

Der Einfluß lokaler Konzentrationsfluktuationen in binären flüssigen Mischungen von CH_3I und CDCl_3 auf das Profil von Molekülschwingungs-Banden

G. Döge, R. Arndt, H. Buhl und G. Bettermann

Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

Z. Naturforsch. **35a**, 468–470 (1980);
eingegangen 5. 2. 1980

The Raman band shapes of ν_1 of CDCl_3 and CH_3I in the pure liquids and their mixtures are studied. The CH_3I mode shows a broadening in the mixtures with a maximum at a mole fraction of about 0.5, whereas the ν_1 band of CDCl_3 shows a splitting in the mixture. The different behaviour of the two Raman bands is discussed briefly.

Von Bondarev und Mardaeva [1] sowie Fujiyama u. a. [2] wurde anhand IR-spektroskopischer Untersuchungen gezeigt, daß in binären flüssigen Mischungen immer dann deutliche zusätzliche Verbreiterungen von Molekülschwingungsbanden bei mittleren Konzentrationen auftreten, wenn sich die Anregungsfrequenz einer bestimmten Normalschwingung mit zunehmender Verdünnung der betr. Komponente stark verschiebt. Dieser Befund wurde als Anzeichen dafür gedeutet, daß die individuellen schwingungsangeregten Moleküle eine Schwingungsfrequenz besitzen, die nur von der Zusammensetzung der nächsten Nachbarschaft derselben abhängt und nicht die mittlere makroskopische Zusammensetzung der Mischung widerspiegelt. Diese Vorstellung widerspricht zwar der älteren KBM-Theorie [3, 4], steht aber im Einklang mit der Annahme, daß nicht allzu weitreichende intermolekulare Wechselwirkungen für die Verschiebung der Molekülschwingungsfrequenzen verantwortlich sind. Arndt u. a. [5] haben darauf hingewiesen, daß man solche Effekte besser raman-spektroskopisch untersucht, weil dann die Möglichkeit gegeben ist, die Umorientierungsverbreiterung der Banden zu eliminieren. Diese könnte die Resultate verfälschen, weil sie selbst konzentrationsabhängig ist. Bisher ging man bei der Interpretation der zusätzlichen Breite davon aus, daß in den Fällen, in denen die mittlere Zusammensetzung der 1. Koordinationsschale der makroskopischen Konzentration entspricht, die individuellen Zusammensetzungen

etwa einer Gauß-Verteilung gehorchen. Dieser Vorstellung (die bei einigermaßen idealen Mischungen realisiert sein sollte) entspräche lineare Abhängigkeit der Maximumsfrequenz von der Konzentration und etwa Gaußsche Form für das zusätzliche Verbreiterungsprofil bei mittleren Konzentrationen, wenn man einen Mittelungsprozeß durch Platzwechselvorgänge aus der bzw. in die 1. Koordinationsschale zunächst vernachlässigt. Für die halbe Breite des Gaußschen Zusatzprofils wurde die Beziehung

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(x) = (2 \ln 2 \cdot x(1-x) N^{-1})^{1/2} \cdot \frac{d\tilde{\nu}_{\max}}{dx} \quad (1)$$

angegeben [1, 2]. x ist der Molenbruch der entsprechenden Mischungskomponente und N die Anzahl der Moleküle beider etwa gleich großer Spezies, deren Wechselwirkung mit dem aktiven Molekül für dessen individuelle Schwingungsfrequenz verantwortlich ist. In fast allen bisher untersuchten Fällen ergaben sich mit (1) für N Werte von etwa 10, was mit der Anzahl der Moleküle in der 1. Koordination verträglich ist.

Hier sollen Resultate vom flüssigen System Methyljodid-Deuteriochloroform vorgestellt werden. Abbildung 1 zeigt, daß die Maximumsfrequenz der symmetrischen CH -Streckschwingung von CH_3I linear von der Konzentration abhängt. Das Grundprofil dieser Bande in der reinen Flüssigkeit und bei hoher

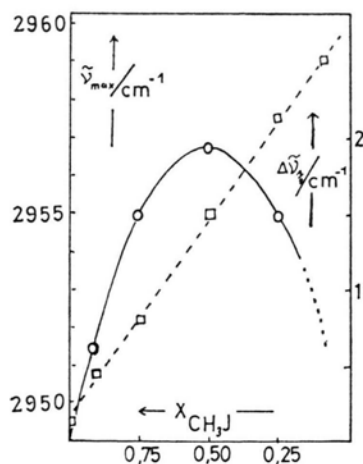


Abb. 1. Abhängigkeit der Maximumsfrequenz der Methyljodid ν_1 -Bande — sowie der zusätzlichen Halbwertsbreite dieser Bande — von der Konzentration bei 293 K.

Sonderdruckanforderungen an G. Döge, Lehrstuhl B für Physikalische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, Hans-Sommer-Str. 10, D-3300 Braunschweig.

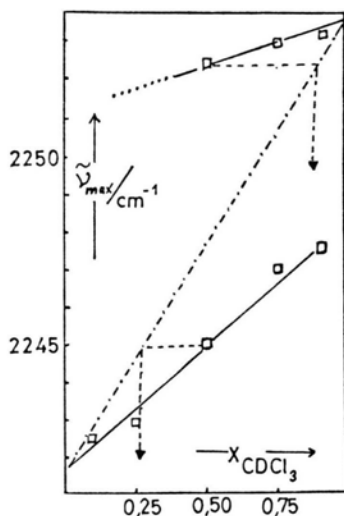


Abb. 2. Abhängigkeit der Maxima der ν_1 -Bande von Deuteriochloroform von der Konzentration bei 293 K.

Verdünnung zeigt Lorentz-Form. Bei mittleren Konzentrationen nimmt mit zunehmender Breite der Gauß-Charakter stark zu, so daß, wie oben beschrieben, das Zusatzprofil angenähert in Gauß-Form angenommen wird. Die nach Rautian [6] gewonnene Breite desselben ist ebenfalls in Abb. 1 aufgetragen. Das Resultat entspricht völlig den bisherigen Untersuchungen dieser Art. Auch hier wird mit (1) das N zu etwa 10 bestimmt, was nach bisheriger Interpretation für das betrachtete System eine annähernd willkürliche Molekülverteilung ohne besondere Nahordnungseffekte bedeutet. Zu erwähnen ist, daß bei tieferen Temperaturen (213 K) der Gaußcharakter der Banden bei mittlerer Konzentration noch leicht zunimmt, was anzeigt, daß der Einfluß von Platzwechselvorgängen bei höheren Temperaturen merklicher wird.

Völlig anders als die Methyljodid ν_1 -Bande verhält sich die der CD-Streckschwingung des Chloroforms (ebenfalls ν_1). Abbildung 2 zeigt, daß sich die Schwingungsfrequenz bei starker Verdünnung ebenfalls um ca. 11 cm^{-1} verschiebt, aber lineare Konzentrationsabhängigkeit wird nicht beobachtet. Statt dessen erhält man Profile mit 2 Maxima (Abb. 3), deren Interpretation bis jetzt noch Schwierigkeiten bereitet. Zunächst bedeutet das nur, daß die CD-Bindungen der Chloroform-Moleküle zwei typisch verschiedene Wechselwirkungen erleiden, d. h. zwei typische Nahordnungen „sehen“, wobei es sich um Konzentrations- oder Orientierungseffekte handeln

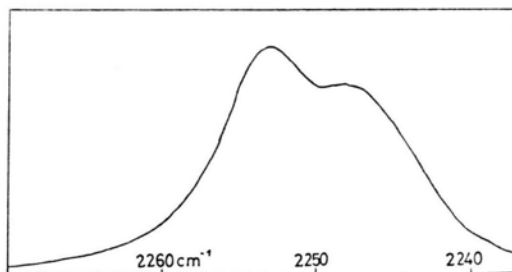


Abb. 3. Profil der ν_1 -Bande von Deuteriochloroform beim Molenbruch $x_{\text{CDCl}_3} = 0,75$ und 293 K.

kann. Eine Erklärung im bisherigen Sinne würde bedeuten, daß CDCl_3 hauptsächlich zwei verschieden zusammengesetzte 1. Koordinationsschalen besitzen würde, die sich z. B. für $x = 0,5$ aus den gestrichelten Linien der Abb. 2 konstruieren ließen. Eine andere Erklärung würde sich mit der Annahme anbieten, daß der effektive Wechselwirkungsbereich der D-Atome im Chloroform so klein ist, daß darin meist nur ein Molekül Platz findet und, je nachdem ob es sich dabei um ein CH_3I - oder CDCl_3 -Molekül handelt, die höhere oder die niedrigere Schwingungsfrequenz angeregt wird. Für diese Annahme sprechen u. a. die Resultate, die für diese ν_1 -Schwingung des Chloroforms in der Mischung mit CS_2 erhalten wurden [5, 7]. Hier wurde zwar keine Aufspaltung beobachtet aber die Beziehung (1) liefert Werte um 2 bis 4 für N , was anzeigt, daß nicht die volle 1. Koordination von dieser Schwingung „gesehen“ wird, sondern nur die dem D- bzw. H-Atom benachbarten Moleküle. Das Aufspaltungsverhalten in der Mischung mit CH_3I könnte dann evtl. in der Existenz schwacher Wasserstoffbrücken der Art $\text{Cl}_3\text{C}-\text{D} \dots \text{JCH}_3$ zu suchen sein. Wenn ein CH_3I -Molekül in die Nähe des D-Atoms kommt, könnte der Energiegewinn bei Brückenbildung bewirken, daß die andere Molekülsorte zunächst verdrängt wird. Weitere Untersuchungen dieser Art kombiniert mit thermodynamischen sind notwendig, um das Problem befriedigend zu klären. Dabei sollte nicht nur die zusätzliche Breite betrachtet werden, sondern die vollständige Profildfunktion, um auch dynamische Aussagen zu erhalten. Auf die Möglichkeit des Einsatzes von verschiedenen Sondenmolekülen, die in geringer Konzentration den binären Mischungen zugegeben werden, wird hingewiesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für Sachmittelzuwendungen, die diese Untersuchungen ermöglichten, sehr zu danken.

- [1] A. F. Bondarev u. A. J. Mardaeva, Opt. Spectrosc. **35**, 286 (1973).
- [2] T. Fujiyama, M. Kakimoto u. T. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap. **49**, 606 (1976).
- [3] J. G. Kirkwood in W. West u. R. T. Edwards, J. Chem. Phys. **5**, 14 (1937).
- [4] E. Bauer u. M. Magat, J. Phys. Radium **9**, 319 (1938).
- [5] R. Arndt, G. Döge u. R. E. D. McClung, Proc. VI. Int. Conf. Raman Spectr. Bangalore 1978.
- [6] S. G. Rautian, Sov. Phys. Uspekhi **66**, 245 (1958).
- [7] A. Roosta, Diplomarbeit, Braunschweig 1979.