte streben, also:

$$(q_A)_B \rightarrow (q_A)_B^* \quad \text{für } x_A \rightarrow 0, \quad (I)$$

$$(q_B)_A \rightarrow (q_B)_A^* \quad \text{für } x_B \rightarrow 0.$$

Die Werte $\frac{\mu_A}{\mu_B} (q_A)_B^*$ und $\frac{\mu_B}{\mu_A} (q_B)_A^*$ bezeichnen wir als *reduzierte Korrelationsparameter* (RKP).

Wenn man noch die in der Flüssigkeit wirksamen Momente μ_A und μ_B mit Hilfe der Beziehung¹²

$$\mu_i = \frac{n_i^2 + 2}{3} \cdot \frac{2 \varepsilon + n_i^2}{2 \varepsilon + 1} \cdot \mu_{iv}$$

¹² I. c.⁷.

elimiert und bedenkt, daß für $x_A \rightarrow 0$ folgt $\epsilon \rightarrow \epsilon_B$ und für $x_B \rightarrow 0$ analog $\epsilon \rightarrow \epsilon_A$, so erhält man endlich als RKP (K_A)_B der Substanz A in verdünnter Lösung mit B und umgekehrt:

$$(K_A)_B = (q_A)_B^* \frac{\mu_{AV}}{\mu_{BV}} \cdot \frac{2 + n_A^2}{2 + n_B^2} \cdot \frac{2 \epsilon_B + n_A^2}{2 \epsilon_B + n_B^2}, \quad (7)$$

und analog für (K_B)_A unter Vertauschung der Indices A und B.

c) Diskussion

Auf Grund unserer Messungen und Berechnungen ergeben sich für ausgewählte binäre Gemische die in der Tab. 1 zusammengestellten RKP.

KP für ein binäres Gemisch nicht allzusehr voneinander verschieden. Das legt den Gedanken nahe, daß der RKP eine die gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle A und B in einem binären Flüssigkeitsgemisch charakterisierende Zahl sei. Weil aber dennoch geringe Unterschiede zwischen den beiden KP eines Gemisches vorhanden sind, so kann man es auch versuchen, ein Gemisch AB durch das arithmetische Mittel $\frac{1}{2} [(K_A)_B + (K_B)_A]$ zu charakterisieren.

Mit der einzigen Ausnahme des Gemisches Äther-Trichloräthylen ist der RKP der chlorierten Substanz in Tab. 1 jedesmal etwas kleiner als derjenige

Gemisch		RKP		Arithmet. Mittel.	Frequenz- abfall der (C-H)- Valenz	Mischungs- Wärme	Volumen- kontraktion
A	B	(K_A) _B	(K_B) _A	$\frac{(K_A)_B + (K_B)_A}{2}$	in cm^{-1}	cal/Mol	cm^3/Mol
CHCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	2,38	2,40	2,39	24,4 *	+ 648	- 1,417
	n-(C ₄ H ₉) ₂ O	2,08	2,34	2,12	24,4	—	—
	CH ₃ OH	0,61	1,91	1,26	18,2	—	- 0,752
	CH ₃ COCH ₃	1,33	1,72	1,52	15,9	+ 471	—
	CH ₃ COOCH ₃	0,95	1,27	1,11	15,0	+ 474	+ 0,168
	n-(C ₃ H ₇)CHO	—	0,77	—	9,4	+ 288	- 0,162
	(CH ₃) ₃ Si ₂ O ₂	0,38	0,35	0,32	14,4	—	- 0,554
	(CH ₃) ₆ Si ₂ O	0,07	0,31	0,19	14,4	—	- 0,560
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₄	—	0,40	0,40	15,4	—	—
	C ₂ H ₅ COOH	0,0	0	0	11,4	—	+ 0,076
CH ₂ Cl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,04	1,32	1,20	10,0 **	—	- 0,752
	n-(C ₄ H ₉) ₂ O	0,79	0,91	0,85	—	—	+ 0,181
	(CH ₃) ₂ CO	0,61	0,82	0,72	4,0	—	+ 0,181
	CH ₃ COOCH ₃	0,49	0,55	0,52	—	—	—
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₄	—	0,34	—	—	—	—
	C ₂ H ₅ COOH	0,00	0,00	0,00	0,0	—	+ 0,045
Cl ₂ C=CHCl	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,52	1,32	1,47	17,0 ***	—	- 1,468
	(CH ₂) ₅ CO	0,58	1,31	0,95	10,0	—	- 0,184
	(CH ₃) ₂ CO	0,76	0,76	0,76	9,0	—	- 0,212
	[(CH ₃) ₂ SiO] ₄	0,17	0,56	0,65	0,0	—	—
	(CH ₃) ₆ Si ₂ O	0,00	0,50	0,25	0,0	—	- 0,920
	(CH ₃) ₃ Si ₃ O ₂	0,00	0,47	0,23	—	—	- 0,855

* Die Verschiebungen der (C-H)-Valenzfrequenz des CHCl₃ wurden auf den Gaswert $\nu = 3034,4 \text{ cm}^{-1}$ bezogen. Die Frequenz in reiner CHCl₃-Flüssigkeit beträgt 3018,5 cm⁻¹.

** Die (C-H)-Frequenzen des CH₂Cl₂ im Gas waren uns nicht bekannt. Deshalb sind die Verschiebungen auf den höchsten beobachteten Wert in Lösungen 2985 cm⁻¹ bezogen.

*** Die Frequenzabfälle beim Cl₂C=CHCl auf den Wert 3083 cm⁻¹ in reiner Flüssigkeit bezogen, denn Frequenzerhöhungen, bezogen auf letzteren Wert, wurden in keinem Falle beobachtet. Die Frequenz im Gase wird von Tu-You-Wu (Physic. Rev. 48, 465 [1934] mit 3096 cm⁻¹ angegeben; von H. J. Bernstein (Canad. J. Res., Sect. B 28, 132 [1950] 3079,5 cm⁻¹).

Tab. 1. Die Parallelität zwischen RKP und anderen Eigenschaften von organischen Flüssigkeiten.

Es ist a priori nicht zu erwarten, daß für dasselbe Gemisch (K_A)_B gleich (K_B)_A ist, denn die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Molekül A und den es im Überschuß umgebenden Molekülen B braucht nicht die gleiche zu sein wie zwischen einem einzelnen Molekül B in der Umgebung von A-Molekülen. Aber in den meisten Fällen sind die beiden

der mit einer funktionellen Gruppe des Sauerstoffes versehenen Komponente. Weil ja nach den Grundvoraussetzungen der Fröhlich-Kirkwoodschen Theorie der KP aus den Beiträgen infolge der zwischenmolekularen Rotationsbehinderung entstehen muß, erklärt sich der soeben erwähnte Unterschied daraus, daß ja die langkettigen und sperrig gebauten

Äther, Ester, Ketone und Aldehyde schon infolge ihrer Gestalt in der Umgebung z. B. des von der Kugelsymmetrie des CCl_4 nur wenig abweichenden CHCl_3 schwächer behindert werden als umgekehrt die gedrungen gebauten chlorierten Kohlenwasserstoffe in der Umgebung der gestreckten und verhältnismäßig leichten Sauerstoffträger.

Wohl mehr als die angenäherte Gleichheit der beiden RKP eines Gemisches verdeutlicht die Reihenfolge der Beträge der RKP und der sich daraus ergebende Vergleich mit anderen (leider unvollständig zur Verfügung stehenden) Meßdaten die Bedeutung der RKP als eines Maßes für die zwischenmolekulare Wechselwirkung. Die RKP der Gemische jeder einzelnen chlorierten Substanz fallen, mit den Äthergemischen angefangen, immer wieder in derselben Reihenfolge ab, wie auch die Verschiebungen der (C-H)-Valenzfrequenz¹³ der Chloralkane und des Trichloräthylens, bezogen auf den Frequenzwert v_0 des isolierten Moleküls; bekanntlich spiegelt sich in diesem Frequenzabfall die Intensität der spezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkung¹⁴ (Wasserstoffbrücken). Die nach der Größe der RKP geordnete Reihe der Gemischpartner des Chloroforms ist die gleiche wie auch die der Acceptorfähigkeit der betreffenden Sauerstoffgruppen¹⁵. Deshalb fallen auch die Mischungswärmen in derselben Reihenfolge ab, und endlich wird in derselben Reihenfolge die Volumenkontraktion immer geringer¹⁶, wenn man von den Gemischen mit Siloxanen absieht, die offenbar im Hinblick auf die Molekülgröße infolge rein sterischer Effekte aus der Reihe der kohlenstofforganischen Verbindungen herausfallen. Alle diese Umstände lassen deutlich erkennen, daß die Beträge der RKP im wesentlichen von den zwischenmolekularen Nahewirkungskräften bestimmt werden und daß die besonders großen Beträge der RKP im Falle der Chloroformgemische mit Äther und Aceton auf Wasserstoffbrücken C-H . . . O zurückgehen.

Ist also die Größe $(K_A)_B$ ein Maß für die Intensität der zwischenmolekularen Kräfte kurzer Reichweite zwischen einzelnen A-Molekülen und den

sie umgebenden B-Teilchen, so kann man den Beitrag von $(K_A)_B$ noch aufteilen in einen Summanden $W_{AB} r(AB)$, welcher den Nahewirkungskräften spezifischer Art entspricht, und in einen die unspezifische Rotationsbehinderung betreffenden Anteil u_{AB} :

$$(K_A)_B = [W_{AB} r(AB) + u_{AB}] \frac{n_A^2 + 2}{n_B^2 + 2} \cdot \frac{n_A^2 + 2 \epsilon_B}{n_B^2 + 2 \epsilon_B}, \quad (8)$$

und entsprechend für $(K_B)_A$ unter Vertauschung der unteren Indices.

Die in beiden Gln. (8) vorkommende Größe $r(AB)$ ist eine Funktion der Protonenaffinität bzw. der Acceptorfähigkeit der Moleküle A und B. W_{AB} ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein einzelnes A-Teilchen in der Umgebung von B-Teilchen in eine solche Konfiguration mit einem B-Teilchen gelangt, daß es zur Bildung einer Wasserstoffbrücke kommt. Der durch u_{AB} symbolisierte Anteil¹⁷ der Rotationsbehinderung eines einzelnen A-Teilchens in der Umgebung von B geht auf van der Waalsche Kräfte und Behinderung infolge der sterischen Verhältnisse zurück. Im allgemeinen wird sich nicht jeder der beiden Anteile angeben lassen, aber in Einzelfällen dürfte es möglich sein, das Überwiegen des einen oder des anderen abzuschätzen. Falls Wasserstoffbrücken wirken, wird der Anteil $W_{AB} r(AB)$ bzw. $W_{BA} r(AB)$ den Anteil u_{AB} bzw. u_{BA} stark überwiegen. Sind auch die beiden Wahrscheinlichkeiten W_{AB} und W_{BA} nicht allzusehr voneinander verschieden, so müssen mit Rücksicht auf die Gleichheit des in (8) vorkommenden Faktors $r(AB)$ für ein bestimmtes Gemisch die beiden Werte $(K_A)_B$ und $(K_B)_A$ einen verhältnismäßig hohen Betrag erreichen und einander gleich sein. Wir kennen diesen Sachverhalt bei den Gemischen der Chloride mit den Äthern und Ketonen, also bei denjenigen Gemischen, bei welchen mit Wasserstoffbrückenbildung zu rechnen ist. Sowohl bei den Gemischen mit Äthern als auch mit Ketonen sinken die Beträge von $r(AB)$ in der Reihenfolge $\text{CHCl}_3, \text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und demzufolge die Beträge von $(K_A)_B$ und $(K_B)_A$, weil $r(AB)$ als Charakteristikum der H-

¹³ A. Nikuradse u. R. Ulbrich, Z. Naturforschg. **8b**, 413 [1953].

¹⁴ N. D. Sokolov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] **82/3**, 369 [1952].

¹⁵ S. z. B. Artikel von G. Briegleb (Zwischenmolekulare Kräfte, Karlsruhe 1949) oder G. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 [1943].

¹⁶ H. G. Markgraf u. A. Nikuradse, Z. Naturforschg. **9a**, 27 [1954].

¹⁷ Die Reihenfolge der Indices AB bedeutet, daß die betreffende Größe für eine stark verdünnte Lösung der Substanz A in Überschuß von B gemeint ist. In $r(AB)$ sind beide Buchstaben abweichend von der soeben festgelegten Bezeichnungsweise in Klammern gesetzt, um anzudeuten, daß die Größe $r(AB)$ unabhängig davon ist, welche von den Substanzen A oder B sich im Überschuß befindet.

Brückenenergie darin die bestimmende Größe ist. In Gemischen des $(C_2H_5)_2O$ mit $CHCl_3$ ist, wie aus Tab. 1 ersichtlich, in der Tat $(K_A)_B \sim (K_B)_A$. In Gemischen des mit langen Kohlenstoff-Ketten versehenen $n-(C_4H_9)_2O$ mit $CHCl_3$ ist aber schon $(K_A)_B < (K_B)_A$, weil $W_{AB} < W_{BA}$ sein muß. Denn die die H-Brückenbindungen besorgenden, funktionellen Gruppen des Sauerstoffs sind im *n*-Dibutyläther räumlich weniger dicht verteilt als im Diäthyläther, und die Wahrscheinlichkeit W_{AB} für ein $CHCl_3$ -Teilchen, mit seinem Proton auf ein ätherisch gebundenes Sauerstoffatom zu stoßen, ist geringer als in Gemischen mit Diäthyläther, wo offenbar $W_{AB} \sim W_{BA}$.

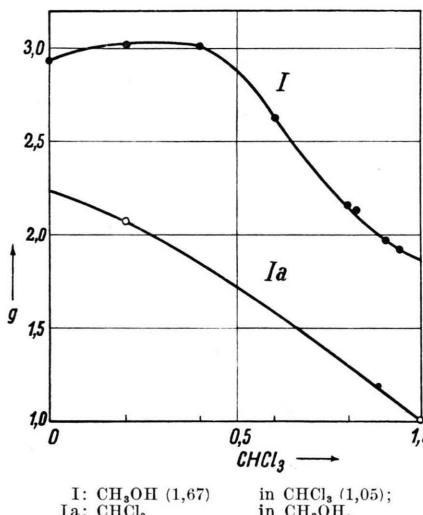


Abb. 5. KP in Gemischen Methanol-Cloroform.

Ähnlich muß in Gemischen des Trichloräthylen (A) mit dem mit einem alicyclischen Sechsring versehenen Cyclohexanon (B) die Wahrscheinlichkeit $W_{AB} < W_{BA}$ und somit $(K_A)_B < (K_B)_A$ sein, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Gemischen des Trichloräthylen mit dem nur mit den zwei kleinen Methylgruppen ausgestatteten Aceton; im letztgenannten Gemisch ist laut Tab. 1 $(K_A)_B = (K_B)_A$.

In Gemischen, bei welchen keine Gründe für die Annahme spezifischer Nahewirkungskräfte bestehen (z. B. Gemische der Chloride mit den Siloxanen), bei welchen also $r(AB) = 0$ zu setzen ist, trägt nur der Summand u_{AB} bzw. u_{BA} zu den RKP bei und erwartungsgemäß muß er und auch $(K_A)_B$ in Gemischen einer Substanz mit den drei einander ähnlichen Chloriden von gleicher Größenordnung sein. In der Tat bemerken wir, daß z. B. die RKP

des $[CH_3]_2SiO_4$ in Gemischen mit den drei Chloriden gleich sind. Natürlich braucht in allen drei Fällen nicht $u_{AB} = u_{BA}$ zu sein. In Gemischen der Äther und des Acetons mit den dipollosen C_6H_{12} und CCl_4 sind die $(K_B)_A$ der Äther und des Acetons in Gemischen mit den schweren CCl_4 -Teilchen charakteristischerweise größer als mit den leichteren C_6H_{12} . Hier ist infolge sicheren Fehlens spezifischer Nahewirkungskräfte $r(AB) = 0$ zu setzen, und es hat lediglich der den unspezifischen Nahewirkungskräften zugeordnete Anteil u_{BA} eine Bedeutung. Es liegt auf der Hand, daß in einem solchen Falle die Rotationsbehinderung seitens der schweren CCl_4 -Teilchen größer sein muß als seitens des reinen Kohlenwasserstoffs C_6H_{12} .

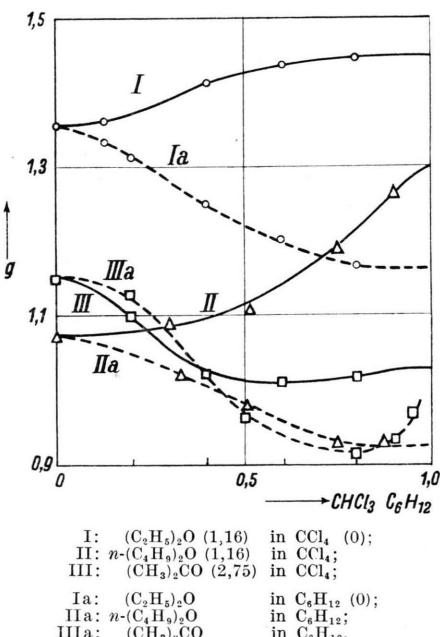


Abb. 6. KP der Äther und des Acetons in Gemischen mit Tetrachlorkohlenstoff und mit Cyclohexan.

Die Gleichheit der beiden RKP eines Gemisches ist nicht zu erwarten, wenn einer der Gemischpartner starke Eigenassoziation zeigt. So ist der RKP des $CHCl_3$ in Gemischen mit CH_3OH zu klein. Das erklärt sich ohne weiteres aus der Tatsache, daß CH_3OH zu den am stärksten über Wasserstoffbrücken O-H...O assoziierten Substanzen gehört; ein einzelnes $CHCl_3$ -Molekül hat in der Umgebung der Alkoholteilchen wenig Gelegenheit, sein Proton abzugeben, denn die meisten Acceptorgruppen sind durch die Eigenassoziation des CH_3OH

besetzt, und so kommt es zu einer verhältnismäßig geringen zwischenmolekularen Wechselwirkung. Auch die (C-H)-Valenzfrequenz des Chloroforms in verdünnter Lösung mit Alkoholen ist nur um 2 cm^{-1} tiefer als in reiner Chloroform-Flüssigkeit. Umgekehrt kann ein einzelnes CH_3OH -Teilchen¹⁸ in Umgebung von CHCl_3 -Molekülen, sei es über O...H-C, sei es über O-H...Cl-Brücken, unbehindert mit Chloroform assoziieren, denn die Eigenassoziation des letzteren ist verhältnismäßig schwach und deshalb findet die intensivere Auswirkung der zwischenmolekularen Wechselwirkungs Kräfte ihren Ausdruck in einem über dreimal so großen Betrage des RKP.

Weitere Messungen und Berechnungen müßten erweisen, ob die eine größere Verschiedenheit der beiden RKP in einem Gemisch ein brauchbares Kriterium für die Eigenassoziation einer der Gemischskomponenten abgibt.

Im Gemisch $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ist der RKP des $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ größer als der des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Diese Tatsache findet ihre Spiegelung in dem Verhalten der (C-H)-Valenzfrequenz des $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ in Gemischen mit Äthern. Bei kleineren und mittleren Konzentrationen des $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ bleibt der Schwärzungs-Schwerpunkt der (C-H)-Linien unverschoben, es deutet sich lediglich eine Abschattierung nach den längeren Wellen hin an. Bei stärkerer Verdünnung äußert sich eine intensive Wechselwirkung zwischen $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ und Äther dadurch, daß die unverschobene (C-H)-Linie einen Begleiter $\nu = 3066\text{ cm}^{-1}$ erhält. Erst bei größerer Verdünnung des Trichloräthylens also gibt es einen merklichen Anteil seiner Moleküle, deren (C-H)-Frequenz infolge zwischenmolekularer Beeinflussung der betreffenden Bindung um 17 cm^{-1} erniedrigt ist. Das bedeutet, daß erst bei geringer Konzentration des $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ eine solche gegenseitige Molekülkonfiguration, welche Brückenbildung erlaubt, in wahrnehmbarem Maße zustande kommen kann. Infolgedessen ergibt sich auch für $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, d. h. für starke Verdünnung dieser Substanz, in Gemischen mit Äthern ein relativ hoher Wert des RKP.

In Gemischen der Chloride mit den trügen Siloxanen, in deren Molekülen die Sauerstoffatome

durch Methylgruppen wirksam abgeschirmt werden, sind die Beträge der RKP verhältnismäßig gering. In Gemischen mit der Propionsäure, deren Teilchen zu stabilen Doppelmolekülen durch H-Brücken verbunden sind, können sich zwischenmolekulare Kräfte spezifischer Art nicht auswirken. Wahrscheinlich findet noch eine Art Abschirmung durch die drehbaren aliphatischen Ketten statt, was zur Folge hat, daß auch unspezifische Nahewirkungs Kräfte (van der Waalsche Kräfte, Rotationsbehinderung durch sterische Umstände) wenig zur Auswirkung gelangen und die RKP verschwindend klein werden.

Aus den Beträgen der RKP allein kann man allgemein keine Schlüsse auf die Art der im Gemisch wirkenden zwischenmolekularen Kräfte ziehen. Erst gegenseitige Vergleiche der RKP von vielen systematisch ausgewählten Gemischen und Vergleiche der RKP mit Meßergebnissen anderer Art lassen gewisse Rückschlüsse zu. So fallen z. B. in Gemischen der Äther und Ketone mit den Chloriden die relativ hohen Beträge der RKP in der Reihenfolge CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ab. Gerade der Abfall in der hier vorliegenden Reihenfolge erlaubt es, auf die Wirkung von Wasserstoffbrücken zwischen den Komponenten der betreffenden Gemische zu schließen. Im Gegensatz zu den Gemischen der Chloride mit Äthern und Ketonen haben die Gemische mit den Siloxanen ungefähr die gleichen Beträge der RKP, was ein Hinweis darauf ist, daß es sich hier um eine Rotationsbehinderung unspezifischer Art handelt.

Anderseits sind die RKP in den Gemischen $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOCH}_3$ und $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ nahezu gleich, aber dennoch ist in jedem der Gemische der Mechanismus der Assoziation ein anderer¹⁹.

II. Zur Interpretation der reduzierten Korrelationsparameter

Unter der oben begründeten Annahme, daß die beiden RKP eines Gemisches jeweils als Maß für die zwischenmolekulare Nahewirkung der beiden Gemisch-Komponenten zu betrachten seien, erhebt sich noch die Frage, ob die betreffenden Rechen-

¹⁸ Daß die CH_3OH -Teilchen in stark verdünnter Lösung tatsächlich nur als Monomere vorkommen, geht außer aus dem geradlinigen Verlauf der Verdünnungswärmen in dem entsprechenden Konzentrationsbereich (E. Lange u. H. G. Markgraf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 73 [1950]) auch aus der

spektroskopischen Tatsache hervor, daß die Intensität der (C-O)-Schwingung des monomeren CH_3OH (1017 cm^{-1}) bei großer Verdünnung mit CHCl_3 dem Methanolgehalt proportional ist (M. Davies, J. chem. Physics **16**, 267 [1948]).

¹⁹ Vgl. l. c.¹³.

größen in Übertragung der Kirkwoodschen Vorstellungen auf Gemische gedeutet werden könnten.

Gemäß den Vorstellungen von Kirkwood und Fröhlich ergaben sich im Sinne von (3a), (3b) und (3c) für die Größen q_A und q_B in binären Gemischen die Gln. (6). Die durch die Gln. (7) dargelegten analytischen Definitionen der RKP enthalten die Größen $(q_A)_B^*$ und $(q_B)_A^*$.

Für $x_A \rightarrow 0$ muß in (6) z_{AA} jedenfalls verschwinden, ebenso z_{BB} für $x_B \rightarrow 0$. Deshalb ergibt sich gemäß Definition (I)

$$(q_A)_B^* = \frac{\mu_B}{\mu_A} z_{AB} \overline{\cos} \gamma_{AB}, \quad (9)$$

und für den RKP

$$(K_A)_B = z_{AB} \overline{\cos} \gamma_{AB}, \quad (10)$$

und entsprechend für $(q_B)_A^*$ und $(K_B)_A$ unter Vertauschung der Indices. Für das Gemisch CHCl_3 (A) — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (B) wäre dann nach der Kirkwoodschen vereinfachten Deutung des Symbols $\vec{\mu}^*$ gemäß den in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnissen der Messungen und Berechnung:

$$(K_A)_B = z_{AB} \overline{\cos} \gamma_{AB} = 2,40,$$

$$(K_B)_A = z_{BA} \overline{\cos} \gamma_{BA} = 2,38.$$

Die mittleren Koordinationszahlen z_{AB} und z_{BA} müßten demnach größer als 2,40 bzw. 2,38 sein. Im ersten Falle, d. h. für ein einzelnes Äthermolekül in Umgebung von Chloroformteilchen, ist das unmöglich. Denn Äther selbst ist eine nicht-assoziierte Substanz; laut den Annahmen von Kirkwood²⁰ und Fröhlich²¹ ist z die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Teilchens, mit welchem es durch zwischenmolekulare Nahwirkungskräfte verbunden ist. Wie die Vergleiche mit anderen Gemischen und mit den Messungen anderer physikalischer Eigenschaften nahelegen, werden die Beträge des RKP für die Gemische der Chloride mit Äthern und Ketonen in erster Linie durch die Energie der Wasserstoffbrücken bestimmt. Das Sauerstoffatom des Ätherteilchens kann aber nur mit einem einzigen Chloroformteilchen durch eine Wasserstoffbrücke verbunden sein, da es unwahrscheinlich ist, daß ein ätherisch gebundener Sauerstoff zugleich an zwei Wasserstoffbrücken teilnimmt. Auch umgekehrt, für ein Chloroformteilchen in Umgebung von Äther, ist es nicht denkbar, daß eine Koordinationszahl

$z > 1$ im Zeitdurchschnitt Zustände kommen soll. Das gleiche gilt für Gemische des Äthers mit Trichloräthylen und mit Methylenchlorid, wobei im letzten Falle mit einer im Zeitdurchschnitt gültigen Koordinationszahl $z < 1$ zu rechnen ist, denn die Donatorfähigkeit des Methylenchlorids ist sicherlich noch geringer als die des Chloroforms. Auch für Gemische des Chloroforms mit Aceton kann mit einer Koordinationszahl von höchstens $z = 1$ gerechnet werden entgegen den Messungen, die eine $z_{AB} \geq 1,72$ bzw. $z_{BA} \leq 1,33$ fordern würden.

In den übrigen Fällen, also in Gemischen der Chloride mit Estern, Aldehyde mit Propionsäure und den Siloxanen sind die Beträge der KP zwar nicht so groß, daß eine Interpretation im Sinne der Gln. (6) prinzipiell ausgeschlossen wäre, aber hier fällt auch die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte spezifischer Art fort. Ganz zweifellos läßt sich aber die sich aus den Vorstellungen von Kirkwood ergebende Interpretation der RKP in den Fällen, in welchen die beiden Komponenten des Gemisches miteinander über Wasserstoffbrücken assoziieren, nicht mit den Ergebnissen der Messungen in Einklang bringen.

In den Gemischen des CH_3OH mit CHCl_3 dürfte es zuweilen vorkommen, daß bei großem Überschuß des CHCl_3 einzelne CH_3OH -Teilchen mit zwei CHCl_3 -Teilchen über Wasserstoffbrücken als mit dem nächsten Nachbarn verbunden sind. Dann muß aber z aus geometrischen Gründen einen beträchtlich kleineren Wert als 1 haben und kann keineswegs den Wert $z = 1,91$ erreichen, der sich für K von $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CHCl}_3$ aus den Messungen ergibt.

Auch Oster¹¹ bemerkt, daß der von ihm diskutierte KP in den reinen Alkoholen gemäß den Messungen größer ausfällt als es die Kirkwoodsche Rechnung ergibt; und zwar ist die Abweichung um so größer, je größer die Kettenlänge ist. Der von Oster für reines Methanol angegebene Wert des KP 2,94 stimmt gut überein²² mit dem, der sich aus den dieser Arbeit zugrundegelegten Messungen ergibt (vgl. Abb. 5).

Kirkwood illustriert seine Methode mit der Berechnung der DK des Wassers, wobei er auf Grund der röntgenographischen Arbeiten von Bernal und Fowler²³ die Koordinationszahl $z = 4$ annimmt. Bei einem Valenzwinkel des Wassers von 100° er-

²⁰ J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 7, 911 [1938].

²¹ H. Fröhlich, I. c.⁷, S. 51.

²² G. Oster u. H. C. Kirkwood, J. chem. Physics 11, 175 [1943].

²³ J. D. Bernal u. R. B. Fowler, J. chem. Physics 1, 515 [1933].

hält er $\varepsilon = 67$ und beim Valenzwinkel $109^\circ 28'$, dem Winkel also, der den Ergebnissen der meisten Messungen am nächsten kommt, findet Kirkwood $\varepsilon = 55$, während der experimentelle Wert $\varepsilon = 79$ beträgt. Hier sieht man also ebenfalls eine Diskrepanz von Theorie und Experiment in dem von uns aufgezeigten Sinne, und das schon bei der Koordinationszahl $z = 4$. Aber nach den neueren Arbeiten von Eucken²⁴ über die Konstitution des Wassers dürfte keinesfalls mit der viel zu großen Koordinationszahl $z = 4$ gerechnet werden. Für kleinere Koordinationszahlen werden die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der theoretischen Ansätze und denen der Messungen noch größer und zwar in dem gleichen Sinne wie wir es bei der Diskussion von der RKP der Äthergemische gesehen haben.

Es ist weiter nicht zu vergessen, daß zur Gewinnung der Gln. (7) mit Hilfe der nur für sphärische Teilchen geltenden Beziehung (6a) eliminiert wurde. Unter der Voraussetzung, daß (6a) gilt, gehen die Kirkwoodschen Formeln in die Onsagerschen über, wobei $\mu_i^2 g = \mu_{\text{Ons}}^2$ noch zu setzen wäre. Nun haben Abbott und Bolton² an einigen Beispielen gezeigt, daß die nach ihren Formeln errechneten Momente noch um etwa $10 - 15\%$ höher liegen als die nach Onsager gefundenen. Wäre also unseren Berechnungen nicht das Kugelmodell zugrunde gelegt worden, sondern das der Molekülstruktur mehr angepaßte Modell der Rotationsellipsoide, so würden für den KP g und somit auch für die RKP noch etwas höhere Werte zu erwarten gewesen.

Es ergibt sich also: Entweder muß die Kirkwoodsche Theorie in der Weise modifiziert werden, daß aus ihr auf Grund der Meßergebnisse kleinere Werte der KP und entsprechend der RKP in Gemischen folgen, oder die von Kirkwood vorgeschlagene Annäherung $g = 1 + \bar{z} \cos \gamma$ ist nicht zulässig. Bisher wurde diese Annäherung akzeptiert, wobei man allerdings mit zu hohen Koordinationszahlen z operierte, die man für stark assoziierte Flüssigkeiten wie Wasser und Alkohol rechtfertigen zu können glaubte. Die Diskussion der Rechenergebnisse auf Grund von Messungen solcher binären Flüssigkeitsgemische, die mit Sicherheit lediglich eine mittlere Koordinationszahl $z = 1$ zu lassen, zeigt eindeutig, daß die sich aus der Kirk-

woodschen Theorie ergebenden Werte für $q = \bar{z} \cos \gamma$ zu hoch sind, wenn man an dieser angenäherten Deutung festhalten will. Allerdings ist diese Deutung auf dem Boden der Kirkwood-Fröhlichschen Grundannahmen und Definitionen plausibel. Letztens Endes kommt es auf die in der Kirkwood-Fröhlichschen Theorie auftretende Rechengröße \vec{m}^* bzw. $\vec{\mu}^*$ an.

Anderseits zeigt der Vergleich der in dieser Arbeit eingeführten und mit $\vec{\mu}^*$ zusammenhängenden RKP mit anderen physikalischen Daten binärer Gemische, daß sich mit ihrer Hilfe das zwischenmolekulare Verhalten in Gemischen tatsächlich charakterisieren läßt. Die RKP der Gemische stehen in ähnlicher Reihenfolge wie andere auf zwischenmolekulare Wechselwirkung zurückgehende Maßzahlen. Das bedeutet zugleich, daß eine auf der Grundlage der statistischen Mechanik aufgebaute Theorie der elektrischen Polarisation der Flüssigkeiten prinzipiell die Möglichkeit bieten muß, die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte kurzer Reichweite zu erfassen.

In diesem Zusammenhange gewinnt die neulich veröffentlichte Theorie von Harris und Alder²⁵, die eine Verbesserung der Kirkwoodschen darstellt, eine gewisse Bedeutung.

Harris und Alder übernehmen zwar in ihrer Theorie die von Kirkwood vorgeschlagene vereinfachte Deutung des KP, also $g = 1 + \bar{z} \cos \gamma$, aber die sich dafür ergebenden Werte auf Grund von Messungen sind *kleiner* als bei Kirkwood, d. h. die Korrektions geht in der von uns geforderten Richtung.

Aus der bei Harris und Alder angegebenen Grundgl. (13)* bzw. (13b)* läßt sich die folgende Verteilungsformel für Gemische ableiten:

$$\sum_i^s \left[\frac{3 k T}{4 \pi N_L} \frac{(\varepsilon - n_i^2)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon(n_i^2 + 2)} \theta_i - \mu_i^2 g_i x_i \right] = 0. \quad (11)$$

Die sich aus dieser Formel ergebenden Werte für g sind kleiner als die aus Gl. (4) folgenden, denn der Faktor bei $\varepsilon - n^2$ in jedem Summanden der Gl. (11) ist ja kleiner als in jedem Summanden der Gl. (4), nämlich

$$\frac{2\varepsilon + 1}{\varepsilon(2 + n_i^2)} < \frac{2\varepsilon + n_i^2}{3\varepsilon}.$$

Das Verhältnis des nach (11) berechneten $g = g_{\text{HA}}$ zu den nach (4) berechneten $g = g_{\text{K}}$ beträgt

²⁴ A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 255 [1948]; A. Eucken u. M. Eigen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 343 [1951].

²⁵ F. E. Harris u. B. J. Alder, J. chem. Physics **21**, 1031 [1953].

* Bezieht sich auf l. c.²⁵.

$$\frac{g_{\text{IIA}}}{g_K} = \frac{2+1}{2+n_i^2} \cdot \frac{2\epsilon+1}{2\epsilon+n_i^2} < 1. \quad (12)$$

Wenn die KP nach Kirkwood vorliegen, so kann man das Resultat einer eventuellen Berechnung nach Harris und Alder auf Grund von (10) abschätzen. Die Abschätzung ergibt die in Tab. 2 zusammen-

Gemisch		Unter Zugrundelegung der Theorie von Harris u. Alder			
		(K _A) _B	(K _B) _A	(K _A) _B	(K _B) _A
A	B				
CHCl ₃ — (C ₂ H ₅) ₂ O		1,25	1,45	2,38	2,40
CHCl ₃ — n-(C ₄ H ₉) ₂ O		1,04	1,21	2,08	2,34
CHCl ₃ — (CH ₃) ₂ CO		0,78	0,57	1,35	1,72
CHCl ₃ — CH ₃ COOCH ₃		0,42	1,04	0,95	1,275
CHCl ₃ — (CH ₃) ₈ Si ₃ O ₂		0,17	0,18	0,47	0,58

Tab. 2. RKP einiger Gemische unter Zugrundelegung der Theorie von Kirkwood und der von Harris und Alder.

gestellten Orientierungswerte der RKP für einige binäre Chloroformgemische. Wie wir schon wissen, kann für diese Gemische eine mittlere Koordinationszahl von höchstens $z = 1$ angenommen werden. Die Theorie von Harris und Alder stellt also vom Standpunkte unserer Messungen und Berechnungen insofern einen gewissen Fortschritt verglichen mit Kirkwood dar, als sich für die RKP *kleinere* Werte ergeben, und wenn man jene im Sinne des Kirkwoodschen Vorschlags für die Annäherung als $z \cos \gamma$ interpretieren will, so sind die Werte für die meisten Fälle schon diskutabel. Für die Gemische mit Äther sind die erhaltenen Beträge allerdings immer noch zu groß, als daß mit Rücksicht auf $z \leq 1$ der Kirkwoodsche Vorschlag für die Annäherung acceptabel wäre. Eine genaue Durchrechnung der Meßresultate nach Harris und Alder für die hier diskutierten Gemische müßte zuverlässige Resultate bringen.

Höchstfrequenzleitfähigkeit von hexagonalem Selen¹

Von H. REBSTOCK und K. SEILER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Standard Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg

(Z. Naturforsch. **9a**, 49—55 [1954]; eingegangen am 3. Dezember 1953)

Clemens Schaefer zum 75. Geburtstag

In einer konzentrischen Meßleitung werden bei etwa 40 cm Wellenlänge die Leitfähigkeiten verschieden lange bei 217° C getemperter Selen-Proben variablen Jodgehalten gemessen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gleichstrommessungen zeigt sich, daß der Halogengehalt die Leitfähigkeit der Selen-Kristallite nicht wesentlich modifiziert. Dem Halogen kann demnach keine dotierende Wirkung zugeschrieben werden. Dagegen wird, wie auf Grund elektronenmikroskopischer Aufnahmen festgestellt wurde, die Keimbildung durch einen Jodzusatz gefördert. Das führt dazu, daß im anfänglichen Teil der Umwandlungskurve (kurze Temperzeiten) halogenierte Proben schneller in die hexagonale Modifikation umgewandelt werden als reines Material. Die mit der Rekristallisation innerhalb der Kristallite verbundene Ordnung, die etwa bei den Temperzeiten des Widerstandsmimums einsetzt, wird außerdem durch einen Jodzusatz begünstigt und damit die bei längeren Temperzeiten eintretende Widerstandszunahme erklärt.

1. Ziel dieser Arbeit

Bei dem umfangreichen Wissen über die halbleitenden Elemente Germanium und Silicium ist angesichts der Bedeutung des Selens die Frage berechtigt, warum die Kenntnisse der Halbleitereigenschaften dieses Stoffes noch sehr lückenhaft sind. Dabei hatte man sich bereits Jahrzehnte mit Selen

beschäftigt, ehe Germanium als Halbleiter überhaupt in Erscheinung trat und die Halbleiternatur des Siliciums noch heiß umstritten war². Einer der Gründe ist, daß der elektrische Leitfähigkeitsmechanismus des Selens komplizierter als der von Germanium ist, das bei diesem Vergleich geradezu als ein Schulbeispiel bezeichnet werden kann. Außerdem haben auch bei Germanium meist nur die Un-

¹ Vorgetragen auf der Physikertagung in Innsbruck am 21. 9. 1953.

² Vgl. z. B. B. Gudden, Ergebni. exakt. Naturwiss. **13** 224 [1934].