

Kriterium für spezifische zwischenmolekulare Effekte in Nichtelektrolyt-Flüssigkeiten: die Oberflächenspannung

Raimund Ulbrich, Darmstadt

(Z. Naturforsch. **29 a**, 338–341 [1974] ; eingegangen am 26. Oktober 1973)

Criterion for Specific Intermolecular Forces in Nonelectrolyte Fluids: The Surface Tension

The surface tension of fluid nonelectrolytes is calculated using an approximation which refers to the intermolecular dispersion forces solely. In the cases of coincidence of calculated (σ_{20}^*) and experimental (σ_{20}^{exp}) values there are no specific intermolecular forces (owing to H-Bonds, Multipoles). In the cases $\sigma_{20}^* \neq \sigma_{20}^{\text{exp}}$ the existence of specific intermolecular forces must be supposed. An index $A \equiv 10 \cdot \log (\sigma_{20}^{\text{exp}}/\sigma_{20}^*)$ is proposed to characterize the intensity of specific intermolecular forces in fluid nonelectrolytes.

I.

Die Kenntnis eines analytisch formulierbaren Zusammenhanges zwischen der Energie der Londonischen Dispersionskräfte und einem makrophysikalischen Parameter von Flüssigkeiten sollte es möglich machen, diesen Parameter als Kriterium für das Auftreten von spezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkung zu verwenden.

Unter letzterer sind die sich aus der speziellen Konstitution der Molekeln ergebenden Richt- und Anziehungskräfte, z. B. durch H-Brücken oder Multipol-Wechselwirkung, zu verstehen, welche neben den universellen Dispersionskräften zusätzlich auftreten können und in zahlreichen Fällen zur Assoziation führen. – Der lediglich die Dispersionskräfte berücksichtigende Rechenwert des makrophysikalischen Parameters muß sich von dessen Experimentalwert unterscheiden, falls spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkung vorhanden ist.

Makrophysikalische Parameter von Nichtelektrolyt-Flüssigkeiten, für welche es gelungen ist, ihre Abhängigkeit vom Potential der Dispersionskräfte analytisch zu formulieren, sind die Oberflächenspannung^{1, 2} und der Koeffizient der thermischen Ausdehnung. Hier sei die Oberflächenspannung als Kriterium für die Existenz von spezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkung untersucht.

Beschränkt man die zwischenmolekulare Wechselwirkung lediglich auf die Dispersionskräfte, so ist die Oberflächenspannung von Nichtelektrolyt-Flüssig-

keiten bei 20 °C durch die folgende Näherungsformel gegeben:

$$\sigma_{20}^* [\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}] = G_{20} \left(\frac{1}{2} |E_{20}^*| - 0,112 \cdot 10^{11} \right) \\ \text{mit } G_{20} = 0,505 \cdot 10^{-9} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Mol}. \quad (1)$$

Hier bedeutet E_{20}^* die molare potentielle Energie der Dispersionskräfte, für welche die Beziehung gilt:

$$-\frac{1}{2} E_{20}^* [\text{erg} \cdot \text{Mol}^{-1}] \cong 7,2 \cdot 10^{11} \cdot Q \cdot R_D^{3/2} \cdot V^{-2} \cdot (Z^*)^{1/2} \\ \text{mit } Q = [8,94 \cdot R_D^{2/3} \cdot M^{-1}]^{1/6} \quad (2)$$

V = Molvolumen bei 20 °C in cm^3/Mol ,

R_D = Molekular-Refraktion bei 20 °C in cm^3/Mol ,

M = Molekulargewicht in g/Mol.

Z^* sind die sogenannten effektiven Elektronenzahlen, welche an anderer Stelle² erläutert sind.

Zur numerischen Berechnung des für eine jede Nichtelektrolyt-Flüssigkeit sehr charakteristischen Parameters $\frac{1}{2} E_{20}^*$ ergibt sich unter Zusammenfassung der Konstanten (in dekadischen Logarithmen):

$$\log \left(\frac{1}{2} E_{20}^* \cdot 10^{-11} \right) = \frac{1}{6} [6,0951 - \log M] + 1,61 \log w \\ + \frac{1}{2} \log Z^* - 0,39 \log V, \quad (3)$$

wobei $w \equiv (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, und n den optischen Brechungsindex bedeutet.

II.

Das Zutreffen der Näherungsformel (1) für die Oberflächenspannung von assoziationsfreien Nichtelektrolyt-Flüssigkeiten ist an 40 Beispielen verschiedenen molekularen Typs bereits erwiesen worden². In allen diesen Fällen handelte es sich um Substanzen, zwischen deren Molekeln allein Dispersionskräfte denkbar sind, und spezifische zwischenmolekulare Effekte mit Sicherheit ausgeschlossen werden können (Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, n-Hep-

Sonderdruckanforderungen an Dr. Raimund Ulbrich,
D-6100 Darmstadt, Schwamb-Straße 53.



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 digitalized 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.

Tab. 1. Nichtelektrolyt-Flüssigkeiten mit spezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkung. Nach (1) berechnete Oberflächenspannung (Spalte 4) im Vergleich mit dem Experimentalwert (Spalte 5). Index der spezifischen Wechselwirkung (Spalte 6).

1	2	3	4	5	6
Substanz	Dipol- moment	Z^*	$-1/2 E_{20}^*$	σ_{20}^*	A
	D		10^{-10} erg/Mol	erg/cm ²	
A) $C_3H_7 \cdot CH_2OH$	1.66	41.57	5.71	23.18	0.565
$C_3H_7 \cdot COOH$	1.90	43.14	5.77	23.42	1.342
$C_2H_5 \cdot CH_2OH$	1.66	33.57	5.42	22.00	0.768
$C_2H_5 \cdot COOH$	1.74	35.14	5.46	21.9	1.900
$CH_3 \cdot CH_2OH$	1.70	25.57	4.97	19.5	1.350
$CH_3 \cdot COOH$	1.73	27.14	5.10	20.8	2.770
$H \cdot CH_2OH$	1.67	17.57	4.35	16.3	3.250
$H \cdot COOH$	1.73	19.14	5.35	21.4	5.800
$HOH_2C \cdot CH_2OH$	2.24	33.13	6.00	30.3	4.520
HOH	1.84	9.57	4.90	19.0	13.420
Pyrrol	1.90	27.60	7.38	31.60	0.792
Cl_3CH	1.15	37.18	6.20	25.4	0.742
$Cl_2HC \cdot CHCl_2$	1.90	54.32	7.26	31.0	1.505
$CH_3 \cdot NO_2$	3.46	22.74	3.26	11.3	11.800
B) Methylenjodid	1.22	33.64	10.50	47.5	0.675
Furan	0.60	27.57	5.63	22.8	0.253
Tetrahydrofuran	1.71	39.57	6.07	25.0	1.134
Butylchlorid	2.06	43.06	5.40	21.6	0.955
Pyridin	2.23	29.60	5.91	29.0	2.400
Aceton	2.75	27.57	4.50	17.0	3.150
Nitrobenzol	4.22	42.74	8.16	35.6	1.990
C) Dioxan	0	47.10	6.58	28.6	1.450
CS_2	0	16.26	7.95	35.6	-0.438

a J. A. Riddick u. W. Bunger, Organic Solvents 3th Ed. Wiley Interscience, New York 1970.

b K. L. Wolf, Physik und Chemie der Grenzflächen, Springer-Verlag, Berlin 1957.

c R. L. Weast, Editor. Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Co Cleveland/Ohio 1969.

d A. J. Timmermans, Physico-Chemical constants of pure organic compounds. Vol. II. Elsevier, Amsterdam 1969.

e A. J. Timmermans et M. Hennaut-Rolland, J. Chim. Phys. 56, 984 [1959].

tan u. a.). Ausnahmslos ergibt sich hier gute Übereinstimmung zwischen Rechenwert σ_{20}^* und Experimentalwert σ_{20}^{exp} .

In allen Fällen aber, in welchen mit spezifischer zwischenmolekularer Wechselwirkung zu rechnen ist, findet man — wie es sich weiter zeigt — ebenso ausnahmslos $\sigma_{20}^* \neq \sigma_{20}^{exp}$ (vgl. Tabelle 1).

Carbonsäuren, Alkohole und Wasser stellen die bekanntesten Beispiele für assoziierte Flüssigkeiten dar; die Auswirkung von H-Brücken aber auch bei Pyrrol³⁻⁵ und gewissen Chloralkanen, insbesondere Chloroform⁶⁻¹⁵ wurden in der Literatur ausführlich erörtert. — Die Assoziation der Ketone ist spektroskopisch erneut aufgezeigt worden¹⁶. Auch bei anderen Nichtelektrolyt-Flüssigkeiten mit starken, nicht abgeschirmten Dipolen besteht große Wahrscheinlichkeit für Assoziation: die hohen Beträge des endothermen Effekts beim Mischen von Nitrobenzol

(+292 cal/Mol) und von Tetrahydrofuran (+177 cal/Mol) mit dem vollständig inerten Cyclohexan sind nur durch Eigenassoziation der beiden polaren Substanzen¹⁷ erklärlich.

Weniger leicht evident ist eine spezielle zwischenmolekulare Wechselwirkung in 1,4-Dioxan ($\mu=0$), sie ist jedoch in einer gezielten ausführlichen Untersuchung von Tupicyn und Lanšina¹⁸ nachgewiesen worden. Außerdem sprechen hierfür die folgenden Befunde: hohe endotherme Effekte beim Mischen mit inerten Komponenten^{19, 20}, positive Abweichungen vom idealen Verhalten der Phasengleichgewichtskurven Flüssigkeit — Gas²¹, höhere Dichte und höher liegender Siedepunkt als bei Substanzen vergleichbaren Molekulargewichts. Entsprechend ist hier auch $\sigma_{20}^* < \sigma_{20}^{exp}$.

In allen bisher genannten Fällen war $\sigma_{20}^* < \sigma_{20}^{exp}$; bei Schwefelkohlenstoff aber ist $\sigma_{20}^{exp} < \sigma_{20}^*$. Die für

spezifische zwischenmolekulare Effekte im flüssigen Schwefelkohlenstoff sprechenden Befunde sind an anderer²² Stelle mit aller Ausführlichkeit zusammengefaßt. Diese Effekte führen zu Ansätzen eines Ordnungszustandes in Mikrobereichen. Man kann von einer negativen Assoziation sprechen, weil in diesem Falle die spezifischen Richtkräfte der zu möglichst dichter Packung drängenden Anziehung durch die universellen Dispersionskräfte entgegenwirken.

III.

Als Konklusion findet man, daß in allen Nichtelektrolyt-Flüssigkeiten, in welchen die zwischenmolekulare Wechselwirkung lediglich durch die Potentiale der Dispersionskräfte gegeben ist, der nach (1) berechnete Wert σ_{20}^* mit dem Experimentalwert σ_{20}^{exp} der Oberflächenspannung übereinstimmt². Ist aber $\sigma_{20}^* \neq \sigma_{20}^{\text{exp}}$, so sind in jedem Falle spezifische zwischenmolekulare Effekte (z.B. Assoziation über H-Brücken) entweder nachgewiesen oder wegen des Vorhandenseins polarer aktiver Gruppen sehr wahrscheinlich.

Weil in der Formel (1) das Gesamtpotential der zwischenmolekularen Wechselwirkung der molaren potentiellen Energie E_{20}^* der Dispersionskräfte gleichgesetzt ist, so stellt σ_{20}^* im Hinblick auf die analytische Form von (1) dann und nur dann die Oberflächenspannung σ_{20}^{exp} einer Flüssigkeit dar, wenn in dieser die zwischenmolekulare Wechselwirkung allein den universellen Dispersionskräften zuzuschreiben ist. Demnach ist $\sigma_{20}^* = \sigma_{20}^{\text{exp}}$ die notwendige und hinreichende Bedingung für die Freiheit einer Nichtelektrolyt-Flüssigkeit von spezifischen zwischenmolekularen Effekten und bedeutet ein wirkliches Kriterium.

Demgegenüber nennt die im Zusammenhange mit der Assoziation von Flüssigkeiten oft zitierte Pictet-Troutonsche Regel und auch ihre verbesserte Fassung von Hildebrand lediglich eine notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung für das Fehlen der Assoziation. Denn z. B. nach der Pictet-Troutonschen Regel beträgt die molare Verdampfungsentropie L_s/T_s im Normalsiedepunkt T_s etwa 21,5 cal/Grad,

wenn die Flüssigkeit frei von Assoziation ist. Eine Umkehrung dieser Implikation ist nicht zulässig: aus dem Zutreffen der in der Regel genannten Zahlenbeziehung darf noch nicht auf das Fehlen von Assoziation geschlossen werden. Und in der Tat: der in der Regel genannte Zahlenwert beträgt für Aceton 21,3, für Chloroform 21,3, für Dioxan 20,5, obwohl — wie wir wissen — in diesen Flüssigkeiten Assoziation nachgewiesen ist. — Im übrigen gelten die gegen die Regeln von Pictet-Trouton und Hildebrand von mehreren Autoren erhobenen Vorbehalte. — Analog bedeutet auch die Regel von Eötvös kein Kriterium; abgesehen davon gelten auch hier gewisse, an anderer Stelle formulierte¹ Bedenken.

IV.

Als Index für die Intensität oder für die Energiedichte der spezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkung in einer Nichtelektrolyt-Flüssigkeit sei die Zahl

$$A \equiv 10 \cdot \log_{10} (\sigma_{20}^{\text{exp}} / \sigma_{20}^*)$$

vorgeschlagen.

Jene Energiedichte ihrerseits ist durch den relativen Volumenanteil der aktiven Gruppe in der einzelnen Molekel bestimmt und durch die spezifische Aktivität einer solchen, der Molekel eigenen Gruppe. So sieht man (Tab. 1, Spalte 6), daß für Alkohole und Carbonsäuren mit abnehmender Länge des Alkylrestes, d. h. mit dem Hervortreten der aktiven Gruppe ($-\text{COOH}$) oder ($-\text{CH}_2\text{OH}$) in der räumlichen Verteilung der Index A ansteigt. Bei Wasser maximale Konzentration der Hydroxyl-Gruppen und Maximalwert von $A = 13,42$! — Andererseits ist die spezifische Aktivität der Alkohol-Gruppe kleiner als diejenige der Säuregruppe. — Instrukтив ist auch der Vergleich der A -Werte von Furan ($\mu = 0,6$ D) und von Tetrahydrofuran ($\mu = 1,71$ D), deren Molekeln trotz nahezu gleichen Aufbaus ein verschiedenes Dipolmoment haben. — Allgemein kann man kaum noch von spezifischen zwischenmolekularen Effekten sprechen, wenn $|A| < 0,2$.

¹ R. Ulbrich, Z. Naturforsch. **21** a, 763 [1966].

² R. Ulbrich, Z. Naturforsch. **28** a, 1313 [1973].

³ M. L. Josien u. N. Fuson, J. Chem. Phys. **22**, 1169 [1954].

⁴ M. L. Josien u. N. Fuson, J. Chem. Phys. **22**, 1264 [1954].

⁵ M. T. Chenon, D. Baron u. N. Lumbroso-Bader C. Coupry, J. Chim. Phys. **69**, 1671 [1972].

⁶ A. Nikuradse u. R. Ulbrich, Z. physik. Chem. Neue Folge (Frankfurt) **2**, 9 [1954].

⁷ L. W. Reeves u. W. G. Schneider, Can. J. Chem. **35**, 251 [1957].

⁸ Ch. F. Jumper, M. Emerson u. B. B. Howard, J. Chem. Phys. **35**, 1911 [1961].

- ⁹ E. D. Becker, *Spectrochim. Acta* **9**, 743 [1959].
- ¹⁰ C. J. Cresswell u. A. L. Allred, *J. Physic. Chem.* **41**, 2530 [1964].
- ¹¹ H. J. Bender u. M. D. Leidler, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **75**, 236 [1971].
- ¹² G. R. Wiley u. S. J. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3287 [1972].
- ¹³ J. S. Waugh (Editor), *Advances in Magnetic Resonance*, Academic Press New York u. London (1970), Seite 237, dort auch weitere Literatur.
- ¹⁴ G. C. Pimentel u. A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco 1960.
- ¹⁵ A. Allerhand u. P. von Ragué, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1715 [1963].
- ¹⁶ A. V. Setchkarev u. G. E. Trostencova, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz.* [1967], No. 5, S. 125.
- ¹⁷ H. Staude, *Physikalisch-Chemisches Taschenbuch*, Akad. Verlagsges., Leipzig 1949.
- ¹⁸ V. P. Tupicyn u. L. V. Lenshina, *Zhurn. Strukt. Khim.* **11**, 1111 [1970].
- ¹⁹ K. Merkel, *Nova Acta Leopoldina* **61**, 243 [1940].
- ²⁰ J. Timmermans, *The Physico-Chemical Constants of Binary System*, Interscience, New York 1959.
- ²¹ I. I. Lanidus, L. A. Niselson u. A. A. Karateeva, *Zhurn. obshtch. Khim.* **37**, 531 [1967].
- ²² R. Ulbrich, *Z. Naturforsch.* **19b**, 978 [1964].