

In Berührung mit Wasser wird das Salz z. T. gelöst, z. T. hydrolysiert. Da die Löslichkeit des Benzidins in Wasser mit steigendem Gehalt der Lösung an Essigsäure zunimmt (sie ist in  $1/10$  Essigsäure etwa 10mal so groß wie in reinem Wasser), so ist der Benzidingehalt der „gesättigten“ Lösung nur dann eindeutig bestimmt, wenn das Gewicht des mit einem Volumen Wasser geschüttelten Salzes angegeben wird, z. B. 1 g Monoacetat auf 1 l Wasser.

Neuerdings kommt auch das Diacetat des Benzidins in den Handel. Ein Präparat von Schering enthielt 38,3, ein anderes von Schuchardt 37,7% Essigsäure (berechnet 39,5%). Auch das Diacetat hält sich in geschlossenen Gefäßen gut. In einer offenen Pulverflasche sank der Essigsäuregehalt in 22 h von 38% auf 23%, in weiteren 67 h auf 17%. Das Diacetat ist zur Herstellung der Lösung sehr geeignet, weil sich die ausreichende Menge — 1 g auf 1 l Wasser — bei Zimmertemperatur leicht und klar auflöst. Die frisch hergestellte Lösung war hellrosa.

Die in gut schließenden Stöpselflaschen im Dunklen aufbewahrten Lösungen der Benzidinacetate nahmen allmählich alle schwach bräunliche Färbung an und schieden geringe Mengen brauner Stoffe aus. Doch blieb die Brauchbarkeit während sieben Monaten erhalten. Eine tägliche Erneuerung der Benzidinacetatlösungen, wie sie *P.* und *Gl.* empfehlen, ist also sicher nicht notwendig.

Für die Herstellung der Testlösungen werden nach der heute geltenden Vorschrift gleiche Volumina einer Kupferacetatlösung mit 3,0 g Salz im Liter und einer halb gesättigten Lösung von Benzidin(mono)acetat vermischt. Die Prüfung ergab, daß die so gewonnene Testlösung ganz die gleiche Färbung gab wie die nach der alten Anleitung (*Sieverts* und *Hermendorf*, l. c.) hergestellte, die etwas weniger Kupferacetat und Benzidinacetat enthielt. Auch ließen sich die Monoacetatlösungen ohne weiteres durch eine Lösung von 1 g Diacetat/l ersetzen.

Für die weitgehende Unabhängigkeit der Gasrestprobe von der Zusammensetzung der Testlösung spricht noch folgendes: Bei einer vorschriftsmäßig hergestellten Lösung kann man ohne merklichen Einfluß das gleiche Volumen Wasser hinzufügen, die Menge des Kupferacetats allein auf  $1/10$ , die Menge des Benzidinacetats allein auf fast  $1/3$  vermindern.

Der verschiedene Gehalt der Benzidinacetate an Essigsäure ist ohne Einfluß. Die mit Monoacetat hergestellten Testlösungen hatten alle ein  $pH$  von 5,0, die mit Diacetat gewonnenen Lösungen ein  $pH$  von 4,9. Ein  $pH$  von 4,5 sollte nicht unterschritten werden<sup>6)</sup>, weil mit zunehmender Acidität die Empfindlichkeit der Farbreaktion stark abnimmt.

#### Das Filtrierpapier.

Das für den Nachweis benutzte Filtrierpapier muß rein weiß sein. Die vorgeschriebene Sorte Schleicher und Schüll 597 ist ausgezeichnet. Gehärtetes Filtrierpapier ist ungeeignet. Das Filtrierpapier 589 der quantitativen Filter von Schleicher und Schüll gibt bei der Blausäureprobe einen deutlich grünblauen Ton, der mit den graublauen Farbmustern nicht übereinstimmt<sup>7)</sup>.

<sup>6)</sup> Schüttelt man Diacetat mit wenig Wasser, so wird die Lösung so sauer ( $pH = 4,1$ ), daß sie für die Probe unbrauchbar ist.

<sup>7)</sup> *P.* u. *Gl.* empfehlen, das Papier nicht zu dünn zu wählen und es nach der Befuchung zwischen Fließpapier abzutrocknen. Für die dickeren Papiere fordern sie 15 s Expositionsdauer.

Nach dem Eintauchen des Papiers in die Testlösung läßt man gut abtropfen. Nach Anstellung der Probe muß der Farbton sofort bei gutem Tageslicht oder bei einer Tageslichtlampe mit der Farbtabelle verglichen werden.

Die Temperatur des befeuchteten Papierstreifens hat einen Einfluß: ist der Streifen wärmer als der Gasraum, so wird die Probe unempfindlicher; ist der Streifen kälter, so ist es umgekehrt. Besonders deutlich war der Unterschied (fast eine Farbstufe) zwischen Papierstreifen von 30° und 0° in einem Gasraum von 20°. — Etwas empfindlicher wird die Probe (der Farbton unter sonst gleichen Bedingungen also etwas tiefer), wenn der getränkte Papierstreifen in dem HCN-haltigen Gas bewegt wird. Die Unterschiede betragen in dem Bereich 20—40 mg HCN/m<sup>3</sup> etwa eine halbe Farbstufe. Bewegung der blausäurehaltigen Luft hat ähnliche Wirkung (vgl. *P.* u. *Gl.*).

#### Die Wirkung der Reizstoffe.

Bei der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure werden als Reizstoffe Bromessigester und Chlorkohlensäureester zugefügt. Bromessigesterdampf färbt — aber erst nach 30 s — das feuchte Reagenspapier schwach blau, vielleicht infolge eines geringen Gehaltes an freiem Brom. Chlorkohlensäureesterdampf färbt nicht, macht aber das Reagenspapier für die Blausäureprobe bald unwirksam, weil in dem feuchten Papier durch Hydrolyse HCl gebildet wird. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß eine in bezug auf HCl  $1/10$  Testlösung bei geringen Blausäuregehalten völlig versagt.

Bei normaler Beobachtungszeit stört also Bromessigesterdampf die Probe nicht, Dämpfe des Chlorkohlensäureesters oder der üblichen Mischung beider Reizstoffe können die Farbreaktion ein wenig schwächen. Ist der blausäurehaltige Gasraum mit den Dämpfen des Reizstoffgemisches bei 20° gesättigt, so ist die Blaufärbung etwa um eine halbe Stufe heller.

#### Zusammenfassung.

Der Gasrestnachweis für Blausäure mit Benzidin-Kupferacetat ist in weiten Grenzen von dem Gehalt der Testlösungen an Kupfer- und Benzidinsalz unabhängig. Geringe Abweichungen beim Wägen oder Mischen sind belanglos, ebenso Schwankungen im Essigsäuregehalt des Benzidinacetats. Fast jede weiße Filtrierpapiersorte ist brauchbar. Auch die übrigen Umstände bei der Probe, Temperaturunterschiede, Bewegung des Gases oder des Reagenspapiers, Anwesenheit der in der Praxis zugesetzten Reizstoffe, beeinflussen die Genauigkeit des Gasrestnachweises nur sehr wenig. Wichtig ist, daß nach der Probe der Farbton sofort ermittelt wird. Bei der Herstellung der Lösungen und der Ausführung der Probe wird man sich selbstverständlich an die bewährten Vorschriften halten, doch bedeutet die weite Toleranz der Versuchsbedingungen einen großen Vorteil des Verfahrens. [A. 145.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Faraday Society

Edinburgh, Universität, 24.—26. September 1936.

#### Allgemeine Einführung.

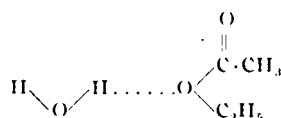
Prof. J. Kendall, Edinburgh: „Reine Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische.“

Die scharfe Unterscheidung zwischen dem festen, flüssigen und gasförmigen Zustande ist jetzt weitgehend verschwunden. Wegen der dichteren Packung der Moleküle im flüssigen Zustande sind jedoch die intermolekularen Kräfte viel größer als bei Gasen. Früher wurden die Kräfte im wesentlichen als gleichartig angesehen, nämlich als *van der Waalssche* Kräfte (wenn keine speziellen Komplexgruppierungen erfolgen) oder als Valenzkräfte (wenn Elektronenaustausch zur Bildung bestimmter assoziierter Moleküle führt). Diese einfache Formulierung gewöhnlicher Flüssigkeiten ist durch die Einführung des Begriffs permanenter oder induzierter Dipole zerstört worden. Die *van 't Hoff'sche* Analogie zwischen verdünnten Flüssigkeiten und Gasen mußte fallengelassen werden. Jede in einer Flüssigkeit gelöste Substanz nimmt selbst den flüssigen Zustand an.

Die meisten Flüssigkeitsgemische zeigen erhebliche Abweichungen vom *Raoult'schen* Gesetz. In einigen Systemen, z. B. Äthyläther-Wasser und Äthylacetat-Wasser, treten sowohl positive als auch negative Abweichungen auf und kompensieren sich derart, daß sich pseudoideale Gefrierpunktserniedrigungskurven ergeben. Gemeinsam mit *Attisani* und *Olsen* durchgeführte Untersuchungen der Gefrierpunktserniedrigungs- und Löslichkeitskurven von Äthylacetat in reinem Wasser und bei Gegenwart steigender Mengen Äthylalkohol ergaben die merkwürdige Erscheinung, daß Alkoholzusatz bis 10,8 Mol.-% die Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser nicht erhöht, sondern der erste Alkoholzusatz die Löslichkeit sogar erniedrigt. Oberhalb 10,8 Mol.-% Alkohol nimmt die Mischbarkeit von Wasser und Äthylacetat rasch zu und ist bei Gemischen mit mehr als etwa 20 Mol.-% Alkohol vollständig. Die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung verflacht mit steigendem Alkoholzusatz, und bei 10,8 Mol.-% Alkohol tritt ein Minimum auf. Bei noch größeren Alkoholzusätzen rückt das Minimum nach kleineren Festerkonzentrationen, und bei mehr als 18,3 Mol.-% Alkohol steigt die Kurve von Anfang an nach höheren Temperaturen hin an. Zusatz von 30 Mol.-% Äthylacetat zu Wasser, wenn beide mit 26,5 Mol.-% Alkohol versetzt worden sind, erhöht die Temperatur der Eisabscheidung um fast 10°. Die Ergebnisse, deren Bedeutung noch nicht ganz klar ist, zeigen jeden-

falls, daß die Gegenwart kleiner Mengen eines Nichtelektrolyten die Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen sehr stark beeinflussen kann. Dies ist für die Kenntnis des Mechanismus der Esterhydrolyse wesentlich. Die Esterhydrolyse ist ohne Berücksichtigung der zwischenmolekularen Kräfte nicht verständlich.

*Aussprache:* Glasstone: Die Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser beruht hauptsächlich auf der Bildung von Komplexen.



wobei nur die nicht in einer kontinuierlichen Struktur beteiligten Wassermoleküle für die Komplexbildung zur Verfügung stehen. Alkohol verdrängt das Wasser und erniedrigt daher die Löslichkeit.

### A. Struktur und molekulare Kräfte in reinen Flüssigkeiten.

Prof. F. London, Paris: „Die allgemeine Theorie molekularer Kräfte“ (Einführungsvortrag).

Vortrag geht auf die Grenzen der Gültigkeit seiner Theorie ein und bespricht einige numerische Beispiele.

Dr. J. Bernal, Cambridge: „Versuch zu einer molekularen Theorie der Flüssigkeiten.“

Unter der Annahme, daß die molekulare Struktur einer einfachen Flüssigkeit kohärent und homogen ist, kann die Struktur statistisch immer durch eine Verteilungsfunktion dargestellt werden, die nur durch die 3 folgenden Variablen bestimmt ist: durch die mittlere Entfernung der engsten Annäherung der Moleküle ( $r_1$ ), durch die Zahl der engsten Nachbarn eines Moleküls ( $N$ ) und durch die Unregelmäßigkeit der Verteilung ( $\lambda$ ). Die tatsächliche Konfiguration einer besonderen Flüssigkeit kann aus einer Kenntnis der intermolekularen Potentialfunktion allein hergeleitet werden, indem man die beiden Bedingungen des Minimums der Potentialenergie in bezug auf Veränderungen von  $r_1$  und der minimalen freien Energie in bezug auf Veränderungen von  $N$  und  $\lambda$  benutzt. Veränderungen des Druckes und der Temperatur bestehen in einer Veränderung der Gleichgewichtswerte von  $r_1$ ,  $N$  und  $\lambda$ . Eine Flüssigkeit unterscheidet sich daher von einem festen Körper grundsätzlich darin, daß ihre Konfiguration auch nicht annähernd konstant, sondern eine Funktion von Temperatur und Druck ist. Hiernach wird die größere spezif. Wärme und Kompressibilität von Flüssigkeiten durch zusätzliche, konfigurative spezif. Wärmen und Kompressibilitäten erklärt. Der Gedanke einer Absorption von Energie, nicht unter Aktivierung weiterer Freiheitsgrade, sondern unter Veränderung der potentiellen Energie, ist notwendig, um die größere spezifische Wärme aller einfachen und der meisten anderen Flüssigkeiten, verglichen mit den Kristallen, zu verstehen. Im allg. können Flüssigkeiten und feste Körper nicht als Teile irgendeines kontinuierlichen Zustandes betrachtet werden, sondern sie sind nach der Theorie des Vorr. durch ein Gebiet geometrisch nicht realisierbarer Zwischenzustände getrennt; „kritische Erscheinungen“ zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern sind daher nicht zu erwarten. Eine allgemeine Klassifikation einfacher und komplexer Flüssigkeiten wird vorgeschlagen. Bei der Ausdehnung der Theorie auf komplexere Flüssigkeiten müssen die Form der Moleküle und die Gegenwart von Richtkräften zwischen ihnen berücksichtigt werden. Das Vorliegen gerichteter Kräfte, seien es homöopolare Bindungen, stark polarisierte ionische Bindungen oder die schwächeren Wasserstoff- oder Hydroxyl-Valenzbindungen, bewirkt i. allg. die Neigung zur Herabsetzung der effektiven Koordination der Flüssigkeit. Die am meisten charakteristische Flüssigkeit dieser Art ist das Wasser, dessen vierfache Koordination bei niedriger Temperatur auf der Bildung von Hydroxylvalenzbindungen<sup>1)</sup> beruht.

L. Brillouin, Paris: „Über die Wärmebewegung in Flüssigkeiten.“

Zur Berechnung der spezif. Wärme von Flüssigkeiten geht Vo tr. von der *Debyeschen* Theorie der spezif. Wärme fester Körper aus, d. h. er behandelt die Flüssigkeit und den festen Körper als Kontinuum. Läßt man bei einem festen Körper mit den beiden Elastizitätskoeffizienten  $\lambda$  und  $\mu$  letzteren gegen Null abnehmen, so gelangt man zu einer „idealen“ Flüssigkeit mit der Kompressibilität  $\lambda$ , die noch ähnlich wie der feste Körper longitudinale Wellen fortpflanzen kann, während die transversalen Wellen zu Wirbelsystemen degenerieren. Für die spezif. Wärme ergibt sich dann ein Grenzwert  $C_V = 2 R$ ). Reale einatonige Flüssigkeiten zeigen in der Nähe des Schmelzpunktes eine spezif. Wärme nahe  $3 R$  und fallen mit steigender Temperatur auf  $2 R$  beim kritischen Punkte ab. Die Werte von  $C_V > 2 R$  können durch nichtsfunktionäre Longitudinalwellen oder durch die Existenz ultramikroskopischer fester „Haufen“ verursacht sein.

*Aussprache:* Auf eine Anfrage nach Aufschlüssen aus der Struktur des *Raleigh*-Streulichts erwidert Votr., daß elastische Wellen ein Doublett mit wohldefinierten Beziehungen zum Streuwinkel und zu der Wellengeschwindigkeit geben, „Haufen“-Bildung würde dagegen eine zentrale Linie ungestörter Frequenz liefern, und Wirbelsysteme würden eine Verbreiterung dieser zentralen Linie herbeiführen. Reale Flüssigkeiten zeigen stets das Triplett aus der zentralen Linie und dem Doublett; die relativen Intensitäten dieser Linien scheinen jedoch stark von der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit abzuhängen.

Dr. E. Bartholomé und Prof. A. Fücken, Göttingen:  
„Temperaturabhängigkeit der spezif. Wärme  $C_p$  einatomiger  
Flüssigkeiten.“ (Vorgetr. von Bartholomé.)

Aus älteren Theorien der  $C_v$ -Werte einatomiger Flüssigkeiten folgt, daß die Bewegung bei tiefen Temperaturen der Vibration eines festen Körpers ähnlich ist, während sie bei hohen Temperaturen in freie Translation übergeht. Das *Teller-Pöschlsche Potential*<sup>3)</sup> genügt diesen Bedingungen. Vergleich der für dieses Potential berechneten  $C_v$ -Kurven mit den experimentellen Werten für He, H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> zeigt, daß dieses Gesetz die Bewegung im gesamten Temperaturbereich qualitativ richtig beschreibt. Quantitative Abweichungen sind durch das Vorliegen von Assoziation zu erklären. — Vortr. geht dann insbes. auf die Unterschiede zwischen der eigenen Auffassung und derjenigen von *Brillouin* (vorst. Vortrag) ein. Beide Auffassungen gehen von verschiedenen Vorstellungen (Kontinuumsphysik und atomistische Vorstellungen) aus, und insofern sie nur qualitative Ergebnisse liefern, ist eine Entscheidung zwischen ihnen nicht möglich. Ein quantitatives experimentelles Argument gegen die Theorie von *Brillouin* sind jedoch die Messungen der spezif. Wärme von He, H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>, die gegen  $\frac{3}{2} R$  bzw. gegen 3,5 cal gehen. Vortr. hält die Auffassung von *Eucken* und *Bartholomé* als die geeignete Grundlage, zu der evtl. andere Effekte, wie die Rotationsbewegung von *Brillouin*, zusätzlich hinzukommen können.

Prof. F. Simon, Oxford: „Über den Stabilitätsbereich  
des flüssigen Zustandes.“

Auf Grund früherer Ergebnisse an niedrig siedenden Substanzen ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ) und unter besonderer Bezugnahme auf die Fortsetzung der Schmelzkurve nach höheren Temperaturen werden der Stabilitätsbereich des flüssigen Zustandes und die Frage der Existenz eines kritischen Punktes kristallin-fluid erörtert. Die bisherigen Daten schließen die Möglichkeit einer Zustandsgleichung, die sowohl den kristallinen als auch den flüssigen Zustand umfaßt, nicht aus. Berechnung des Diagramms für die Entropie von festem und flüssigem Kalium längs der Schmelzkurve ergibt, daß mit steigender Schmelztemperatur die Entropie des ersteren zunimmt, diejenige des flüssigen Kaliums abnimmt; hinsichtlich des Zustandes der Ordnung werden also beide Phasen einander immer ähnlicher.

<sup>1)</sup> Vgl. *Bernal* u. *Fowler*, J. chem. Physics **1**, 515 [1933]; *Bernal* u. *Megaw*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **151**, 384 [1935].

<sup>2)</sup> *L. Brillouin*, J. Physique Radium [7] **7**, 153 [1936].

<sup>3)</sup> Pöschl u. Teller, Z. Physik **88**, 1431 [1933].

*Aussprache:* Bernal weist darauf hin, daß es noch unsicher ist, wie die Kurven für die Entropie des festen und flüssigen Kaliums zu extrapolieren sind, d. h. ob sie zusammenkommen oder in einem endlichen Abstände voneinander bleiben.

Prof. E. Bauer, Paris: „Reduzierte Temperatur und allgemeine Eigenschaften reiner Flüssigkeiten.“

Bei Einführung der „reduzierten Temperatur“  $\Theta = (T - T_f) / (T_c - T_f)$  ( $T_f$  = absol. Schmelzpunkts- bzw. Tripelpunkttemperatur;  $T_c$  = kritische Temperatur) als Variable folgen die wichtigsten statischen Eigenschaften reiner Flüssigkeiten mit guter Annäherung einem universellen Gesetz. Es erscheint daher möglich, eine Zustandsgleichung für Flüssigkeiten zu konstruieren, in der  $T_f$  eine ebenso wichtige Konstante ist wie die von der Waalschen Konstanten. Wird z. B.  $V_T/V_f$  ( $V_T$  und  $V_f$  = Mol.-Vol. bei der absol. Temperatur  $T$  und beim Schmelzpunkt) gegen  $\Theta$  aufgetragen, so liegen die Punkte für eine Reihe chemisch sehr verschiedener Flüssigkeiten mit geringen Abweichungen (außer in der Nähe des kritischen Punktes) auf einer Kurve. Der aus der empirischen, zweikonstantigen Gleichung dieser Kurve berechnete Wert (4,36) von  $V_T/V_f$  für  $\Theta = 1$  stimmt ziemlich gut mit dem durch das Gesetz von D. Berthelot gegebenen Wert (4) überein, wenn das Ko-Volumen roh als  $V_f$  angenommen wird. Wasserstoff und Wasser folgen einer ähnlichen Kurve, aber ihr Volumen nimmt mit steigender Temperatur weniger zu als bei den anderen Flüssigkeiten. Diese Ausnahmestellung beruht beim Wasser auf der „Lochstruktur“, beim flüssigen Wasserstoff auf dem anomal großen Volumen beim Schmelzpunkt wegen des Einflusses der Nullpunktsenergie. Auch für die Kompressibilität  $\beta_T/\beta_f$  als Funktion von  $\Theta$  ergibt sich eine allgemeine Kurve. Wenn  $v_T/v_f$  eine universelle Funktion von  $\Theta$  ist, so folgt unter Berücksichtigung der Eötvösschen Regel, daß auch  $\sigma_T/\sigma_f$  ( $\sigma$  = Oberflächenspannung) eine universelle Funktion von  $\Theta$  sein wird. Die Werte für Aceton, das der Eötvösschen Regel nicht gehorcht, liegen trotzdem auf derselben Kurve; alle übrigen anomalen Flüssigkeiten (Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Alkohole) folgen einem anderen Gesetz. Werden die Atomwärmen von Ne, A und Hg gegen  $\Theta$  aufgetragen, so scheinen die Punkte, die  $C_v$  für A und Hg entsprechen, eine Kurve zu bilden, der sich die Ne-Punkte nähern. — Eine gleiche Reduktion für den Druck vorzunehmen, gelang bisher nicht.

*Aussprache:* Zum Verständnis der vom Vortr. gezeigten universellen Kurven erörtert Bernal die Bedeutung des Schmelzpunktes.

Dr. A. G. Ward, Cambridge: „Die Viskosität reiner Flüssigkeiten.“

Nach Bernal kann die Struktur einer Flüssigkeit durch die mittlere Koordination eines Moleküls oder Ions durch andere Moleküle oder Ionen und durch ein Maß der Abweichung der tatsächlich vorhandenen Koordination von dieser mittleren Koordination dargestellt werden. Anlegung einer äußeren Scherkraft ruft Änderungen der Konfiguration der Flüssigkeit hervor, wobei die Zahl der Moleküle oder Ionen, die die hierzu notwendige Energie  $B$  besitzen, nach dem Boltzmannschen Gesetz proportional  $e^{-B/RT}$  ist. Da die Viskosität  $\eta$  der Zahl der Moleküle oder Ionen, die die notwendige Energie  $B$  besitzen, um die zur Relaxation der Scherung notwendige Konfigurationsänderung zustande zu bringen, umgekehrt proportional ist, folgt für die Viskosität einer Flüssigkeit die bekannte Formel:

$$\eta = A \cdot e^{B/RT}$$

Wenn sich nicht, wie z. B. beim Wasser, mit steigender Temperatur die mittlere Koordination ändert, wenn der Typus der vorhandenen Kräfte derselbe bleibt, also nicht wie z. B. bei Ameisensäure eine Dissoziation schwach gebundener Moleküle stattfindet oder eine Rotation vorher durch Richtungskräfte gebundener Gruppen einsetzt (auf diesem Effekt beruhen wahrscheinlich die Anomalien bei geschmolzenem  $\text{LiNO}_3$ ), so ist  $B$  in erster Annäherung temperaturunabhängig. Bei konstantem  $B$  ändert sich auch  $A$  wenig mit der Temperatur. Vortr. stellt die Flüssigkeiten in der Einteilung: ionische Flüssigkeiten; metallische Flüssigkeiten; molekulare Flüssigkeiten (nichtpolar, dipolar, mit OH- bzw. H-Bindung) mit den zu-

gehörigen Werten  $A$ ,  $B$ ,  $\tau$ , sowie den absol. Schmelz- und Siedepunktstemperaturen und den latenten Schmelz- und Verdampfungswärmen  $L_f$  und  $L_b$  zusammen. Die zur Erklärung der Flüssigkeitsviskosität herangezogenen und die beim Schmelzen stattfindenden Konfigurationsänderungen sind von gleichem Typus, wenn die Struktur der betr. Flüssigkeit nur eine ungeordnete Form der Struktur des festen Körpers ist, und  $B/L_f$  ist dann annähernd konstant. Bei molekularen Flüssigkeiten ist  $B$  groß, wenn  $L_b$  groß ist. Die Größe von  $B$  hängt von der Koordination und von den interionischen, interatomaren und intermolekularen Kräften ab.

Dr. L. J. Hudleston, Aberystwyth: „Intermolekulare Kräfte normaler Flüssigkeiten.“

In Flüssigkeiten, wie  $\text{CCl}_4$ , werden die Moleküle hauptsächlich durch die Kräfte zwischen benachbarten Atomen zusammengehalten, also z. B. in  $\text{CCl}_4$  durch die Kräfte zwischen 2 Cl-Atomen benachbarter Moleküle. Sowohl für komplexe als auch für einatomige Moleküle wird es eine Entfernung  $1_0$  geben, in der die Moleküle keine Wirkung aufeinander ausüben, und die Veränderung der Kraft  $f$  mit der Entfernung ist eher eine Funktion von  $(1 - 1_0)$  als von 1 selbst. Ein Kraftgesetz der Form:  $f = a(1 - 1_0)e^{-b(1 - 1_0)}$  ( $1$  = Abstand zwischen den Schwerpunkten der beiden Moleküle;  $a$ ,  $b$  und  $1_0$  spezif. Konstanten) wird durch die Daten für die Kompressibilitäten normaler Flüssigkeiten bei hohen Drucken (Bridgman) bestätigt. Unter gewissen wahrscheinlichen Annahmen über statistische Folgerungen bei einer Anhäufung von Molekülen wird eine allgemeine Beziehung zwischen einem der absoluten Temperatur und einem der thermischen Ausdehnung proportionalen Ausdruck abgeleitet, der bei nur einer willkürlich festgesetzten Konstante die Daten für normale Flüssigkeiten innerhalb eines Temperaturbereiches vom Schmelzpunkt bis etwa  $50^\circ$  unterhalb der kritischen Temperatur recht gut wiedergibt. Die Theorie des Vortr. liefert ferner ein der Troutonschen Regel ähnliches Gesetz.

Dr. J. T. Randall, Wembley: „Die Bestimmung der Struktur von Flüssigkeiten durch Röntgenstrahlen.“

Nach einer Besprechung der bisherigen Verfahren, insbes. der Zernike-Prinsschen Gleichung zur Ermittlung der Verteilungsfunktion, wird eine Abänderung der Debyeschen Fourier-Umkehrformel beschrieben, die absolute Bestimmungen ermöglicht.

Dr. J. T. Randall und H. P. Rooksby, Wembley: „Die Identität der Struktur von flüssigem Blei und Wismut.“

Untersuchung dünner Filme von flüssigem Blei und Wismut gerade oberhalb des Schmelzpunktes ergab in beiden Fällen eine einzige Bande entsprechend dem Abstände  $2,95 \text{ \AA}$ . Die gefundene Gleichheit der Struktur von flüssigem Blei und Wismut steht in Übereinstimmung mit den Messungen des elektrischen Widerstandes und mit der Quantentheorie der Metalle (Mott).

Prof. J. A. Prins, Wageningen: „Einige neue Ergebnisse und die allgemeine Deutung der Beugung durch amorphe Stoffe.“

Vortr. zeigt die Röntgendiagramme von geschmolzenem Sn, Bi und Woodscher Legierung; auch in Argon- oder  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre findet etwas Oxydation statt. Das Diagramm von geschmolzenem Se ändert sich mit der Temperatur nicht merklich. Flüssiger Schwefel mußte zur Vermeidung von Entzündung mit Aluminiumfolie bedeckt werden; zwischen  $140^\circ$  und  $350^\circ$  ändert sich der Abstand nicht merklich. Das Auftreten eines mit der Kettenlänge zunehmenden „langen“ Abstandes bei den flüssigen Alkoholen und Fettsäuren kann nicht der Kettenstruktur allgemein zugeschrieben werden, da es bei den Paraffinen, Alkylbromiden oder -jodiden und Estern, sogar bei den Thioalkoholen fehlt; es hängt wahrscheinlich mit der Polarität der Endgruppen zusammen, die bei Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel stark abnimmt. Eine weitere Ausnahmestellung bez. der Gruppenbildung in reinen Flüssigkeiten stellen die Gläser dar. Die Röntgendiagramme der Lösungen von Salzen schwerer mehrwertiger Kationen, wie  $\text{ThCl}_4$  oder  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , in Abhängigkeit von der Verdünnung beweisen eine als „superarrangement“ bezeichnete Art von Ordnung der

Metallionen im Lösungsmittel<sup>4</sup>). Eine andere Art der Flüssigkeitsstruktur, „subarrangement“, ist bei Gemischen von 2 Stoffen zu erwarten, deren gegenseitige Affinität gering ist, die aber wegen hinreichender Flüchtigkeit trotzdem ineinander löslich sind.

**Aussprache:** Bauer: Die von Prins aus röntgenographischen Untersuchungen geschlossene „Über-Ordnung“ stimmt mit früheren eigenen Ergebnissen über die Raman-Banden wäßriger Lösungen von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  usw. überein. In sehr konzentrierten Lösungen mancher Nitrate verdoppelt sich die Raman-Linie  $720\text{ cm}^{-1}$  des  $\text{NO}_3^-$ -Ions infolge der Deformation des  $\text{NO}_3^-$ -Ions durch die  $\text{Ca}^{++}$ - usw. Kationen. — Bernal weist darauf hin, daß zwei verschiedene Effekte, die Konzentrationsabhängigkeit der „Häufung“ der Wassermoleküle um die Th-Ionen und die Konzentrationsabhängigkeit der Verteilung der Th-Ionen, nebeneinander laufen. — Farkas: Auch in den Lösungen von Na usw. in flüssigem Ammoniak kann der sehr steile Anstieg der Leitfähigkeit mit der Konzentration nur durch eine „Über-Ordnung“, eine gitterähnliche Anordnung der Ionen in der Lösung erklärt werden.

Prof. J. Errera, Brüssel: „Untersuchungen von Flüssigkeiten im entfernten Infrarot.“

Frühere Untersuchungen der anomalen Dispersion und Absorption im entfernten Infrarot ( $52\text{ }\mu\text{m}$  —  $152\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>5</sup> und neuere Messungen von L. Hauss und Prigogin ergeben, daß die Kurven für den Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  nicht die aus der Dipoltheorie zu erwartende Form haben, und daß die absoluten Werte von  $\kappa$  bei polaren Stoffen viel zu hoch sind, verglichen mit den Werten, die aus der im Hertzischen Bereich gemessenen Relaxationszeit  $\tau$  abgeleitet sind. Die Anomalien beruhen darauf, daß sich den von der Theorie berücksichtigten Erscheinungen im entfernten Infrarot bei fast allen untersuchten polaren und nicht polaren Flüssigkeiten das Auftreten von Absorptionsbanden überlagert. Die Banden rühren wahrscheinlich von Faltung oder Biegung des gesamten Moleküls (intramolekular) oder von relativen Bewegungen zwischen Molekülen (intermolekular) her. Für Wasser verschwindet die Absorptionsbande in Dioxanlösung, ist also wahrscheinlich intermolekularen Ursprungs. Untersuchungen mit Mollet im nahen Infrarot zeigten, daß die sehr breite und stark absorbierende Bande flüssiger Alkohole bei  $3\text{ }\mu\text{m}$  bei Verdünnung mit  $\text{CCl}_4$  unter entsprechender Vergrößerung der Schichtdicke fast vollständig verschwindet, während die benachbarten C—H-Banden ihre Intensität beibehalten; andererseits zeigt sich bei  $2,7\text{ }\mu\text{m}$  eine vorher von der breiten Bande maskierte schwache Bande. Die  $3\text{-}\mu\text{-Bande}$  verschwindet auch bei Erhöhung der Temperatur einer relativ konzentrierten Lösung, ist also wahrscheinlich intermolekularen Ursprungs. Bei stark absorbierenden Lösungen polarer Moleküle in schwach absorbierenden, nicht polaren Lösungsmitteln ist  $\kappa$  eine nahezu lineare Funktion der Konzentration, während nach den Ergebnissen im Hertzischen Gebiet, wo die Absorption dipolaren Ursprungs ist, eine andere Kurvenform zu erwarten wäre. Im entfernten Infrarot spielt die Viskosität nicht die Rolle die sie bei einem dipolaren Ursprung des Effektes spielen würde. Die mangelnde Übereinstimmung zwischen den Messungen im Hertzischen Gebiet und im entfernten Infrarot, sowie zwischen den aus  $n$  und  $\kappa$  berechneten  $\tau$ -Werten weist darauf hin, daß die Orientierung der Moleküle in einem elektrischen Felde genügend hoher Frequenz nicht mehr den im Hertzischen Gebiet gültigen Gesetzen folgt.

**Aussprache:** Bartholomé: Der vom Votr. aus dem Verschwinden der  $3\text{-}\mu\text{-Bande}$  gezogene Schluß ist theoretisch nicht haltbar; die Bande ist innermolekularen Ursprungs.

Dr. M. Magat, Paris: „Ramspektren und die Konstitution von Flüssigkeiten.“

Die Existenz intermolekularer Raman-Banden steht mit der „klassischen“ Theorie der Flüssigkeiten, bei der die Flüssigkeiten als zu einem ungeordneten Zustande komprimierte Gase betrachtet werden, im Widerspruch. Die Raman-Banden ermöglichen ferner eine Entscheidung zwischen den beiden Theorien, die zur Erklärung der Röntgendiagramme von

Flüssigkeiten herangezogen worden sind, nämlich der Annahme einer „mikrokristallinen“ oder „quasi-kristallinen“ Struktur, zugunsten der letzteren. Votr. diskutiert an Hand des Bernal und Fowlerschen Modells<sup>6</sup>) für die Ladungsverteilung im Wassermolekül die Raman-Spektren von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ <sup>7</sup>). Die Änderungen im Raman-Spektrum<sup>8</sup>) und die Anomalien anderer physikalischer Eigenschaften des Wassers bei etwa  $40^\circ$  entsprechen wahrscheinlich dem Auftreten freier Rotation.

Dr. H. Sack, Brüssel: „Absorption von Ultraschallwellen in Flüssigkeitsgemischen“<sup>9</sup>).

Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  bei Frequenzen  $\nu$   $0,3$  bis  $5 \cdot 10^6$  an verschiedenen reinen Flüssigkeiten ergibt, daß die beobachteten  $\alpha$ -Werte viel größer, z. B. für  $\text{CS}_2$  2000mal größer sind als die nach der klassischen Theorie der Absorption des Schalles (Stokes, Raleigh, Kirchhoff) berechneten Werte. Für Wasser,  $\text{CCl}_4$ , Benzol,  $\text{CS}_2$  und Methylacetat waren die gefundenen Werte von  $\alpha/\nu^2$  im Bereich von  $\nu$   $0,3$  bis  $2,0 \cdot 10^6$  konstant und stimmten mit Ausnahme von Methylacetat mit den von Biquard<sup>9</sup>) bei  $\nu$   $4,7$  bis  $11,1 \cdot 10^6$  gefundenen Werten überein. Gemische von Benzol und  $\text{CS}_2$  oder von  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$  ergeben einen scharfen Abfall von  $\alpha/\nu^2$  bei hohen  $\text{CS}_2$ -Konzentrationen. Zusatz von Salzen erhöht den  $\alpha$ -Wert von Wasser; ein deutlicher Einfluß der Ionenvalenz besteht nicht. Bei Methylacetat und Äthylacetat durchläuft  $\alpha$  im Bereich  $\nu$   $2,5$  bis  $5 \cdot 10^6$  ein Maximum, das einem scharfen Abfall von  $\alpha/\nu^2$  entspricht. Die im Sinne der klassischen Theorie zu hohen  $\alpha$ -Werte und die anomale Frequenzabhängigkeit beruhen vielleicht auf einer Abhängigkeit der adiabatischen Kompressibilität von der Frequenz, ähnlich der von Kneser bei Gasen entwickelten Vorstellung. Gegen die Lucassche Theorie der quasi-kristallinen Struktur der Flüssigkeiten (vgl. nachstehenden Vortrag) bestehen verschiedene Bedenken. Wenn man Methylacetat mit anderen Substanzen mischt, so bleibt der Abfall von  $\alpha/\nu^2$  an derselben Stelle.

Dr. R. Lucas und Dr. P. Biquard, Paris: „Diffusion und Absorption von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten.“ (Vorgetragen von Lucas.)

Die im Bereich  $\nu$   $4,7$  bis  $11,1 \cdot 10^6$  gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ <sup>9</sup>) sind viel größer als die nach der klassischen Theorie berechneten Werte. Sie zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Frequenz; bei manchen Flüssigkeiten nimmt  $\alpha/\nu^2$  mit der Frequenz zu, bei anderen ab. Die von Votr.<sup>10</sup>) für diese Abweichungen von der klassischen Theorie gegebene Erklärung, daß Flüssigkeiten elastisch nicht vollkommen homogene Medien sind und daher zu Diffusionserscheinungen ähnlich der Diffusion des Lichtes Veranlassung geben, wird durch den Nachweis der Diffusion elastischer Wellen in reinen Flüssigkeiten<sup>11</sup>) bestätigt. Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Nitrobenzol und Hexan bildet bei Temperaturen oberhalb  $19^\circ$  eine einzige flüssige Phase, die mit steigender Temperatur immer weniger Licht streut. Die Absorption elastischer Wellen ist jedoch bei  $25^\circ$  für das Gemisch viel größer als für einen der beiden Bestandteile, während andererseits die Viskosität, die bei der klassischen Theorie der Schallabsorption eine wichtige Rolle spielt, normal ist und zwischen derjenigen der beiden Bestandteile liegt. Auch dieser Versuch weist darauf hin, daß die anomale hohe Absorption von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten auf ihrer elastischen Heterogenität beruhen kann.

## B. Struktur und Molekularkräfte in Lösungen.

Prof. J. H. Hildebrand, Berkeley (Cal.): „Intermolekulare Kräfte in Lösungen.“ (Einführungsvortrag.)

Es sind folgende Beiträge zum gesamten intermolekularen Felde zu unterscheiden: 1. das Potential zwischen geladenen

<sup>6</sup>) Bernal u. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 [1933].

<sup>7</sup>) Bauer u. Magat, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **201**, 667 [1935].

<sup>8</sup>) Magat, J. Physique Radium **7**, **6**, 179 [1935].

<sup>9</sup>) Vgl. hierzu auch Schmid, „Ultraschall und chemische Forschung“, diese Ztschr. **49**, 117 [1936]; Bergmann, Hochfrequente Schwingungen und Ultraschall, ebenda **49**, 748 [1936].

<sup>10</sup>) Vgl. Biquard, Thèse Paris, 1935.

<sup>11</sup>) Lucas, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **201**, 1171 [1935].

<sup>12</sup>) Biquard, ebenda **202**, 117 [1936].

<sup>4</sup>) Vgl. Prins, Physica **8**, 147 [1936].

<sup>5</sup>) Cartwright u. Errera, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **154**, 138 [1936].

Ionen; 2. das Potential zwischen permanenten Dipolen; 3. das Potential zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol; 4. das Potential wirklicher chemischer oder Elektronenpaar-Bindungen; 5. das Potential, das ganz allgemein von der Wechselwirkung zwischen Elektronensystemen herrührt („London-Kräfte“). Die Bezeichnung „Assoziation“ muß unterteilt werden in Assoziation, die von der Wechselwirkung von Dipolen herrührt, und Assoziation unter Bildung bestimmter chemischer Bindungen. Zwischen Dipolmoment und Löslichkeit besteht keine einfache allgemeine Beziehung, auch wenn man die Löslichkeiten bei gleichem Dampfdruck vergleichen würde. — Zur Frage der Gültigkeit der von Hildebrand und Wood<sup>12)</sup> für „reguläre Lösungen“ abgeleiteten Näherungsgleichung:  $4,575 T \log (a_2/N_2) = v_1 D^2$  hat Vortr. gemeinsam mit Negishi die Löslichkeit von flüssigem und festem  $\text{SnI}_4$  in  $\text{SiCl}_4$  in einem größeren Temperaturbereich untersucht ( $N_2$  = Löslichkeit des  $\text{SnI}_4$ , als Molbruch ausgedrückt;  $a_2$  seine Aktivität, bezogen auf den reinen flüssigen Zustand;  $v_1$  = Molekularvolumen des  $\text{SiCl}_4$ ;  $D$  = Differenz der Quadratwurzeln der Verdampfungswärme pro  $\text{cm}^3$  beider Komponenten in der flüssigen Form).  $D^2$  zeigt mit steigender Temperatur eine abnehmende Tendenz und einen Abfall beim Übergang von festem zu flüssigem  $\text{SnI}_4$ . Obwohl die Gleichung „Schwambildung“ nicht berücksichtigt, gilt sie verhältnismäßig gut; Schwambildung spielt offenbar nur in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur und der kritischen Zusammensetzung eine Rolle. Nach der Näherungsgleichung hängt die Abweichung einer Lösung vom idealen Verhalten von der Größe von  $D$  ab. Fälle, in denen die Abweichung größer ist als der Gleichung entspricht, können dahin gedeutet werden, daß das Potential zwischen ungleichen Molekülen kleiner ist als das geometrische Mittel. Bei den meisten vereinfachten Behandlungen intermolekularer Potentiale ist der Molekülmittelpunkt als Maß für die intermolekulare Entfernung betrachtet worden. Da wegen des raschen Abfalls der Anziehungskräfte mit der Entfernung benachbarte Atome am meisten zum intermolekularen Potential beitragen, wäre es vielleicht besser, die Atome als Anziehungszentren zu betrachten. Auch hier sind die Tetrahalogenide ein sehr geeignetes Versuchsmaterial. Zur Frage des Einflusses verschiedener Molekülgröße und Form wurde die Löslichkeit von Dicytyl in einer Reihe von Lösungsmitteln gemessen. Die Löslichkeiten in Butan (Seyer) und in Heptan (Wachter) sind, als Molbruch ausgedrückt, fast identisch und scheinen dem Raoultischen Gesetz genau zu genügen.

Dr. E. A. Guggenheim, London: „Die theoretische Basis für das Raoultische Gesetz.“

Wenn sich zwei Stoffe bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ohne Wärmeeffekt oder Volumenänderung in allen Verhältnissen mischen, welche weiteren Bedingungen sind dann notwendig, damit die Gemische vollkommen oder ideal sind? Anwendung der statistischen Mechanik erfordert die Annahme kugelförmiger Moleküle annähernd gleicher Größe. Die thermodynamische Methode liefert zwar keine bestimmte Antwort, vermag aber den Typ des Gesetzes zu zeigen, das bei Molekülen verschiedener Größe gelten könnte. Vergleich der vom Vortr. thermodynamisch abgeleiteten Beziehungen mit der üblichen Formulierung des Raoultischen Gesetzes

$$p_1 = p_1^0 n_1 (n_1 + n_2); \\ p_2 = p_2^0 n_2 (n_1 + n_2)$$

zeigt, daß letztere eine sehr gute Annäherung darstellt, wenn sich die Molekularvolumina nicht um mehr als 25% unterscheiden. Die einzigen Beispiele, für die die vorstehenden Gleichungen experimentell genau festgestellt wurden, sind die v. Zawidskischen Messungen<sup>13)</sup> an Äthylbromid + Propylenbromid und an Benzol + Äthylchlorid. In beiden Fällen ist eine Unterscheidung zwischen obigen Gleichungen und den vom Vortr. abgeleiteten Beziehungen nicht möglich. Daten für Gemische von Substanzen mit stärker abweichenden Molekularvolumina, wie Benzol + Triphenylbenzol, wären daher erwünscht.

<sup>12)</sup> Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **57**, 866 [1935]; Hildebrand u. Wood, J. chem. Physics **1**, 187 [1933].

<sup>13)</sup> Z. physik. Chem. **35**, 128 [1900].

Dr. J. A. V. Butler und P. Harrower, Edinburgh: „Die Aktivitäten einiger aliphatischer Alkohole und Halogenide in nicht-polaren Lösungsmitteln“ (vorgetragen von Butler).

Bei nicht-polaren Lösungen ohne Verbindungsbildung läßt sich unter Heranziehung des Langmuirschen „Prinzips der unabhängigen Oberflächenwirkung“ und des Londonschen Ausdruckes für die Dispersionskräfte für die Energie  $\Phi$  der Übertragung eines Moleküls aus der reinen Flüssigkeit in eine gegebene Lösung der Ausdruck:  $\Phi = \frac{1}{2} S (P_1^{1/2} - P_2^{1/2})^2$  ableiten ( $S$  = Fläche des Moleküls,  $P_1$  und  $P_2$  = Binnendrucke des Lösungsmittels und des reinen gelösten Stoffes), der dem Ausdruck von Hildebrand und Wood<sup>14)</sup> ähnlich, aber bequemer in der Anwendung ist. Bestimmung der Partialdrucke der Lösungen homologer aliphatischer Alkohole und der entsprechenden Halogenide in Benzol,  $\text{CCl}_4$  und Cyclohexan, sowie der binären Gemische der nicht-polaren Lösungsmittel ergibt, daß die Aktivitätskoeffizienten der nicht-polaren Lösungsmittel in der von Hildebrands Theorie verlangten Reihenfolge liegen, aber quantitativ viel größer sind. In Übereinstimmung mit dem „Prinzip der unabhängigen Oberflächenwirkung“ ist die freie Lösungsenergie in den drei Lösungsmitteln für die homologen Reihen der Alkohole und Halogenide additiv. Die Aktivitätskoeffizienten  $p/Np_0$  ( $N$  = Molbruch) in den drei Lösungsmitteln sind für die Alkohole und die Halogenide sehr verschieden. Die Halogenide bilden nahezu ideale Lösungen in Benzol; die Aktivitätskoeffizienten nehmen in der Reihenfolge  $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{CCl}_4 < \text{C}_6\text{H}_{12}$  zu. Dies könnte im Sinne der Hildebrandschen Theorie liegen, aber die Reihenfolge der Werte für die Halogenide mit der gleichen Alkylgruppe in denselben Lösungsmittel weist darauf hin, daß sich den Dispersionskräften Dipolwechselwirkungen von gleicher Größenordnung überlagern. Die viel höheren Aktivitätskoeffizienten bei den Lösungen der Alkohole beruhen wahrscheinlich auf Assoziation in den reinen Alkoholen unter Bildung von „Hydroxylvalenzbindungen“ (Bernal). Unter Heranziehung der Daten von Wolf<sup>15)</sup> für die Grenzwerte der Lösungswärmen der Alkohole in Benzol werden die Entropien der Lösung der Alkohole in Benzol, ferner aus dem Verhältnis der  $p/N$ -Werte in verdünnten wäßrigen Lösungen (vgl. Butler, späteren Vortrag) und in dem betreffenden Lösungsmittel die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Benzol oder Chloroform berechnet. Die Verteilungskoeffizienten nehmen für jede weitere  $\text{CH}_2$ -Gruppe um etwa  $\frac{1}{4}$  ab.

Dr. A. R. Martin, London: „Dipolwechselwirkung in Gemischen von Benzol mit einigen seiner polaren Derivate.“

Bestimmung der Partialdampfdrucke und der Dielektrizitätskonstanten der Gemische von Benzol mit substituierten Benzolen führt i. allg. zu einer linearen Beziehung zwischen  $-\log a/N$  ( $a$  = Aktivität der Dipolsubstanz,  $N$  ihr Molbruch im Gemisch) und  $(D-1)/(2D+1)^{16)}$ . Die starke Assoziation der Hydroxylverbindungen (Benzylalkohol, Phenol) kann durch Dipolassoziatioon allein erklärt werden. Wenn der Dipol gut abgeschirmt oder sehr klein ist, müssen dagegen Dispersionskräfte ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Dr. S. Glasstone, Sheffield: „Die Struktur einiger molekularer Komplexe in der flüssigen Phase.“

Das dielektrische Verhalten von Gemischen von Tri- und Tetrahalogenmethanen mit Äthern, Aceton oder Chinolin<sup>17)</sup> weist darauf hin, daß das Dipolmoment jedes Bestandteils infolge Assoziation mit dem anderen Bestandteil unter Komplexbildung erhöht ist. Der Umfang der Komplexbildung läßt sich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes berechnen. Wenn die extremen Werte der Dielektrizitätskonstante  $DK$  nicht sehr voneinander abweichen, sind die berechneten Konstanten im gesamten Konzentrationsbereich bemerkenswert konstant, wobei die Annahme von Komplexbildung in äquimolaren Mengen durchweg die beste Konstanz ergab. In den Systemen, wo wegen beschränkter Mischbarkeit, Veränderung der  $DK$  usw., die Berechnung von Massenwirkungskonstanten

<sup>14)</sup> Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **57**, 866 [1935]; Hildebrand u. Wood, J. chem. Physics **1**, 187 [1933].

<sup>15)</sup> Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B **28**, 1 [1935].

<sup>16)</sup> Vgl. Martin, Trans. Faraday Soc. **30**, 759 [1934]; Bell, ebenda **31**, 1557 [1935].

<sup>17)</sup> Vgl. Earg u. Glasstone, J. chem. Soc. London **1935**, 1709.



nicht möglich war, kann der relative Umfang der Komplexbildung, verglichen mit analogen Reihen, durch Auftragen der scheinbaren Polarisierung eines Bestandteils, z. B. Aceton, gegen die Funktion  $[(z-1)/(z+2)]^2$  gefunden werden. Die Struktur eines Komplexes im Flüssigkeitsgemisch braucht zu der aus den gleichen Komponenten gebildeten festen Verbindung in keiner Beziehung zu stehen. Bei den zwischen Äther und Chloroform oder verwandten Verbindungen gebildeten Komplexen ist das Wasserstoffatom oder die C—H-Bindung des Chloroformmoleküls der maßgebende Faktor. Die Bindung entsteht durch Donation eines der „einsamen“ Elektronenpaare des Äthersauerstoffs an das Wasserstoffatom von  $\text{CHX}_3$ , wobei nach der modernen Auffassung über koordinierten Wasserstoff der tatsächliche Zustand auf der Resonanz zwischen den alternativen

Strukturen ( $\text{R}_2\text{OH}—\text{CX}_3$ ) und ( $\text{R}_2\text{O}—\text{HCX}_3$ ) beruht. Die Abhängigkeit des Umfanges der Komplexbildung von der Art des Äthers oder des Trihalogenmethans kann durch den Einfluß elektronenanziehender oder abstoßender Gruppen auf die Neigung des Sauerstoffs, Donator eines Elektronenpaares zu sein, erklärt werden. In den Systemen Aceton— $\text{CHX}_3$  und Chinolin— $\text{CHX}_3$  wirken in ähnlicher Weise Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Donatoren zur Bildung der „Resonanz“-Bindung mit Wasserstoff. Der viel geringere Umfang der Komplexbildung bei den Tetrahalogenmethanen beruht darauf, daß Wasserstoff viel leichter mit Sauerstoff koordiniert, als daß ein Halogenatom seine Valenz erhöht. Der Umfang der Komplexbildung ist nicht durch die Form der Moleküle („Ineinanderpassen“ der beiden Partner) bedingt. Zwischen der Auffassung der „kettenförmigen“ Dipolassoziation oder einer Verbindungsbildung unter Betätigung einer koordinativen Bindung besteht in den vorliegenden Fällen vielleicht kein grundsätzlicher Unterschied.

*Aussprache:* Es wird insbes. die Frage erörtert, ob es sich bei der Assoziation zwischen Chloroform und Aceton usw. um eine Verbindungsbildung oder um Dipolassoziation handelt. Henri weist darauf hin, daß man aus einer Verschiebung der CO-Bande die Energie der Assoziation messen könnte. — Hildebrand stimmt mit dem Vortr. in bezug auf die Unterschiede zwischen den in Lösung und im festen Zustande gebildeten Komplexen überein. Bei weiteren Untersuchungen über chemische Bindung und Dipolassoziation sind zu berücksichtigen: Dipolmoment, geometrische Form der Moleküle und „London-Kräfte“. — Auf einen Hinweis von Sack betr. die allgemeinen Wirkungen der DK in konzentrierten Lösungen erwidert Votr., daß in der Arbeit von Earp und Glasstone diese allgemeinen Wirkungen so weit berücksichtigt seien, daß die gezogenen Schlussfolgerungen im wesentlichen richtig sein dürften. — Bernal: Viele „Komplexe“ sind nur räumliche Konfigurationsstrukturen. So hat die Bildung der Verbindung  $\text{CH}_3(\text{S}_8)_3$  mit dem H-Atom nichts zu tun; denn  $\text{SbI}_3$  bildet eine isomorphe Verbindung. — Errera erinnert an seine eigenen Ergebnisse über das Verschwinden der OH-Bande  $1,51 \mu$  der Oxybenzaldehyde bei Salicylaldehyd infolge Bildung einer Wasserstoffvalenzbindung mit dem O-Atom der Carbonylgruppe (Cyclisierung). — Magat: Der Übergang eines H-Atoms beim Salicylaldehyd und bei der Chloroform-Aceton-Verbindung ist nicht zu vergleichen, da im ersten Fall eine gesättigte, im zweiten Fall eine „übersättigte“ Verbindung entsteht.

Dr. J. A. V. Butler, Edinburgh: „Die Energie und Entropie der Hydratation organischer Verbindungen“<sup>18)</sup>.

Für sehr verdünnte wäßrige Lösungen aliphatischer Alkohole nimmt beim Aufstieg in einer homologen Reihe  $p/N$  nur etwa  $1/3$  so stark zu wie die Aktivitätskoeffizienten  $p/p_0N$ ; von der beobachteten Löslichkeitsabnahme beim Übergang zum nächst höheren Homologen beruht also nur  $1/3$  auf der Wechselwirkung des Alkohols mit Wasser und  $2/3$  auf der gegenseitigen Wechselwirkung der Alkohalmoleküle in der reinen Flüssigkeit. Die freie Energie der Hydratation aliphatischer, geradkettiger Verbindungen ist annähernd eine additive Funktion der Gruppen im Molekül; das mittlere Inkrement von  $\Delta F$  beträgt etwa 160 cal für jede weitere  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die Werte für die isomeren Alkohole liegen etwas höher als diejenigen für die entsprechenden geradkettigen. Die Hydratationswärmen

sind bei den bisher untersuchten, einfachen, geradkettigen Verbindungen ebenfalls additiv; das Inkrement von  $-\Delta H$  pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe beträgt bei den normalen Alkoholen etwa 1,57 kcal. Im Sinne des Langmuirschen „Prinzips der unabhängigen Oberflächenwirkung“ besteht die Überführung eines Stoffes in ein Lösungsmittel aus 2 Stufen: 1. Bildung eines Hohlraums im Lösungsmittel, der groß genug ist, um das Molekül des zu lösenden Stoffes aufzunehmen; 2. Einbringen des zu lösenden Stoffes in den Hohlraum. Die auf Grund dieser Vorstellungen berechneten Werte für die Energie der Wechselwirkung mit je einem Wassermolekül sind für die OH- und  $\text{NH}_2$ -Gruppe etwas größer, für die Äther- und Ketongruppe etwas geringer als die Wechselwirkung Wasser—Wasser. Wenn die Kohlenwasserstoffgruppe kompakter wird, nimmt  $-\Delta H$  ab. Für jede Kettenverzweigung fällt  $-\Delta H$  um 0,6—1,0 kcal; die mittlere Differenz von 0,8 entspricht vielleicht der Energieänderung, die auftreten würde, wenn die Zahl der Wassermoleküle an der Oberfläche des Hohlraumes für jede Kettenverzweigung um 1 abnehmen würde. Die Entropien der Hydratation nicht polarer Moleküle ändern sich ungefähr linear mit den Hydratationswärmen; für die Alkohole besteht ebenfalls eine lineare Beziehung, die aber mit derjenigen für nicht-polare Moleküle nicht zusammenfällt. Bei Gegenwart von OH- oder ähnlichen Gruppen, die mit Wasser „Wasserstoffvalenz-Bindungen“<sup>19)</sup> bilden, kommt offenbar ein neuer Faktor hinzu, der die partielle Entropie in Lösung gegenüber nicht-polaren Verbindungen mit gleicher Lösungswärme erhöht.

*Aussprache:* Polanyi erörtert das Auftreten linearer Beziehungen zwischen freier Energie und Lösungswärme für den Fall der Auflösung eines gelösten Stoffes in  $n$  Lösungsmitteln oder von  $n$  Stoffen in demselben Lösungsmittel<sup>21)</sup>. Im 2. Fall kann man formell eine lineare Beziehung ableiten, wenn man die Veränderung der chemischen Konstitution als eine kontinuierliche Veränderung behandelt.

Dr. G. W. Brindley, Leeds und Dr. F. E. Hoare, Exeter: „Eine Bemerkung über den Diamagnetismus von Salzen in wäßriger Lösung.“

Da die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  eines sphärisch-symmetrischen Atoms hauptsächlich von der Elektronenverteilung bei großen Werten des radialen Abstandes  $r$  abhängt, sind diamagnetische Messungen zum Nachweis von Atom- oder Moleküldeformationen wertvoll. Untersuchung der wäßrigen Lösungen verschiedener Salze ein- und zweiwertiger Metalle<sup>21)</sup> ergibt, daß die Ionensuszeptibilitäten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler additiv sind. Für  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  sind die Suszeptibilitäten in Lösung ( $\chi_{\text{sol}}$ ) von denjenigen für die entsprechenden Kristalle ( $\chi_{\text{krist}}$ ) wenig verschieden; bei kleinen, zweiwertigen Ionen ist dagegen  $\chi_{\text{sol}}$  viel kleiner als  $\chi_{\text{krist}}$ . Die Differenz  $\Delta\chi$  beider Werte hängt 1. von dem Übergange vom kristallisierten in den freien Zustand; 2. von der Wirkung der Wassermoleküle auf das gelöste Ion; 3. von der Wirkung der Ionen auf die umgebenden Wassermoleküle ab. Letzterer Effekt kann in manchen Fällen überwiegen. Die Veränderung der Suszeptibilität eines Wassermoleküls infolge der Gegenwart eines gelösten Ions rührt von der Veränderung der Elektronenverteilung des Moleküls durch das starke Feld um das Ion her;  $\Delta\chi$  wird daher eine Funktion von  $n/R^2$  ( $n = \text{Ladung}$ ,  $R = \text{effektiver Radius}$ ), sowie des Hydratationsgrades  $C$  sein. Mit abnehmenden Werten von  $Cn/R^2$  ändert sich  $\Delta\chi$  progressiv von negativen zu steigenden positiven Werten.

<sup>18)</sup> Vgl. Bernal u. Megaw, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **151**, 384 [1935].

<sup>19)</sup> Vgl. a. Evans u. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **32**, 1333 [1936].

<sup>21)</sup> Brindley u. Hoare, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **152**, 342 [1935].

## Göttinger Chemische Gesellschaft.

### Berichtigung.

Im Referat des Vortrages: W. Biltz, Fr. Weibke und U. v. Quadt, Hannover: „Über Goldverbindungen der Alkalimetalle“ auf Seite 52 dieses Jahrgangs muß es in der rechten Spalte auf Zeile 10 und 12  $\text{Au}_4\text{K}$  statt  $\text{Au-K}$  heißen.

<sup>19)</sup> Vgl. den Vortrag von Butler u. Harrower, weiter oben.