

## Der Einfluß lokaler Konzentrationsfluktuationen in binären flüssigen Mischungen von $\text{CH}_3\text{I}$ und $\text{CDCl}_3$ 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  $\nu_1$  of  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{CH}_3\text{I}$  in the pure liquids and their mixtures are studied. The  $\text{CH}_3\text{I}$  mode shows a broadening in the mixtures with a maximum at a mole fraction of about 0.5, whereas the  $\nu_1$  band of  $\text{CDCl}_3$  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-Deuterchloroform vorgestellt werden. Abbildung 1 zeigt, daß die Maximumsfrequenz der symmetrischen CH-Streckschwingung von  $\text{CH}_3\text{I}$  linear von der Konzentration abhängt. Das Grundprofil dieser Bande in der reinen Flüssigkeit und bei hoher

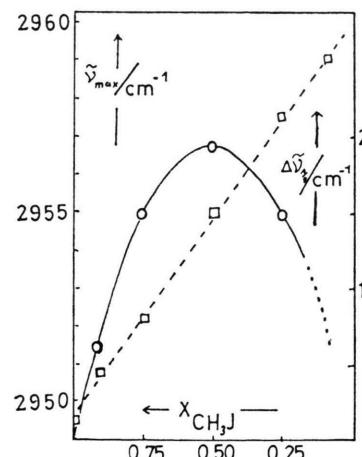


Abb. 1. Abhängigkeit der Maximumsfrequenz der Methyljodid  $\nu_1$ -Bande —— sowie der zusätzlichen Halbwertsbreite dieser Bande —— von der Konzentration bei 293 K.

0340-4811 / 80 / 0400-0468 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

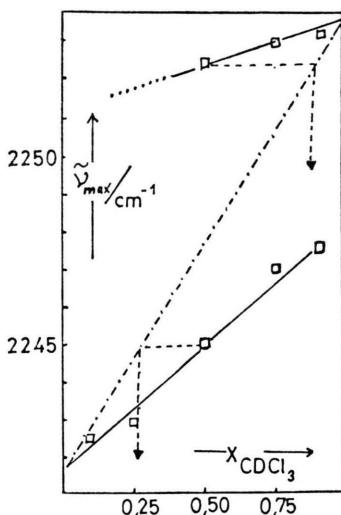


Abb. 2. Abhängigkeit der Maxima der  $\nu_1$ -Bande von Deuterochloroform von der Konzentration bei 293 K.

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  $\nu_1$ -Bande verhält sich die der CD-Streckschwingung des Chloroforms (ebenfalls  $\nu_1$ ). Abbildung 2 zeigt, daß sich die Schwingungsfrequenz bei starker Verdünnung ebenfalls um ca.  $11 \text{ cm}^{-1}$  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

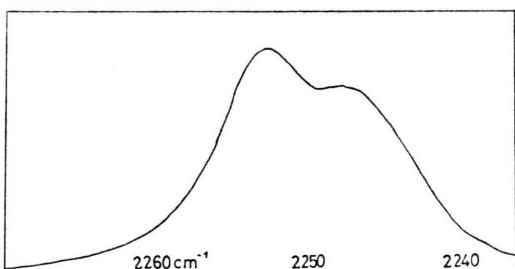


Abb. 3. Profil der  $\nu_1$ -Bande von Deuterochloroform beim Molenbruch  $x_{\text{CDCl}_3} = 0,75$  und 293 K.

kann. Eine Erklärung im bisherigen Sinne würde bedeuten, daß  $\text{CDCl}_3$  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  $\text{CH}_3\text{I}$ - oder  $\text{CDCl}_3$ -Molekül handelt, die höhere oder die niedrigere Schwingungsfrequenz angeregt wird. Für diese Annahme sprechen u. a. die Resultate, die für diese  $\nu_1$ -Schwingung des Chloroforms in der Mischung mit  $\text{CS}_2$  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  $\text{CH}_3\text{I}$  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  $\text{CH}_3\text{I}$ -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 Profilfunktion, 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 ermöglichen, 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.