

führt, oder der umgekehrte Vorgang, die Auflockerung des Gitters etwa in kristallisiertem Bariumsulfat (in das etwas Thor X eingebaut war) bei höherer Temperatur, die eine erhöhte Emanierfähigkeit bedingt, konnten durch diese einfache Methode nicht nur qualitativ, sondern in vielen Fällen auch quantitativ studiert werden.

Für die technisch so wichtigen amorphen Gläser kann man aus Emaniermessungen die Oberfläche fein pulverisierter Glassorten bestimmen.

Es kann hier nicht auf die Fülle interessanter Resultate eingegangen werden, die *Hahn* und seine Schüler mit Hilfe verschiedener radioaktiver „Indikatoren“ oder Tracer-Substanzen erhalten haben. Es sei hier nur noch eine Gruppe von Untersuchungen herausgegriffen, weil sie die große Bedeutung dieser Methode in besonders reizvoller Weise dartut. Durch Verwendung des Blei-Isotops Thorium B und des Radium-Isotops Thor X war in *Hahns* Institut gezeigt worden, daß die Abscheidung sehr geringer Mengen von Indikatoren zusammen mit der Fällung wägbarer Mengen irgend eines Elementes auf zweierlei Weise zustande kommen kann. Entweder ist sie – unabhängig von den speziellen Fällungsbedingungen – ein Einbau unter Bildung von Mischkristallen oder mischkristallartigen Systemen. Oder sie wird weitgehend von den Fällungsbedingungen, wie Oberflächengröße, Ladung usw. bestimmt, wobei adsorptive Anlagerung vorliegt. Beide Prozesse konnten unter Zuhilfenahme radiographischer Methoden studiert und voneinander unterschieden werden. Dabei wurde mischkristallartiger Einbau auch in Fällen beobachtet, wo keine Isomorphie vorliegt. Insbesondere wurde der Einbau des Blei-Isotops Thorium B in die Gitter von Natriumchlorid und Kaliumchlorid festgestellt. Aus dieser Beobachtung hat *Hahn* eine wichtige geochemische Folgerung gezogen. Da im Meerwasser sowohl Uran als Thorium vorhanden sind, müssen sich deren stabile End-

produkte, nämlich Blei 206, 207 und 208 im Meerwasser vorfinden. Aus der oben erwähnten Mischkristallbildung von Blei-Isotopen mit Natriumchlorid ist daher zu erwarten, daß die großen Steinsalzlager im nördlichen Deutschland, die sich bei der Verdampfung des Meerwassers gebildet haben, einen großen Teil der Blei-Isotope, die Zerfallsprodukte von Uran und Thorium sind, enthalten. Dasselbe gilt für Sylvin. Diese Folgerung wurde experimentell geprüft und bestätigt. Damit konnte *Hahn* auch für den lange unverständlichen Befund von *Strutt*, das Steinsalz und Sylvin Helium enthalten, eine befriedigende Erklärung finden. Doch soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. *Hahn* hat eine sehr ausführliche Darstellung des ganzen Arbeitsgebietes in seinem Buch „Applied Radiochemistry“ gegeben, das aus Vorträgen hervorgegangen ist, die er 1933 an der Cornell University gehalten hat. Dieses Buch mit seiner reizvollen Einleitungsvorlesung: „Vom Wägbaren zum Unwägbaren“ zeigt, wie gut *Hahn* auf verschiedenen Nachbargebieten beschlagen und dadurch befähigt war, die in der Radiochemie gewonnenen Erfahrungen auf allgemeine Probleme anzuwenden. In diesem Zusammenhang ist auch seine Schrift: „Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde?“ zu nennen.

Es ist kein Zufall, daß *Hahn* so weitgehend zu der Entwicklung der angewandten Radioaktivität beigetragen hat. Diese Arbeitsrichtung entspricht einem Grundzug seines Wesens, seiner sehr lebensnahen und praktischen Denkweise. Er gehört zu den glücklichen Menschen, bei denen wissenschaftliche Forschertätigkeit und Persönlichkeit stets harmonisch miteinander verknüpft waren. Möge das auch weiterhin in seiner jetzigen, so anders gearteten Arbeit der Fall sein im Sinne von *Goethes* Worten:

*Jeder Weg zum rechten Zwecke  
Ist auch recht in jeder Strecke.*

*Lise Meitner*

## Ordnungszustände in Flüssigkeitsgemischen

Von Prof. Dr. G. KORTUM

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen\*)

Es wird ein Überblick über die Methoden zur Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten gegeben und ein Bild von deren Aufbau vermittelt

Weitaus die Mehrzahl aller chemischen Reaktionen verläuft in flüssiger Phase. Trotzdem sind unsere Kenntnisse über die Struktur von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen, mit der letzten Endes auch die Reaktionsfähigkeit in engem Zusammenhang stehen muß, noch recht dürftig. Zu einer vollständigen (wissenschaftlichen) Beherrschung chemischer Stoffe gehört neben der Kenntnis ihrer Konstitution auch die Kenntnis ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen. Letztere beeinflussen die makroskopischen Eigenschaften und die Ordnungszustände der Flüssigkeiten, wie auch die Struktur und das Verhalten der Einzelmolekel in einer Flüssigkeit maßgebend. Diese Erkenntnis hat in den letzten Jahrzehnten zu einer intensiven, teils theoretischen, teils experimentellen Forschung über den Flüssigkeitszustand geführt, wobei sowohl alle Möglichkeiten der modernen Experimentalphysik wie molekularphysikalische, thermodynamische und statistische Betrachtungen herangezogen worden sind. Über eine kleine Auswahl von Ergebnissen dieser Arbeit sei hier berichtet, wo-

bei der Begriff Flüssigkeitsgemisch sehr allgemein gefaßt sein, also z. B. auch Lösungen fester Stoffe umfassen soll.

Die Schwierigkeit, über den flüssigen Zustand exakte Angaben zu machen, beruht darauf, daß es sich um einen charakteristischen Zwischenzustand handelt, der einer quantitativen Behandlung viel schwerer zugänglich ist, als der nahezu ideal ungeordnete Gaszustand oder der nahezu ideal geordnete Zustand des Festkörpers. Nach der älteren Auffassung, die durch das *van der Waals*sche Kontinuitätsprinzip bedingt ist, besteht zwischen einem komprimierten Gas und einer Flüssigkeit kein prinzipieller Unterschied. Begründet ist dieses Prinzip durch die bekannte Tatsache, daß man die Beziehungen zwischen Druck, Temperatur und Volumen durch dieselbe thermische Zustandsgleichung mit gleichen oder sehr ähnlichen Konstanten darstellen kann. In beiden Zuständen besitzt die Molekel translatorische und rotatorische Bewegungsfreiheit, im Gegensatz zum Festkörper. Aber schon bald zeigte das Experiment, daß auch im Molekelkristall freie Rotation der Einzelmolekeln und Platzvertauschung eintreten kann, so daß diese Unterscheidung an Schärfe verlor. Die

\*) Nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptvers. 1951 Köln (s. diese Ztschr. 63, 483 [1951]).

Übertragung der Röntgenstrahlstreuung auf Flüssigkeiten führte zu der Erkenntnis, daß es auch in Flüssigkeiten geordnete kristallähnliche Bezirke geben müsse. So bildete sich die der *Van der Waalsschen* gerade entgegengesetzte Auffassung, daß es sich bei Flüssigkeiten um sehr weitgehend geordnete, quasikristalline, sog. cybotaktische Zustände handle. Diese geordneten Bezirke sollten bis 1000 oder mehr Molekeln umfassen. Durch Heranziehung weiterer moderner Untersuchungsmethoden ist man zu der Überzeugung gelangt, daß die Wahrheit in der Mitte liegt, d.h. Flüssigkeiten besitzen eine Nahordnung im Gegensatz zur Fernordnung des Kristalls. Sie zeigen also Eigenschaften, die sowohl vom Gas- wie vom Festzustand aus durch Extrapolation verständlich gemacht werden können.

„Ordnung“ und „Unordnung“ bedeuten, daß nicht nur die zwischenmolekularen Kräfte, sondern auch die durch diese Wechselwirkungskräfte und den räumlichen Bau der Molekeln bedingten Anordnungsmöglichkeiten, die sog. Verteilungsfunktion, für den flüssigen Zustand eine wesentliche Rolle spielen. Es sind also nicht nur Energie- sondern auch Entropiebetrachtungen zu berücksichtigen, worauf die wesentliche Bedeutung der Statistik für die Aufklärung der Flüssigkeitsstruktur beruht.

Zur Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur sind fast sämtliche modernen physikalischen Methoden herangezogen worden. Leider sind die Ergebnisse derjenigen Methoden, aus denen man einen unmittelbaren Aufschluß über die Struktur erwarten könnte, schwierig und in den meisten Fällen nur qualitativ auswertbar. Hierher gehört vor allem die erwähnte Streuung von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Die beobachteten Interferenzen kommen dadurch zustande, daß gewisse Molekelabstände bevorzugt auftreten, wobei die durch die Atomabstände innerhalb der Molekeln hervorgerufenen Interferenzen durch Messungen am Gas gesondert bestimmt werden müssen. Den charakteristischen Unterschied der Streukurven von Gas und Flüssigkeit zeigt am Beispiel des  $\text{CCl}_4$  Bild 1.

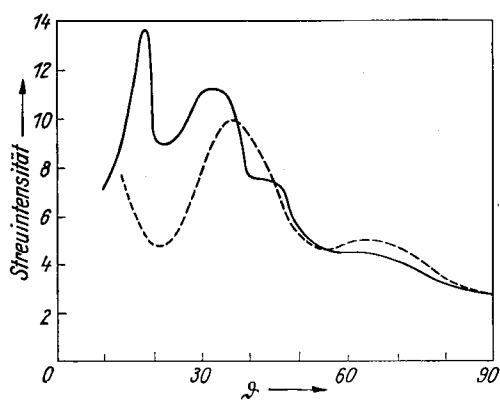


Bild 1  
Röntgenstrahlstreuungen von Tetrachlorkohlenstoff im flüssigen (ausgezogen) und gasförmigen Zustand (gestrichelt)

Die Messung liefert also diese charakteristischen Abstände und ihre relative Häufigkeit. Durch *Fourier-Analyse* kann man daraus die Verteilungsfunktion berechnen. Die Verteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, in einem Volumen  $dV$  im Abstand  $r$  von einer Zentralmolekel aus eine andere Molekel anzutreffen. Diese Messungen liefern übereinstimmend das Ergebnis, daß in der Flüssigkeit eine Nahordnung kristalliner Art existiert, sowohl was die Abstände als auch die Orientierung anlangt. Über die Reichweite dieser Ordnungsbezirke kann man nichts Sicheres aussagen. Z. B. folgt aus den Streuversuchen an Benzol,

daß eine Parallellagerung der Molekeln, wenn auch durch die thermische Bewegung natürlich dauernd gestört, offenbar begünstigt ist.

Etwas präzisere Schlüsse lassen neuere Messungen über das Ultrarot- und Ramanspektrum von Paraffinen und ihren Substitutionsprodukten zu. Die Methode sei am 1,2-Dichloräthan demonstriert (Bild 2). Messungen im

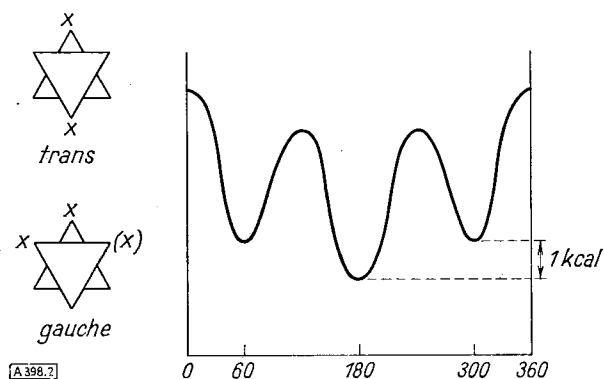


Bild 2  
Rotationsisomerie des 1,2-Dichloräthans

Gaszustand zeigen, daß bei der Drehung der beiden Molekelhälften um die C-C-Bindung drei Potentialminima auftreten, wenn die Substituenten jeweils „auf Lücke“ stehen. Das tiefste Minimum, entsprechend der stabilsten Form, ist der trans-Konfiguration zuzuordnen. Die beiden anderen symmetrischen Minima entsprechen den beiden gleichwertigen „gauche“-Formen, die aus der trans-Form durch Drehung um  $120^\circ$  hervorgehen. Dieses Ergebnis folgt nicht nur aus dem Ultrarot- und Ramanspektrum des Gases, sondern auch aus der Temperatur-Abhängigkeit des Dipolmomentes und aus der Elektronenbeugung. Der Energieunterschied zwischen trans- und gauche-Form beträgt etwa 1 kcal/Mol. Daraus lassen sich die Gleichgewichte für jede Temperatur nach dem *Boltzmannschen* e-Satz berechnen. Im flüssigen Zustand werden diese Gleichgewichte durch die zwischenmolekulare Wechselwirkung geändert; im festen Zustand wird diese Wechselwirkung so stark, daß nur noch die trans-Form beobachtet wird, die Linien der gauche-Formen verschwinden vollständig.

Denkt man sich die Cl-Atome durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen ersetzt, so hat man das Butan, für das dieselben Beobachtungen vorliegen: Im festen Zustand findet man eine einzige „Valenz-Kettenfrequenz“, die in Übereinstimmung mit der Röntgenanalyse der trans-Form zuzuordnen ist, d.h. im festen Zustand liegt eine ebene Zick-Zack-Kette vor. Im flüssigen Zustand beobachtet man mehr Linien, weil hier Rotationsisomere vorhanden sind, und zwar im n-Butan und im n-Pentan zwei, im n-Hexan und n-Heptan wenigstens drei. Trotzdem bleiben die Linien der trans-Form, am intensivsten, was besagt, daß auch im flüssigen Zustand die trans-Form vorherrscht, also die ebene Zick-Zack-Form, wenigstens bei den niedrigen Homologen. Bei den höheren Homologen verschwindet diese Linie mehr und mehr entsprechend der zunehmenden Verknäuelung. Für die Existenz solcher Rotationsisomere gibt es zahlreiche derartige Beweise.

Der Nachweis von Rotationsisomeren in Flüssigkeiten, d.h. die beschränkte freie Drehbarkeit bedeutet natürlich stets eine Erniedrigung der Entropie gegenüber dem Zustand völlig ungeordneter freier Beweglichkeit. In diesem Fall ist die Entropieerniedrigung durch innere Energieschwellen der Molekel hervorgerufen. Diese zusätzliche

Ordnung kommt auch in der Verdampfungsentropie  $L_p/T$  solcher Flüssigkeiten zum Ausdruck. Nach der Troutonschen Regel hat die Verdampfungsentropie sog. Normalstoffe ohne Assoziationstendenz beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck stets etwa den gleichen Wert von rund 21 cal/Grad. Wie Hildebrand gezeigt hat, ist diese Regel wesentlich besser erfüllt, wenn man die Verdampfungsentropie nicht bei gleichem Druck, sondern bei gleichem Dampfvolumen miteinander vergleicht, was sich auch thermodynamisch begründen läßt ( $\Delta S = \Delta V \left( \frac{dp}{dT} \right)$ ). In der Tabelle 1 sind die Verdampfungsentropien für ein gemeinsames Dampfvolumen von 0,02 Mol/l, für das das ideale

Substanz	$\Delta S$	$ \Delta S - 20,1 $
$C(CH_3)_4$	20,1	0,0
$i-C_6H_{12}$	20,2	0,1
$n-C_6H_{12}$	20,7	0,6
$n-C_6H_{14}$	21,5	1,4
$n-C_7H_{16}$	21,5	1,4
$i-C_6H_{14}$ (d.-isopropyl)	20,3	0,2
Hg	20,1	0,0
$CCl_4$	20,7	0,6
$SiCl_4$	21,2	1,1
$SuCl_4$	21,8	1,7
$C(NO_2)_4$	22,6	2,5
$CHCl_3$	21,7	1,6
$CH_2Cl_2$	20,9	0,7
$CS_2$	20,3	0,2
$C_6H_6$	21,2	1,1
$C_6H_{12}$ (cyclo)	21,1	1,0
$(C_6H_5)_2O$	21,8	1,7
$(CH_3)_2CO$	22,5	2,4
$C_6H_5OH$	27,0	6,9
$CH_3OH$	26,5	6,4

Tabelle 1  
Verdampfungsentropien verschiedener Stoffe bei einem Dampfvolumen von 50 l/Mol

Gasgesetz noch mit guter Näherung gilt, für einige Stoffe angegeben. Als Normalsubstanzen wurden Tetramethylmethan bzw. Hg gewählt, die beide als kugelförmig anzusehen sind und jedenfalls ein Minimum an Struktur aufweisen. Ihre Verdampfungsentropie ist gleich groß und beträgt 20,1 cal/Grad. In der letzten Spalte sind die Abweichungen von diesem Normalwert, die sog. Zusatzentropien der Verdampfung angegeben. Sie sind ein Maß für die zusätzlichen Ordnungszustände der Flüssigkeit gegenüber dem minimal geordneten Flüssigkeitszustand beim  $C(CH_3)_4$  oder beim Hg. Man sieht deutlich die zunehmende Ordnung mit abnehmender Symmetrie der Molekel bei den drei Pentanen (im Einklang mit den schon erwähnten Ultrarotmessungen), die Ordnungszunahme mit zunehmender Kettenlänge und den Unterschied zwischen n-Hexan und seinem symmetrischeren Isomeren Diisopropyl. In der zweiten Gruppe zeigen die vier ersten, ebenfalls annähernd kugelförmigen Molekeln zunehmende Zusatzentropien mit wachsender Polarisierbarkeit; hier kommt der Einfluß der Partialmomente und die dadurch bedingte teilweise Orientierung zum Ausdruck. Dieser Einfluß ist größer als der des Dipolmomentes von Chloroform, das offenbar nur geringfügig assoziiert ist. Auch Benzol und Cyclohexan zeigen offenbar eine geringfügige Struktur im Sinne einer zusätzlichen Ordnung, bei ersterem im Einklang mit Ergebnissen der Röntgenstreuung. Die Stoffe der letzten Gruppe zeigen den Einfluß stärkerer zwischenmolekularer Wechselwirkung.

Außer in den Verdampfungsentropien kommt ein eventueller Ordnungszustand einer reinen Flüssigkeit in Form einer zusätzlichen Mischungsentropie zum Ausdruck, wenn man den Stoff mit einem zweiten mischt. Gerade die

theoretische und experimentelle Untersuchung dieser zusätzlichen Mischungsentropien hat in neuerer Zeit sehr zu unseren Kenntnissen über Ordnungszustände in Flüssigkeiten beigetragen, wobei noch der besondere Vorteil hinzukommt, daß man diese Effekte als Funktion des Molenbruchs  $x$  untersuchen kann.

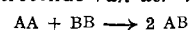
Für einen Mischungsvorgang gilt wie für jede chemische Reaktion die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

Handelt es sich um eine sog. ideale Mischung, so ist  $\Delta H = 0$ , also  $\Delta G = -T\Delta S$ . Die ideale Mischungsentropie läßt sich theoretisch-statistisch berechnen, sie beträgt pro Mol Mischung  $\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i$ , wobei vorausgesetzt ist, daß vor und nach der Mischung vollkommen regellose statistische Verteilung der Molekeln herrscht. Damit wird  $\Delta G = RT \sum x_i \ln x_i$ , was ein Ausdruck für die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes ist. Die ideale Mischung ist also durch die Mischungswärme Null und durch ideale Mischungsentropie charakterisiert. Sie ist wie das ideale Gas ein Grenzzustand und kommt nur näherungsweise verwirklicht vor.

In Praxis findet man auch bei der Mischung dipolloser Stoffe, wie Benzol und Cyclohexan, fast immer eine endotherme d.h. positive Mischungswärme  $\Delta H$  und entsprechend Änderungen von  $\Delta G$  und  $\Delta S$ , die von den idealen Werten verschieden sind. Man bezeichnet sie wieder als Zusatzwerte  $\Delta G^E$  bzw.  $\Delta S^E$  (excess-Werte). Da man  $\Delta H$  durch kalorimetrische Messungen und  $\Delta G^E$  durch Partialdruckmessungen experimentell ermitteln kann, wird auch  $\Delta S^E$  auf diese Weise zugänglich. Es zeigt sich nun das zunächst merkwürdige Resultat, daß bei der Mischung unpolarer Stoffe  $\Delta S^E$  stets positiv ist, daß also die Mischungsentropie größer ist, als im Idealfall, bei dem ja vollständige regellose Verteilung vorausgesetzt ist. Das ist offenbar nur möglich, wenn vor der Mischung in einer oder in beiden reinen Komponenten eine zusätzliche Ordnung vorhanden war, die durch die Zumischung des zweiten Stoffes teilweise oder ganz aufgehoben wird, so daß die Mischungsentropie über den normalen Wert hinaus anwächst. Mit Hilfe der excess-Mischungsentropie erhält man also ein quantitatives Maß für solche Ordnungszustände. Für das System  $C_6H_6$ - $C_6H_{12}$  ließ sich diese Zusatzentropie  $\Delta S^E$  auch statistisch in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen (Münster). Man nimmt dabei an, daß die Benzol-Molekeln sich gegenseitig parallel zu orientieren suchen, wobei die Orientierungsenergie etwa einen Wert von -900 cal/Mol besitzt, der mit der quantenmechanischen Abschätzung der Wechselwirkungsenergie der  $\pi$ -Elektronen recht gut übereinstimmt.

Leider reicht diese einfache Erklärung nicht immer aus, z. B. ergibt sich für das ähnliche System  $C_6H_6$ - $CCl_4$  die statistisch berechnete Zusatzentropie gegenüber dem gemessenen Wert als wesentlich zu groß, und das ist bei zahlreichen Systemen aus unpolaren Stoffen der Fall. Es scheint demnach so zu sein, daß der fast ausnahmslos beobachteten positiven Mischungswärme bei unpolaren Stoffen auch eine gemeinsame Ursache zugrunde liegt, die sich durch spezielle Annahmen, wie z. B. Parallel-Orientierung der Molekeln in Benzol, nicht allgemein befriedigend erfassen läßt. Eine einleuchtende Deutung dieser Beobachtung hat neuerdings W. Kuhn gegeben, indem er darauf hinwies, daß allein auf Grund der Dispersionskräfte die Bindungsenergie einer van der Waalsschen Mischmolekel AB stets kleiner ist als der Mittelwert der Bindungsenergien der Doppelmolekeln AA und BB. Das bedeutet, daß die bei Mischungen eintretende van der Waalsschen Reaktion



für ähnliche dipollose Molekeln stets einen zusätzlichen

Arbeitsbedarf und damit auch eine endotherme Wärmetönung erfordert. Zu diesem *van der Waalsschen* positiven Beitrag zur freien Mischungsenthalpie kommt aber außerdem noch ein etwa gleich großer positiver Beitrag zum  $T\Delta S^E$ -Glied hinzu, der auf folgendem beruht: Da die *van der Waalsschen* Bindungen der AB-Molekeln im Mittel schwächer sind als die der AA und der BB-Molekeln, ist mit der Mischung auch eine Änderung bzw. Lockerung der zwischenmolekularen Schwingungen verbunden, die auch in der stets beobachteten Volumenausdehnung bei der Mischung zum Ausdruck kommt. Das bedeutet aber eine Vergrößerung der Mischungsentropie, die durch die normalen statistischen Ansätze nicht erfaßt wird, und die von speziellen Annahmen über Orientierungen oder bevorzugten Ordnungszuständen unabhängig ist, deren Berücksichtigung natürlich in manchen Fällen noch außerdem notwendig werden kann.

Die Mischungseffekte bei polaren Flüssigkeiten weichen im allgem. sehr viel stärker von den idealen ab, als die bisher besprochenen. Sie können sowohl positiv wie negativ sein. Man kann sie wiederum durch Messung der Mischungswärmen und der Partialdrucke quantitativ erfassen. Ausgedrückt werden sie sehr häufig durch sog. Aktivitätskoeffizienten, die die Größe der Abweichungen von den idealen Gesetzen charakterisieren. Die Versuche, diese Abweichungen physikalisch zu interpretieren, sind sehr alt und wurden zuerst von *Dolezalek* unternommen. Es lag sehr nahe, zu kleine freie Mischungsenthalpie, d. h. kleinere Partialdrucke als die *Raoultischen*, und zu kleine Mischungsentropie auf eine stöchiometrische Verbindungsbildung der beiden Komponenten bei der Mischung zurückzuführen, die ja wiederum einen zusätzlichen Ordnungszustand gegenüber der regellosen Verteilung der Molekeln bedeutet. Umgekehrt lassen sich zu große Partialdrucke und zu große Mischungsentropie durch eine stöchiometrische Assoziation der arteigenen Molekeln der einen oder auch beider Komponenten interpretieren. Tatsächlich kann man z. B. die gemessenen Partialdruckkurven des Systems Aceton-Chloroform quantitativ wiedergeben, wenn man eine Verbindung zwischen beiden annimmt und unter Benutzung des Massenwirkungsgesetzes die sog. wahren Molenbrüche der drei Mischungspartner, Aceton, Chloroform und Verbindung berechnet.

Die kritiklose Anwendung dieser Vorstellungen führte allerdings zu zahlreichen Widersprüchen, so daß diese Anschauung wieder verlassen wurde. Erst in neuerer Zeit ist sie wieder aufgegriffen worden, auf Grund der Ergebnisse einer Reihe moderner physikalischer Methoden, mittels deren sich derartige stöchiometrische Verbindungsbildungen bzw. Assoziationen einwandfrei nachweisen ließen. Über die wichtigsten dieser Methoden sei kurz berichtet.

Das bekannteste Beispiel ist die sog. Kettenassoziation der Alkohole und Phenole auf Grund von Wasserstoff-Brückenbindungen, auf die schon von *Stewart* aus Messungen der Röntgenstrahlstreuung geschlossen wurde, und die dann von *Mecke* und seinen Schülern mit Hilfe der ultraroten Schwingungsbanden quantitativ nachgewiesen werden konnte. Die Methode beruht darauf, daß bei der Assoziation durch die H-Brücke die Frequenz der charakteristischen OH-Schwingung verstimmt wird, so daß aus der Intensität der Banden in Abhängigkeit von der Konzentration des Alkohols und den auftretenden Abweichungen vom *Beerschen* Gesetz diese Kettenassoziation quantitativ erfaßt werden kann. Dabei muß lediglich angenommen werden, daß eine wiederholbare Anlagerungsreaktion vorliegt, die dem Massenwirkungsgesetz gehorcht.

In Bild 3 ist die mittlere Zähligkeit, definiert durch mittleres Molgewicht/Formelgewicht, einer Reihe von Alkoholen und Phenolen als Funktion der Konzentration in

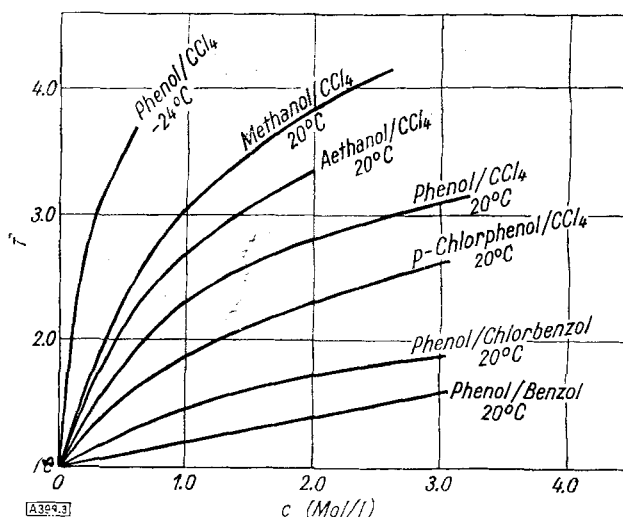


Bild 3. Mittlere Zähligkeit von Alkoholen und Phenolen in Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen (nach Mecke)

verschiedenen Lösungsmitteln nach solchen Ultrarotmessungen wiedergegeben. Hochzählige Phenol-Assoziate findet man hauptsächlich in Lösungsmitteln, die gesättigt und schwer polarisierbar sind wie  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  und  $\text{CCl}_4$ , niederzählige in O-haltigen Lösungsmitteln, die ihrerseits H-Brücken eingehen können und so entassoziierend wirken. Die Bedeutung dieser wie aller optischer Methoden beruht in ihrer Spezifität, die andere Deutungsmöglichkeiten ausschließt, die man etwa für Abweichungen der Partialdrucke vom *Raoultischen* Gesetz oder für beobachtete Mischungswärmen heranziehen könnte.

Eine nicht so spezifische, aber gleichfalls brauchbare Methode stellt die Untersuchung der Molpolarisation und ihrer Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit in solchen Mischungen polarer Stoffe mit unpolaren Lösungsmitteln dar. Das nach der bekannten Formel von *Clausius-Mosotti-Debye* berechnete Dipolmoment des gelösten Stoffes als Funktion der Konzentration ergibt charakteristische Kurven, wie sie in Bild 4 wiedergegeben sind. Man suchte

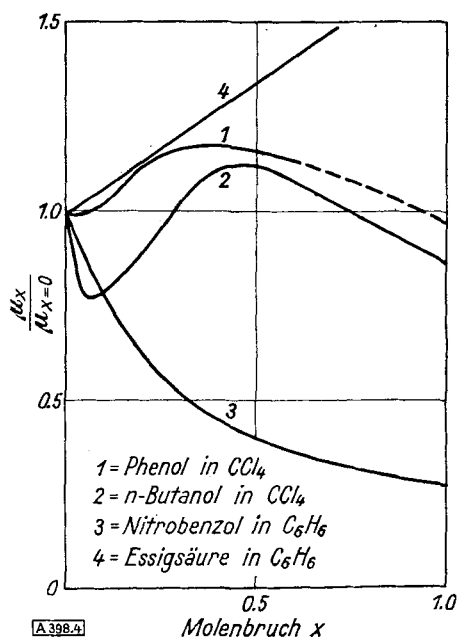


Bild 4. Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes (berechnet nach Debye)

die beobachteten Minima und Maxima durch Assoziation der Dipolmolekeln zu erklären, die je nach der Zähligkeit der Komplexe eine Abschwächung oder Verstärkung des mittleren Momentes ergeben könnte. Eine quantitative Deutung der Kurven war aber auf diese Weise nicht möglich. Erst die von *Onsager* modifizierte Formel zur Berechnung des inneren Feldes für die Polarisierbarkeit ergab eine Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes, die sich quantitativ deuten und auswerten ließ. Nur im Falle einer echten Kettenassoziation wächst das mittlere Dipolmoment mit der Konzentration an, während das Dipolmoment von Stoffen ohne starkes Assoziationsbestreben über den ganzen Molenbruch von der hochverdünnten Lösung bis zur reinen Dipolflüssigkeit praktisch konstant bleibt, auch wenn das Moment wie etwa bei Nitrobenzol sehr hoch ist. Das bedeutet, daß eventuelle Assoziationskomplexe in solchen Fällen eine Lebensdauer besitzen sollten, die klein ist im Vergleich zur Orientierungszeit im elektrischen Felde. In Bild 5 sind die von *Mecke* und seinen Schülern nach der *Onsager*-Formel berechneten Dipolmomente einiger Phenole in  $\text{CCl}_4$  als Funktion des Molenbruchs dargestellt. Die charakteristische Kettenassoziation kommt also auch hier deutlich zum Ausdruck.

Eine stöchiometrische Assoziation arteigener Molekeln ist nicht nur auf Grund von H-Brücken, sondern auch durch die Wirkung anderer zwischenmolekularer Kräfte möglich. In manchen Fällen ist sie durch Lichtabsorption im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet unmittelbar nachzuweisen. Bekannt geworden sind etwa die Molekelverbindungen von Nitro-Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Pikrinsäure-Anthracen, die sich durch eine spezifische Absorptionsbande auszeichnen und so leicht quantitativ erfaßt werden können. Viel schwieriger exakt nachzuweisen ist eine stöchiometrische

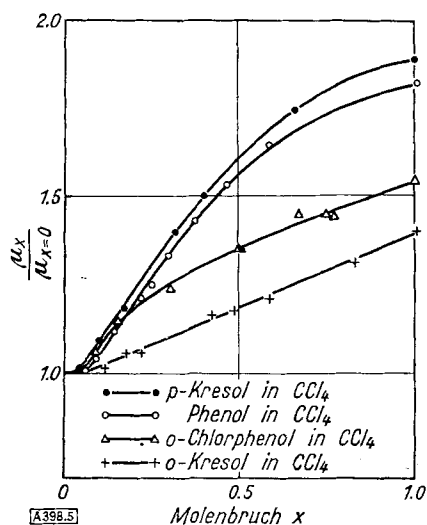


Bild 5  
Abhängigkeit des Dipolmomentes von Phenolen von der Konzentration (berechnet nach *Onsager*, Z. Elektrochemie 52, 279 [1948]; Abb. 11)

Assoziation auf Grund reiner Dipolwechselwirkung. Die Methode der Dipolmomentmessung versagt hier in der Regel. Eine sehr vielversprechende Ergänzung dieser Methode ist in neuester Zeit durch *E. Fischer* entwickelt worden, der die dielektrische Relaxationszeit der Dipolmolekeln systematisch in Abhängigkeit vom Molenbruch gemessen hat. Darunter versteht man diejenige Zeit, die vergeht, bis das durch das Feld hervorgerufene mittlere Moment pro  $\text{cm}^3$  nach momentanem Abschalten des Feldes

auf den e-ten Teil abgesunken ist. Diese Relaxationszeit hängt vom Reibungswiderstand der Rotationsbewegung und der Temperatur ab und kann durch Messung der Dielektrizitätskonstanten im Dispersionsgebiet ermittelt werden, in dem die statische DK  $\epsilon$  in den optischen Wert  $n^2$  übergeht.

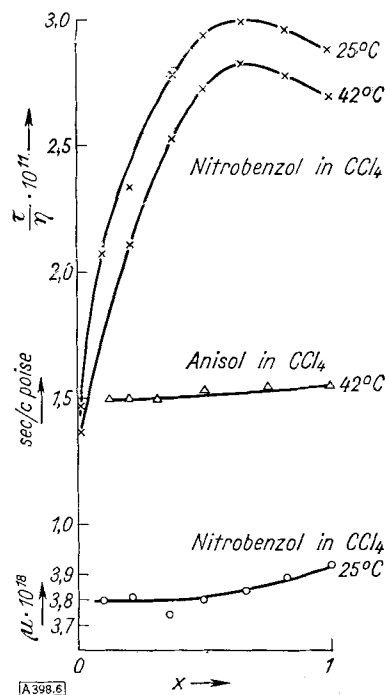


Bild 6  
Relaxationszeit und Dipolmoment von Nitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff als Funktion des Molenbruchs

In Bild 6 sind das Dipolmoment nach *Onsager* und die von *Fischer* gemessene Relaxationszeit, dividiert durch die Viskosität von Nitrobenzol-Lösungen in  $\text{CCl}_4$ , dargestellt. Während das Dipolmoment praktisch konstant ist über den ganzen Molenbruch und nur schwach ansteigt (ca. 4%), wie man es von nichtassoziierten Stoffen her kennt, zeigt die Relaxationszeit einen starken Anstieg und geht durch ein Maximum. Dies ist ein Hinweis auf stöchiometrische Assoziation, da ohne eine solche auch bei starken Momenten die Relaxationszeit ebenfalls konzentrationsunabhängig ist, wie z. B. aus den Messungen an Anisol in  $\text{CCl}_4$  hervorgeht. Auch hier ist es möglich, aus der gemessenen Kurve die mittlere Zähligkeit zu berechnen, die etwa 1,5 beim Nitrobenzol beträgt. Ähnlich kann man z. B. beim System Aceton-Chloroform die stöchiometrische Verbindungsbildung mit Hilfe der Relaxationszeiten nachweisen.

Der Nachweis stöchiometrischer Assoziate oder Verbindungen in Flüssigkeiten gelingt in manchen Fällen auch durch einfache Löslichkeitsmessungen in Lösungsmittelgemischen. In solchen binären Gemischen sind drei verschiedene Typen von Löslichkeitskurven zu erwarten, je nachdem es sich um ideale Lösungen, um nichtideale Lösungen oder um sog. reguläre Lösungen handelt, die dadurch definiert sind, daß zwar die Mischungswärmen nicht Null sind, aber trotzdem die ideale Mischungsentropie auftritt, die besagt, daß die Molekeln völlig ungeordnet verteilt sind. Bei idealen Mischungen ist die Löslichkeit als Funktion des Molenbruchs der beiden Lösungsmittel eine Parallele zur Abszisse. Bei regulären Lösungen kann man sie aus den Löslichkeiten in den beiden reinen Komponenten vorausberechnen, falls diese unpolar sind und

angenähert ideale Mischungen bilden (s. theoret. Kurve in Bild 7). Aus den Abweichungen von diesen theoretischen Kurven kann man umgekehrt auf den Zustand des

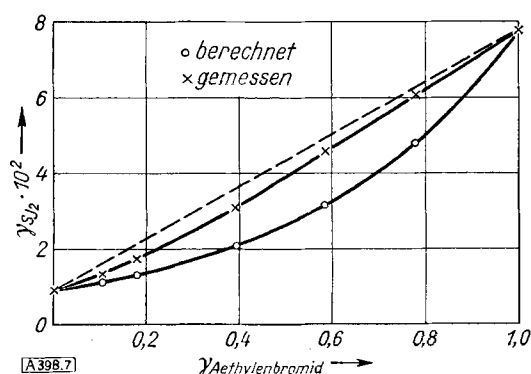


Bild 7. Theoretische und gemessene Löslichkeitskurven von Jod in Gemischen von Cyclohexan und Äthylbromid

gelösten Stoffes in der Mischung schließen. Die lineare Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molenbruch, wie sie z. B. bei der Löslichkeit von Jod in Gemischen von Cyclohexan und Äther beobachtet wird, stellt also trotz der scheinbar einfachen Form einen ziemlich komplizierten Typ dar. Man kann nachweisen, daß man eine solche lineare Löslichkeitskurve erhält, wenn man eine stöchiometrische Verbindungsbildung zwischen Jod und Äther im Verhältnis 1:1 annimmt, deren Gleichgewichtskonstante sich ebenfalls aus diesen Löslichkeitsmessungen ermitteln läßt. Daß dies zutrifft, zeigt auch das Absorptionsspektrum des Jods in Cyclohexan bei Zusatz verschiedener Mengen Äther (Bild 8). Daß die Spektren durch einen gemeinsamen isosbestischen Punkt gehen, läßt sich nur durch ein Dissoziationsgleichgewicht einer binären Verbindung zwischen Jod und Äther deuten.

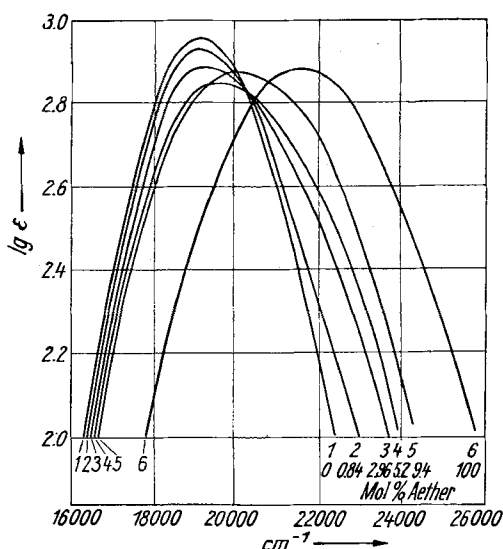


Bild 8. Absorptionsspektrum von Jod in Cyclohexan bei verschiedenem Methyl-butyl-äther-Zusatz

Eine wesentlich kompliziertere Löslichkeitskurve zeigt Jod in Gemischen von Cyclohexan und Dioxan (Bild 9). Die Löslichkeitsspitze entspricht einem Wechsel des Bodenkörpers, der bei höheren Dioxan-Gehalten aus einer stöchiometrischen Verbindung von Jod + Dioxan im Verhältnis 1:1 besteht. Auch hier läßt sich die Dissoziationskonstante dieser Verbindung und aus Messungen der T-Abhängigkeit der Löslichkeit auch die zugehörige Wärmetönung und die Mischungsentropie ermitteln. Diese thermodynamischen Mischungseffekte sind in Bild 10 dargestellt. Der nonvariante Punkt der Löslichkeit entspricht

einer charakteristischen Unstetigkeit in allen drei Größen, das flache Minimum der Entropie einem besonders geordneten Zustand der Mischung.

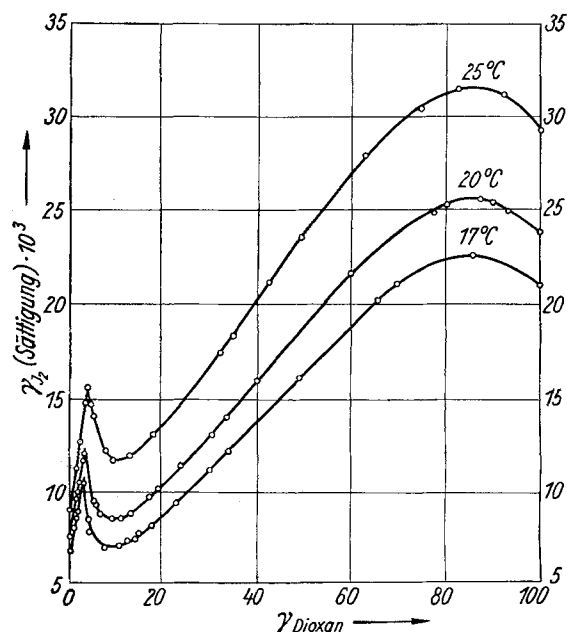


Bild 9. Löslichkeit von Jod in Cyclohexan-Dioxan-Gemischen

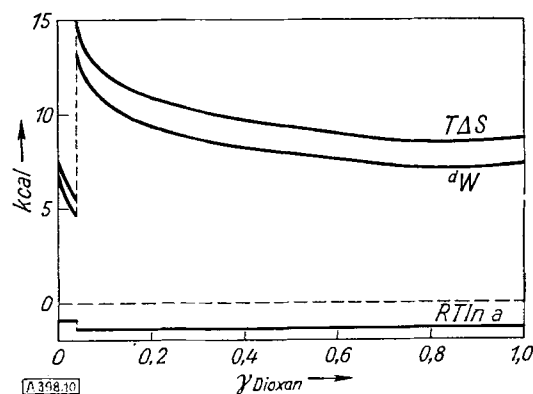


Bild 10  
Thermodynamische Mischungseffekte bei Jod-Cyclohexan-Dioxan

Außer den beschriebenen wichtigsten Methoden zur Erforschung der Flüssigkeitsstruktur gibt es noch eine Reihe anderer, auf die nicht näher eingegangen sei. So gelingt es mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen in Lösungsmittelgemischen, quantitative Angaben über die Solvatationshülle von Ionen zu machen, z. B. anzugeben, wieviel Wasser- und wieviel Äthanol-Molekeln ein Lithium-Ion in Wasser-Äthanol-Gemischen in seine Solvathülle aufnimmt. Ferner hat man neuerdings begonnen, die Flüssigkeitsstruktur reiner Stoffe und von Mischungen mit Hilfe der Ultraschallabsorption und -dispersion zu untersuchen, eine Methode, die sehr aussichtsreich erscheint. Messungen der partiellen Molwärmen in Abhängigkeit von Temperatur und Molenbruch wurden vor allem von Eucken erfolgreich für die Untersuchung von Flüssigkeitsstrukturen verwendet. So fand er z. B., daß sich die Struktur des Wassers auch durch ein stöchiometrisches Gleichgewicht zwischen Zweier-, Vierer- und Achterkomplexen deuten läßt.

Dieser kurze Überblick zeigt, daß für die Aufklärung der Flüssigkeitsstruktur möglichst viele und verschiedene physikalische Methoden herangezogen werden müssen, und daß wir erst am Anfang dieser Entwicklung stehen.

Eingegangen am 6. November 1951 [A 398]