

**„Über den Einfluß von Wasserstoff- und Deuterium- Brücken auf
die Diffusion von Alkoholen.“**

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher-Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Angela Gröbel
geb. am 25.11.1971 in Nordhausen

Gutachter:

1. Prof. Dr. A. Kolbe
2. Prof. Dr. G. Pelzl
3. Prof. Dr. H. Arnold

Halle (Saale), den 07.12.1998.

Keywords: diffusion, alcohol, toluene, tetrachlorocarbon, hydrogen bond, tertiary amines, infrared spectroscopy,

Abstract:

The diffusion behaviour of alcohols and deuteriated alcohols was investigated in toluene and tetrachlorocarbon as solvents. The diffusion rates of the alcohols were determined for the binary systems of the unassociated alcohols and in the ternary systems in which tertiary amines were added as hydrogen bond partners. The experiments were performed in a capillary cell, described by Anderson. The results may be expressed in linear correlations between the diffusion rate and the acidity of the OH proton, as well as the basicities of the tertiary amines. Other correlations are determined by the strength of the solute-solvent interactions and the sterical effects. Evidently increasing equilibrium constants and increasing association enthalpies of the hydrogen bonded complexes enlarge the diffusion rate of the alcohols significantly.

Stichworte: Diffusion, Alkohol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Wasserstoffbrückenbindung, tertiäre Amine, IR-Spektroskopie

Abstrakt:

Das Diffusionsverhalten von Alkoholen und deuterierten Alkoholen wurde in den Lösungsmitteln Toluol und Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Die Diffusionsgeschwindigkeiten wurden für die binären Systeme der unassoziierten Alkohole und für die ternären, ein tertiäres Amin als Protonenakzeptor enthaltenden, Systeme bestimmt. Die Untersuchungen wurden in einer von Anderson beschriebenen Kapillarzelle durchgeführt. Die Ergebnisse können als eine lineare Abhängigkeit zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der Acidität des OH-Protons, sowie der Basizität der tertiären Amine. Andere Zusammenhänge wurden zwischen der Wechselwirkungsstärke zwischen Alkohol und Lösungsmittel und sterischen Effekten festgestellt. Offensichtlich bewirkt ein Ansteigen der Gleichgewichtskonstanten und der Assoziationsenthalpien der gebildeten wasserstoffverbrückten Komplexe eine signifikante Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeiten der untersuchten Alkohole.

Inhaltsverzeichnis

Seite

0.	Verzeichnis der verwendeten Zeichen und Abkürzungen	
1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen	3
2.1.	Allgemeine Grundlagen	3
2.1.1.	Die Wasserstoffbrückenbindung	3
2.1.2.	Die Diffusion	6
2.1.2.1.	Die Methoden zur experimentellen Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit	8
2.1.3.	Die Viskosität	10
2.2.	Die allgemeinen Methoden der Auswertung	11
2.2.1.	Die Methoden zur Bearbeitung der registrierten Spektren	11
2.2.1.1.	Das Glätten der Spektren	11
2.2.1.2.	Die Basislinienkorrektur	11
2.2.1.3.	Die Bandenseparation	11
2.2.2.	Die Berechnung der Ausgangskonzentrationen	15
2.2.2.1.	Die Berechnung der Aminkonzentrationen	15
2.2.3.	Die Einführung der Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte der Lösungen	16
2.2.4.	Die Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten	17
2.2.5.	Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten	17
2.2.6.	Die Bestimmung der molaren Assoziationsenthalpien und Assoziationsentropien	18
2.2.7.	Die Bestimmung der Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu$	19
2.2.8.	Die Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeiten	19
2.3.	Die experimentellen Grundlagen	21
2.3.1.	Die verwendeten Substanzen	21
2.3.1.1.	Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Substanzen	21

2.3.2.	Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Substanzen	21
2.3.2.1.	Die Alkohole	22
2.3.2.2.	Die Amine	22
2.3.2.3.	Die Lösungsmittel	22
2.4.	Die Ausgangskonzentrationen	23
2.5.	Die Meßexperimente	24
2.5.1.	Die spektroskopischen Messungen	24
2.5.1.1.	Die Registrierbedingungen	24
2.5.1.2.	Die Lösungsspektren	24
2.5.1.3.	Die Temperierung der Meßküvetten	25
2.5.2.	Die Aufnahme der Kalibrierkurven	25
2.5.3.	Die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Assoziation	25
2.5.4.	Die Diffusionsexperimente	26
2.5.4.1.	Die Durchführung der Diffusionsmessungen	26
2.5.4.2.	Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion	27
2.5.4.4.	Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion	27
2.5.4.3.	Der Einfluß der Aminkonzentration auf die Diffusion	27
2.5.4.5.	Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Diffusion	27
2.5.4.6.	Der Einfluß von Isotopeneffekten auf die Diffusion	27
2.5.5.	Die Dichtemessungen	28
2.5.6.	Die Viskositätsmessungen	28
3.	Die Ergebnisse	29
3.1.	Die FTIR-Spektren	29
3.1.1.	Der Bereich der OH- und OD-Valenzschwingungsbanden	29
3.2.	Grundlegende Betrachtungen	30
3.3.	Die molaren Extinktionskoeffizienten	31
3.4.	Die Gleichgewichtskonstanten und die molaren Assoziationsgrößen	32
3.4.1.	Die Assoziate der Alkohole im Lösungsmittel Toluol	32
3.4.2.	Die Assoziate der Alkohole im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff	36
3.5.	Die Diffusionsexperimente	40
3.5.1.	Die Systeme der Alkohole in Toluol	40
3.5.2.	Die Systeme der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff	44

3.5.3.	Der Einfluß der Alkoholanfängskonzentration auf die Diffusion	48
3.5.3.1.	Die Systeme der Alkohole in Toluol	48
3.5.3.2.	Die Systeme der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff	49
3.5.4.	Der Einfluß der Aminkonzentration auf die Diffusion	50
3.5.4.1.	Das System 2,4,6-Mesitol/ Pyridin in Toluol	50
3.5.4.2.	Das System 2,4,6-Mesitol/ Pyridin in Tetrachlorkohlenstoff	51
3.5.5.	Der Einfluß der Temperatur auf die Diffusion	52
3.5.5.1.	Die Systeme der Alkohole in Toluol bei 45°C	52
3.5.5.2.	Die Systeme der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff bei 45°C	54
3.5.6.	Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Diffusion von 2,4,6-Mesitol	56
3.6.	Die Dichten der untersuchten Diffusionslösungen	57
3.7.	Die dynamischen Viskositäten der untersuchten Diffusionslösungen	58
4.	Diskussion der Ergebnisse	59
4.1.	Die Assoziatgleichgewichte	59
4.1.0.	Allgemeine Betrachtungen	59
4.1.1.	Die Temperaturabhängigkeit der Assoziation	60
4.2.	Grundlegende Betrachtungen zur Diskussion der Ergebnisse	63
4.3.	Die Messungen im Lösungsmittel Toluol	64
4.3.1.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Art des Alkohols	64
4.3.2.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Alkohols	68
4.3.3.	Die Abhängigkeit der Diffusion vom Protonenakzeptor	69
4.3.4.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Protonen- akzeptors	74
4.3.5.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur	75
4.4.	Die Messungen im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff	76
4.4.1.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Art des Alkohols	76
4.4.2.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Alkohols	79
4.4.3.	Die Abhängigkeit der Diffusion vom Protonenakzeptor	80
4.4.4.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Protonen- akzeptors	85
4.4.5.	Die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur	87

4.5.	Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Diffusion von Alkoholen	88
4.6.	Der Einfluß von Isotopeneffekten auf die Diffusion von Alkoholen	96
4.7.	Der Einfluß der Lösungsviskosität auf die Diffusion von Alkoholen	99
5.	Fehlerbetrachtung	101
6.	Zusammenfassung	103
7.	Literaturverzeichnis	106
8.	Anhang	

0. Verzeichnis der verwendeten Zeichen und Abkürzungen

Kol	2,4,6-Kollidin \equiv 2,4,6-Trimethylpyridin,
Lu	2,4-Lutidin \equiv 2,4-Dimethylpyridin,
Py	Pyridin,
By	Benzylalkohol,
ByOD	deuterierter Benzylalkohol,
Mes	2,4,6-Mesitol \equiv 2,4,6-Trimethylphenol,
n-Bu	n-Butanol,
Ph	Phenol,
PhOD	deutertes Phenol,
t-Bu	t-Butanol,
t-BuOD	deutertes t-Butanol,
CCl₄	Tetrachlorkohlenstoff,
Tol	Toluol,

A	Querschnittsfläche,
A	Berührungsfläche zweier Flüssigkeitsschichten,
a	Querschnittsfläche der Kapillare,
a ₀	Amplitude,
a ₁	Zentrum der Bande,
a ₂	Term der 1. Bandenbreite, Halbwertsbreite,
a ₃	Term der 2. Bandenbreite,
α	Protonenacidität der Alkohole,
A _i	Gesamtgehalt an Komponente i in der Kapillare,
A _{OH}	Assoziationsgrad, $\frac{c_{OH}^A}{c_{OH}^0}$,
C	Regressionskonstante,
c	Konzentration in [mol/l],
c ₀	Konzentration an Alkohol in der Kapillare vor Beginn der Diffusion,

c_1	Konzentration, entspricht c_{OH}^0 ,
c_2	Konzentration der freien Alkoholteilchen in der aminhaltigen Lösung,
c_A	Konzentration an gebildetem Assoziat,
$(c_{av})_i$	gesamte Konzentration an Alkohol in der Kapillare nach Ende der Diffusion,
c_i	Molarität der Komponente i,
c_N^0	Einwaagekonzentration des tertiärenamins,
c_N^{frei}	Konzentration des unassoziiertenamins im Gleichgewicht,
c_{OH}^0	Einwaagekonzentration des Alkohols und Alkoholkonzentration in der Kapillare, vor Beginn der Diffusion,
c_{OH}^A	Konzentration an assoziiertem Alkohol,
c_{OH}^E	Alkoholkonzentration in der Kapillare nach Ende der Diffusion,
c_{OH}^{frei}	Konzentration an unassoziiertem Alkohol im Gleichgewicht,
c_T	Konzentration bei der Temperatur T,
$c_{298,15}$	Konzentration bei der Temperatur $T = 298,15$ K
D	Diffusionskoeffizient in $[cm^2/s]$,
d	Schichtdicke in $[mm]$,
Δc	Konzentrationsdifferenz, $\Delta c = c_{OH}^0 - c_{OH}^E$,
$-\Delta H$	molare Assoziationsenthalpie in $[kJ/mol]$,
ΔE	Wechselwirkungsenergie,
ΔE_{del}	Delokalisationsanteil des Energiegewinns,
ΔE_{el}	Elektrostatische Wechselwirkungsenergie,
Δl	Länge von Diffusionsweg und Diffusionskapillare,
$\Delta \nu$	Wellenzahlverschiebung in $[cm^{-1}]$,
$-\Delta S$	molare Assoziationsentropie in $[J/mol \cdot K]$,
ΔT	Temperaturdifferenz in $[K]$,
Δt	Dauer der Diffusion in $[s]$,
$\frac{\Delta \nu}{\Delta T}$	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsänderung,
$(\overline{\Delta x^2})$	Quadrat der mittleren Ortsverschiebung

dc	Δc ,
dn	Änderung der Stoffmenge während der Diffusion,
dt	entspricht Δt ,
$\frac{dv}{dy}$	Geschwindigkeitsgefälle der Gleitgeschwindigkeit,
dx	Länge des Diffusionsweges,
E	maximale Extinktion,
E_1	zur Konzentration c_1 gehörige maximale Extinktion,
E_2	zur Konzentration c_2 gehörige maximale Extinktion,
E_{OH}^{frei}	maximale Extinktion der OH-Valenzschwingungsbande der unassoziierten Alkoholgruppe,
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient in $[l/mol \cdot mm]$,
F_1	osmotische Kraft bezogen auf 1 Mol,
F_N	NEWTON'sche Reibungskraft,
F_ρ	Korrekturfaktor der Dichte,
F_α	Vergleichsfaktor der Protonenaciditäten zur Basis t-Butanol,
$F_{\Delta\nu}$	Vergleichsfaktor der Wellenzahlverschiebungen zur Basis t-Butanol,
$F_{\Delta H}$	Vergleichsfaktor der Wasserstoffbrückenbindungsenthalpien zur Basis t-Butanol,
F_{K_T}	Vergleichsfaktor der Gleichgewichtskonstanten zur Basis t-Butanol,
F_v	Vergleichsfaktor der Diffusionsgeschwindigkeiten zur Basis t-Butanol bzw. t-Butanol- d_1 bei den deuterierten Alkoholen,
η	dynamische Viskosität in $[P]$,
K	Konstante, die durch Füllung des Viskosimeters mit einer Flüssigkeit bekannter Viskosität und Dichte ermittelt wird,
K	Gleichgewichtskonstante in $[l/mol]$,
K_p	Siedepunkt in $[^\circ C]$,
K_T	Gleichgewichtskonstante für die Temperatur T in $[K]$,

k_B	BOLTZMANN Konstante,
l_i	Länge der Diffusionskapillare,
LM	Lösungsmittel,
M	Molare Masse in [g/mol],
M_i	Molare Masse der Komponente i,
N	Teilchenzahl,
n	Stoffmenge in [mol],
n_D^{20}	Brechungsindex gemessen bei 20°C,
ν	Wellenzahl in [cm ⁻¹],
ν	kinematische Viskosität,
ν_1	Anfangswellenzahl zur Berechnung der Schichtdicke,
ν_2	Endwellenzahl zur Berechnung der Schichtdicke,
ν_{OH}^{ass}	Wellenzahl der Valenzschwingung der assoziierten Alkoholgruppe,
ν_{OH}^{frei}	Wellenzahl der Valenzschwingung der freien Alkoholgruppe,
Π	osmotischer Druck,
π	LUDOLF'sche Zahl,
pK _a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurestärke,
R	relative Gaskonstante,
R _n A-H	Protonendonor,
R _n BI	Protonenakzeptor,
R _{xy}	zwischenmolekularer Abstand,
r	Radius der diffundierenden Teilchen,
r _{Assoziat}	Radius des gebildeten Assoziats,
r _{N...H-O}	Abstand zwischen dem Akzeptoratom Stickstoff und dem Sauerstoffatom der Alkoholgruppe,
r _{O...B}	Abstand zwischen Akzeptoratom und Sauerstoffatom des Alkohols,
r _{OH}	Radius eines wandernden Alkoholmoleküls,
ρ	Dichte in [g/cm ³],
ρ^{20}	Dichte bei 20°C in [g/cm ³],
$\rho_{298,15}$	Dichte des Lösungsmittels bei 298,15 K,

ρ_L	Dichte der Lösung,
ρ_T	Dichte bei der Temperatur T in [K],
S	Diffusionsfluß, dc/dt
T	absolute Temperatur in [K],
t_i	Diffusionszeit in [s],
V	Volumen in [cm ³]
V_{ROH}	Volumen eines Alkohols in Tetrachlorkohlenstoff,
v	Diffusionsgeschwindigkeit in [mol/l*s],
V_{OD}/V_{OH}	Vergleichsfaktor der Diffusionsgeschwindigkeiten ein und desselben Alkohols zur Basis seiner undeutierten Form,
V_{ROD}	Wanderungsgeschwindigkeit eines deutierten Alkohols,
V_{ROH}	Wanderungsgeschwindigkeit eines Alkohols,
V_{t-Bu}	Wanderungsgeschwindigkeit des t-Butanols,
V_{t-BuOD}	Wanderungsgeschwindigkeit des deutierten t-Butanols,
V_T/V_{CCl4}	Vergleichsfaktor der Diffusionsgeschwindigkeiten ein und desselben Alkohols zur Basis seiner Wanderungsgeschwindigkeit in CCl ₄ ,
w_i	Massenbruch der Komponente i in der Lösung,
x, y, z	Koordinatenachsen,
z_n	Anzahl der Interferenzmaxima,

1. Einleitung

Unter dem Begriff Wasserstoffbrückenbindung versteht man eine molekulare Wechselwirkung zwischen einem Protonendonator und einem über freie Elektronenpaare bzw. π -Elektronen verfügenden Protonenakzeptor. In der Biochemie (Sekundärstruktur von Proteinen; β -Faltblatt oder α -Helix) [1], der Pharmazie, der Kristallographie [2] und der Chemie spielt diese Art der Bindung eine besondere Rolle, für die hier einige Beispiele angeführt werden. So ist sie die Ursache für die α -helikale Struktur der DNS [3] und die anomale Ausdehnung von Wasser beim Gefrieren [4]. Ihr Auftreten ist auch maßgeblich verantwortlich für die Aktivität von Enzymen. In der Pharmazie ist sie bei Transportprozessen und für die Wirkungsmechanismen von Medikamenten von beachtlicher Bedeutung. Um solche schwer faßbare Mechanismen aufzuklären, verwendet man Modellsysteme, die eine einfache, auf das Wesentliche reduzierte Beschreibung der Wechselwirkungen ermöglichen. So setzt man an Stelle der kompliziert gebauten Stickstoffbasen einfacher gebaute Pyridinbasen und statt der diffizilen Hydroxyverbindungen einfache aliphatische und aromatische Alkohole ein.

Wasserstoffbrücken zwischen Alkoholen und Aminen [5-12] wurden schon vielfältig und unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht, ebenfalls die Deuteriumbrücken [9, 11, 13-16].

Auch die weitaus schwächeren Wasserstoffbrücken von Protonendonoren mit freien Elektronenpaaren wie etwa von Halogenalkanen [17, 18] bzw. mit delokalisierten π -Systemen von Olefinen und Aromaten [19-27] wurden beobachtet.

In dieser Arbeit soll der noch wenig bekannte Einfluß von Wasserstoffbrücken auf das Diffusionsverhalten von Alkohol-Amin-Assoziaten untersucht werden. Mit der Thematik beschäftigten sich schon SCHUPPE [29] und KAPS [30]. In ihren Arbeiten wurde das Diffusionsverhalten von Benzylalkohol-Amin-Komplexen in Toluol bzw. in Tetrachlorkohlenstoff untersucht. SCHUPPE bemerkte nach Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten des unassozierten Benzylalkohols (und der Amine) in Toluol mit denen der Assoziatkomplexe, daß wider Erwarten das gebildete Assoziat schneller diffundiert als der freie Alkohol. KAPS hingegen kam nach Tausch des Lösungsmittels Toluol gegen Tetrachlorkohlenstoff und unter Verwendung eines anderen Kapillarentyps zu einem entgegengesetzten Ergebnis, daß nämlich die Assoziate etwas langsamer diffundieren. Eine umfassende Erklärung dieses Phänomens konnten beide nicht geben. Deshalb soll in dieser Arbeit durch Vergleich des Diffusionsverhaltens verschiedener aliphatischer und aromatischer sowie einiger deuterierter Alkohole

mit dem ihrer Assoziat zu einem tertiären aromatischen Amin in verschiedenen Lösungsmitteln der diesem Phänomen zugrundeliegende spezielle Transportmechanismus geklärt werden.

2. Grundlagen

2.1. Allgemeine Grundlagen

2.1.1. Die Wasserstoffbrückenbindung

Der Begriff Wasserstoffbrücke wurde im Jahr 1920 erstmals von LATIMER und RODEBUSH geprägt [31]. Zur selben Zeit befaßte sich HUGGINS, unabhängig von ihnen, mit der gleichen Problematik [32]. Ihre Definition dieses Strukturprinzips war aber noch sehr ungenau. Sie beschrieben eine Wasserstoffbrücke als die gleichzeitige Bindung eines Wasserstoffatoms an zwei andere Atome.

Im Jahre 1960 verbesserten PIMENTEL und MCCLELLAN diese Definition [33]. Sie beschrieben die Wasserstoffbrückenbindung als eine Wechselwirkung mit anziehendem und ausrichtendem Charakter.

Energetisch liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der VAN DER WAALS Wechselwirkungskraft (≤ 20 kJ/mol) [34] und einer kovalenten Bindung (200-400 kJ/mol) [35]. Sie beträgt beispielsweise für die stärkste bekannte Wasserstoffbrücke ($F^{\cdot-} \cdots HF$) 150 kJ/mol [36]. Für eine schwache Wasserstoffbrücke wie die Selbstassoziation von Dimethylamin in Hexan [37] liegt ihre Energie bei ~ 6 kJ/mol. Zwischen den gebildeten Assoziaten und den freien Molekülen besteht ein dynamisches Gleichgewicht dessen Lage von Temperatur, Druck und der Umgebung (Lösungsmittel) abhängig ist. Beispielsweise wird die Gleichgewichtskonstante für ein Assoziat zwischen einem Alkohol und einem Amin durch Gleichung (1) beschrieben.

$$K = \frac{c_A}{c_{OH}^{frei} \cdot c_N^{frei}} \quad (1)$$

Die Stärke der resultierenden Wasserstoffbrückenbindung hängt von der Protonenacidität des Donors und der Protonenakzeptorfähigkeit des Bindungspartners ab. Zum Entstehen einer Wasserstoffbrückenbindung sind Protonendonoren, wie zum Beispiel primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder aromatische Alkohole, Thiole, Selenole, primäre und sekundäre aliphatische oder aromatische Amine, Aminosäuren nötig (R_nA-H). Die Akzeptorverbindungen (R_nBI) müssen über Atome mit freien Elektronenpaaren, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen [9] oder Halogene [36] verfügen. Als Vertreter dieser Gruppe seien einmal nur aliphatische und aromatische Fluor-, Alkoxy-, Carboxy-, Amino-, Amido-, Nitro-, Azo-, Isocyano- und Sulfoxy-Gruppen enthaltende Verbindungen genannt [17, 18, 38-40]. Aber auch

über π -Elektronen verfügende Verbindungen (Aromaten, Olefine) [19-27] oder Cycloalkane [28] sind als Protonenakzeptoren geeignet.

Wasserstoffbrücken treten in allen Aggregatzuständen auf. Man unterteilt sie in zwei Kategorien. Die intramolekularen [26, 41-45], die sich zwischen zwei Gruppen innerhalb ein und desselben Moleküls wie etwa in Salicylaldehyd, Malondialdehyd, Maleinsäure oder o-Hydroxyphenol ausbilden, stellen die erste Gruppe dar. Bei der zweiten handelt es sich um die intermolekularen Wasserstoffbrücken [42, 43, 46-49], die zwischen zwei Molekülen auftreten. Eine Besonderheit dieser Wasserstoffbrücken ist die Fähigkeit zur Bildung von Assoziaten unterschiedlicher Größe, wie z.B. Dimere [50], Trimere, [47, 50], Ketten, Cyclen [48, 50] oder solcher mit vernetzten Strukturen [47].

Bis zum heutigen Stand der Forschungen wurden zum theoretischen Verständnis der Wasserstoffbrückenbindung Elektrostatik [51-53], MO-Theorie [54, 55] und Quantenmechanik [56-58] zur Betrachtung herangezogen. PAULING interpretierte die Wasserstoffbrücke erstmals als elektrostatischen Effekt [59]. Danach ist ein Wasserstoffatom nur zur Ausbildung einer kovalenten Bindung fähig. Die Wasserstoffbrückenbindung ist deshalb auf das Auftreten von ionischen Wechselwirkungen zwischen dem partiell positiv geladenen Wasserstoffatom und einem freien Elektronenpaar zurückzuführen. Die elektrostatische Theorie konnte jedoch nicht alle im Zusammenhang mit diesem Phänomen stehenden Erscheinungen zufriedenstellend klären. So blieb beispielsweise die in NMR-Spektren auftretende chemische Tieffeldverschiebung der Protonensignale wasserstoffverbrückter Molekülgruppen ungeklärt.

Die Vermutung, Proton und Akzeptorgruppe nähern sich nur bis auf die Summe ihrer VAN DER WAALS Radien, traf offensichtlich nicht zu. Vielmehr wurden röntgenographisch geringere Abstände beobachtet [60]. Diese noch offenen Fragen erforderten die Einführung komplexerer Betrachtungen.

Durch die Anwendung von LCAO-MO und SCF-Methoden wurde eine quantenmechanische Deutung möglich [49, 56]. Diese gestattet heute ein Verständnis von Strukturen, die durch Wasserstoffbrückenbindung verursacht werden. Hierbei werden nicht nur die elektrostatischen Kräfte zwischen dem Wasserstoffatom und der Akzeptorgruppe berücksichtigt, sondern auch die Elektronendelokalisation. Bild 1 verdeutlicht das an Hand einer Potentialkurve [60].

Zu einer genauen Bestimmung der Wechselwirkungsenergie ist die Berücksichtigung aller in den assoziierten Molekülen auftretenden Dipolwechselwirkungen und freien Elektronenpaare erforderlich. Durch die Anwendung der Störungstheorie wurde die Betrachtung auf alle drei, unmittelbar an der Wasserstoffbrücke beteiligten Atome ausgedehnt.

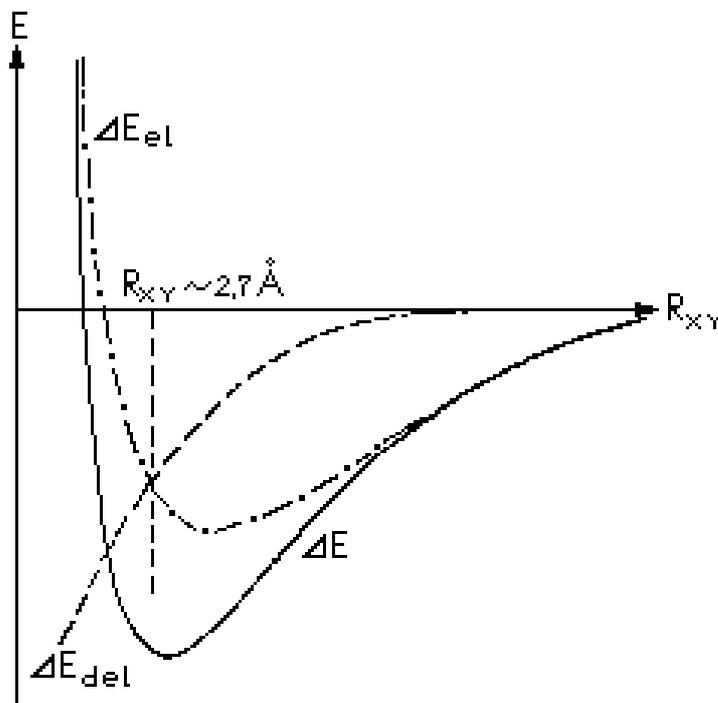


Bild 1: Potentialkurve [60]

Das Auftreten dieser assoziativen Wechselwirkung zwischen ungeladenen Molekülen führt zur Beeinflussung der stofflichen Eigenschaften (n_D^{20}, ρ) in allen Aggregatzuständen. So wird durch das Auftreten einer Wasserstoffbrückenbindung Siede- und Schmelzpunkt eines Systems beeinflusst. Weiterhin konnte ein Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften so verbrückter Systeme beobachtet [61] werden. Das Auftreten von Wasserstoffbrücken kann auch zu Veränderungen in der Kristallstruktur [62] führen. Die Existenz einer Wasserstoffbrücke kann durch die Änderung physikalischer Effekte, refraktometrisch (n_D^{20}) [46, 63], spektroskopisch (NMR, Raman, IR) [8, 25, 40, 64, 65], kristallographisch (RKSA) [62], elektrochemisch [66, 67], thermisch (Schmelzdiagramme) [38, 68] oder dielektrisch [69] nachgewiesen werden.

2.1.2. Die Diffusion

Bei Mehrkomponentensystemen mit einem Konzentrationsgradienten kommt es zu einem Stofftransport mit dem Ziel eines Konzentrationsausgleichs zwischen den Bereichen unterschiedlicher Konzentration [70]. Diesen Vorgang bezeichnet man als Diffusion. Sie wird durch die osmotische Kraft [71], die auf die Teilchen im Sinne einer Erniedrigung ihres osmotischen Druckes einwirkt, verursacht. Die Moleküle sind deshalb bestrebt, sich über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig zu verteilen.

Eine besondere Form der Diffusion ist die Selbstdiffusion, unter ihr versteht man die Bewegung von Molekülen in einem System ohne Konzentrationsgradienten auf Grund ihrer thermischen Energie, die pro Freiheitsgrad der Translation $\frac{1}{2} kT$ beträgt. WANG [72-77] untersuchte diese, als eine Folge der BROWN'schen Molekularbewegung auftretende Form der Diffusion vielfach.

In Feststoffen laufen Diffusionsprozesse wesentlich langsamer ab als in Flüssigkeiten und in ihnen wiederum langsamer als in der Gasphase [78].

Die Diffusionsgeschwindigkeit (v) läßt sich über die Änderung der Stoffmenge (dn) in einem bestimmten Zeitraum (dt) innerhalb eines gegebenen Querschnittes (A) definieren (2).

$$\frac{dn}{dt} = -AD \cdot \text{grad}c = -AD \cdot \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \right] \quad (2)$$

In diese Gleichung fließt auch der Diffusionskoeffizient (D) als stoffspezifische Größe ein.

Bei der Annahme, daß die Wanderung nur entlang der x -Achse erfolgt, d. h. eindimensional ist, läßt sich aus Gleichung (2) vereinfachend für den Diffusionsfluß (S) sagen (3):

$$S = \frac{\partial c}{\partial t} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Die Beziehung [2] ist seit 1855 als das 1. FICK'sche Gesetz bekannt.

Für den osmotischen Druck (Π) gilt nach Anwendung des Säulen-Modells:

$$\Pi = RTc \quad (4)$$

Der Gradient des Druckgefälles $\left(\frac{d\Pi}{dx}\right)$ wird durch die Gleichung (5) beschrieben.

$$\frac{d\Pi}{dx} = RT \frac{d \ln c}{dx} \quad (5)$$

Die durch diesen Druck auf genau 1 Mol der wandernden Teilchen wirkende osmotische Kraft (F_1) ergibt sich aus Gleichung (6).

$$F_1 = -k_B T \cdot \frac{d \ln c}{dx} \quad (6)$$

Die osmotische Kraft wirkt stets in Richtung des Konzentrationsgefälles, die Geschwindigkeit der Diffusion hängt wesentlich von ihrer Stärke ab. Weitere die Diffusion beeinflussende Faktoren sind die Viskosität (η) des Mediums und der Radius der wandernden Teilchen. Der Einfluß dieser Größen wird durch das STOKES'sche Gesetz (7) wiedergegeben. Als Voraussetzung für die exakte Gültigkeit muß eine idealisierte Kugelform der Teilchen gegeben sein und der Radius (r) dieser Teilchen sollte erheblich größer sein als der der Lösungsmittelmoleküle.

$$v = \frac{F_1}{6\pi\eta r} \quad (7)$$

Setzt man nun die Gleichung für die Berechnung der osmotischen Kraft (6) in Gleichung (7) ein, so folgt daraus für die Wanderungsgeschwindigkeit (v):

$$v = -\frac{k_B T}{6\pi\eta r} \cdot \frac{d \ln c}{dx} \quad (8)$$

Die Kombination der Gleichungen (3) und (8) ergibt nach Zusammenfassen aller konstanten Werte und stoffspezifischen Größen die EINSTEIN-STOKES Beziehung (9).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (9)$$

Durch sie wird der Diffusionskoeffizient (D) als eine stoffspezifische und temperaturabhängige Größe definiert. D wird bei Kenntnis der Temperatur, der Viskosität des Mediums und des Teilchenradius berechenbar. In dieser Arbeit soll aber keine Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgen, vielmehr genügen vergleichende Messungen der Diffusionsgeschwindigkeiten.

2.1.2.1. Die Methoden zur experimentellen Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit

Nach eingehender Überprüfung der Möglichkeiten [79] zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit fiel die Wahl auf die schon mit zufriedenstellenden Ergebnissen [29, 30, 72-76] erprobte Kapillarzellenmethode [77]. Sie erschien besonders geeignet, da sie quantitative Aussagen über den Diffusionsprozeß bei geringem Material-, Zeit- und Kostenaufwand gestattet. Diese Methode erwies sich wegen der geringen Länge und des kleinen Volumens der verwendeten Kapillare im Vergleich zu anderen als relativ unempfindlich gegenüber mechanischen Störungen. Bei der Kapillarzellenmethode handelt es sich um eine Absolutmethode. Das ermöglicht eine Auflösung der Differentialgleichung (10) bei Einhaltung gegebener Randbedingungen.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (10)$$

Unter der Voraussetzung, die Diffusion verlaufe nur eindimensional, läßt sich das 2. FICK'sche Gesetz für eine Kapillare nach WANG [72-76] folgendermaßen lösen:

$$\frac{Dt_i}{(l_i - \Delta l)^2} = \frac{4}{\pi} \cdot \ln \left[\left(\frac{8}{\pi^2} \right) \cdot \frac{c_0}{A_i / (l_i - \Delta l) a} \right] \quad (11)$$

Durch Gleichung (12) für die Konzentration des wandernden Stoffes $(c_{AV})_i$ in der Kapillare nach der Zeit t_i und die Festlegung $\Delta l = 0$ folgt als vereinfachte Form die Gleichung (13).

$$(c_{AV})_i = A_i / l_i a \quad (12)$$

$$\frac{Dt_i}{l_i^2} = \frac{4}{\pi} \cdot \ln \left[\left(\frac{8}{\pi^2} \right) \cdot \frac{c_0}{(c_{AV})_i} \right] \quad (13)$$

Die verwendete Kapillare (Bild 2) hatte eine Länge von 50 mm. Ihr Innendurchmesser betrug 2 mm, der äußere Durchmesser 4 mm. Das Volumen wurde mit $0,44 \text{ cm}^3 \pm 0,01 \text{ cm}^3$ durch Füllen mit Quecksilber und anschließendes Auswägen bestimmt. Der Kapillarmund wurde so verengt, daß die Öffnung nur noch einen Durchmesser von 1,5 mm hatte, um unerwünschte Auslaufeffekte zu vermeiden. Das obere Ende der Kapillare wurde mit einem Schliffkern (14,5) verschlossen, mit dessen Hilfe sie im Diffusionsgefäß befestigt werden kann.

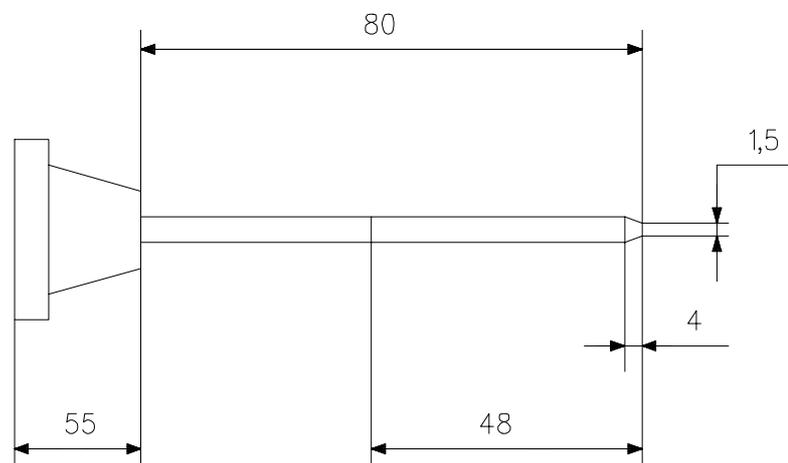


Bild 2: Die schematische Darstellung der für die Diffusionsexperimente verwendeten Kapillare

Die Diffusionsversuche erfolgten in einer für diese Messungen entwickelten Versuchsanordnung (Bild 3).

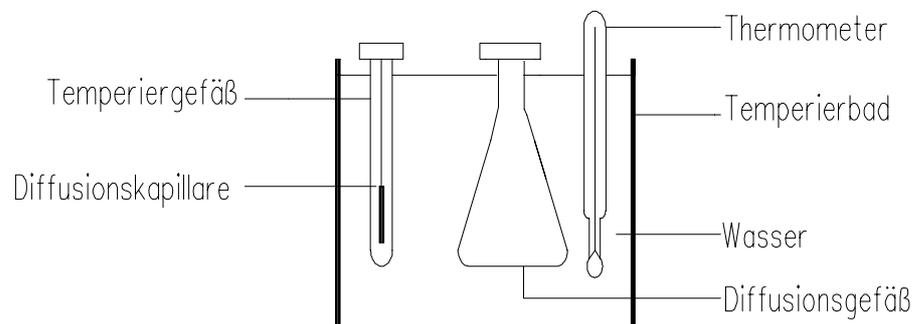


Bild 3: Die schematische Darstellung der verwendeten Diffusionsapparatur

2.1.3. Die Viskosität

Zwischen benachbarten, verschieden schnell bewegten Flüssigkeitsschichten wirkt stets eine die Geschwindigkeit ausgleichende Kraft, die innere Reibung. Sie wird bedingt durch eine als Viskosität oder Zähigkeit bezeichnete Stoffeigenschaft. In einer sich bewegenden Flüssigkeit entsteht senkrecht zu ihrer Strömungsrichtung ein Geschwindigkeitsgefälle. So bleibt in dieser durch Wände begrenzten Flüssigkeit die der Wand nächste Schicht an ihr haften. Diese Flüssigkeitsschicht ruht relativ zur Wand, obwohl die angrenzenden Schichten sich in Bewegung befinden. Mathematisch wird die innere Reibung (F_N) durch das NEWTON'sche Reibungsgesetz (14) beschrieben.

$$F_N = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dy} \quad (14)$$

Die Viskosität ist eine stoffspezifische und temperaturabhängige Größe. Es gibt viele Methoden sie experimentell zu bestimmen. Als Beispiele seien hier nur die Kugelfall-Methode, das Torsionsviskosimeter oder die Methoden nach UBBELOHDE und OSTWALD genannt.

Wir unterscheiden bei der Viskosität zwei Arten, die dynamische (η) und die kinematische (ν) Viskosität (15). Mit einem Viskosimeter nach OSTWALD [80] läßt sich beispielsweise die kinematische Viskosität (ν) aus gemessener Durchflußzeit (t) und der Gerätekonstante (K) nach Gleichung (15) berechnen. Aus ihr kann man wiederum durch Kenntnis der Lösungsdichte (ρ) auch die dynamische Viskosität (η) berechnen.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = K t \quad (15)$$

Die dynamische Viskosität spielt bei der Betrachtung von Diffusionsprozessen eine entscheidende Rolle.

2.2. Die allgemeinen Methoden der Auswertung

2.2.1. Die Methoden zur Bearbeitung der registrierten Spektren

2.2.1.1. Das Glätten der Spektren

Im Smooth Modus der Meßsoftware OPUS 2.0 der Firma „BRUKER“ wurden alle Spektren nach dem SAVITZKY-GOLAY-Algorithmus [81] mit 17 Smoothing Points geglättet.

2.2.1.2. Die Basislinienkorrektur

Zur Korrektur der Basislinien wurde die „Rubber Band“-Methode verwendet. Der Bereich der CO₂-Banden wurde dabei ausgeschlossen (2400-2275 cm⁻¹ und 680-660 cm⁻¹). Die Korrektur erfolgte mit 64 Basislinienpunkten [82].

2.2.1.3. Die Bandenseparation

Die starke Überlagerung der CH- und der OH-Valenzschwingungsbanden von assoziierten Alkoholen machte eine Bandenseparation im Bereich 3700-3100 cm⁻¹, bei den deuterierten Alkoholen 2700-2350 cm⁻¹ erforderlich. Zur Zerlegung der relevanten Absorptionsbanden wurde das Programm Peakfit 3.0 der Firma „Jandel Scientific“ genutzt. Das Peakfitting ist eine Methode, die es ermöglicht in einem System aus sich überlappenden Banden auf die genaue Lage, Intensität und Form der Teilbanden zu schließen. Die Anzahl der sich überlagernden Banden (Tab.1) wurde aus der Abschätzung der Zahl der möglichen Konformere gefolgert. Außerdem wurde parallel dazu die Symmetrie der Banden, das Auftreten von Schultern und die 2. Ableitung des Bandenprofils in diese Überlegungen einbezogen.

Substanz	Anzahl der Banden (CCl ₄)	Anzahl der Banden (Toluol)
n-Bu	2	2
t-Bu	1	1
By	2	2
Ph	1	1
Mes	1	1
t-BuOD	1	1
ByOD	2	2
PhOD	1	1

Tab.1: Die Anzahl der für die OH- bzw. OD-Valenzschwingungsbanden simulierten Teilbanden

Nach einem Vergleich der 4 zur Verfügung stehenden Standard-Spektralfunktionen (Bild 4-7a) (GAUSS, LORENTZ, VOIGT, PEARSON) wurde deutlich, daß die Verwendung der PEARSON-Funktion [83] die beste Übereinstimmung von berechneter Simulationsfunktion und experimentell ermitteltem Spektrum ergab. Die Anpassungsgenauigkeit betrug mindestens 98 %, die Ergebnisse des Peakfittings waren alle reproduzierbar.

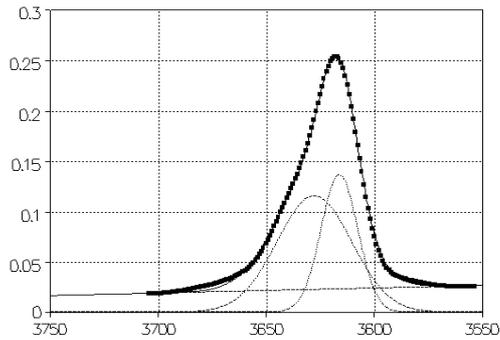


Bild 4: GAUSS-Algorithmus

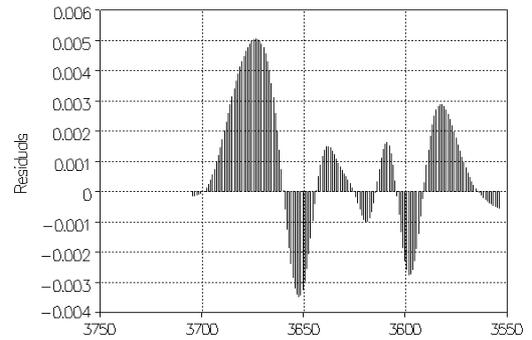


Bild 4a: Übereinstimmung der Anpassung

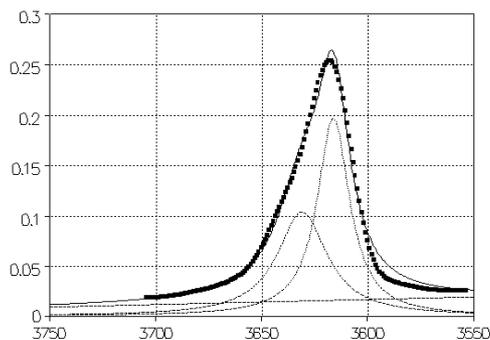


Bild 5: LORENTZ-Algorithmus

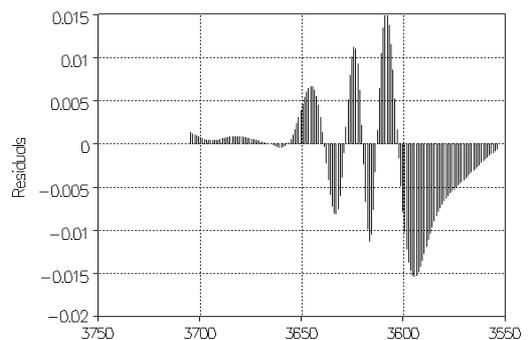


Bild 5a: Übereinstimmung der Anpassung

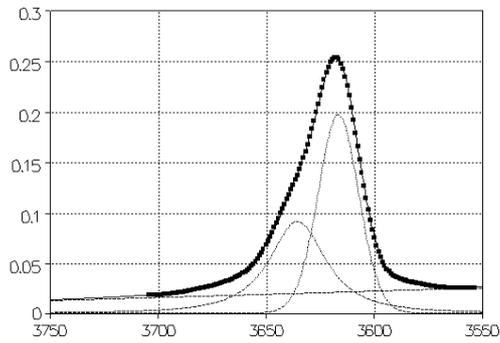


Bild 6: PEARSON-Algorithmus

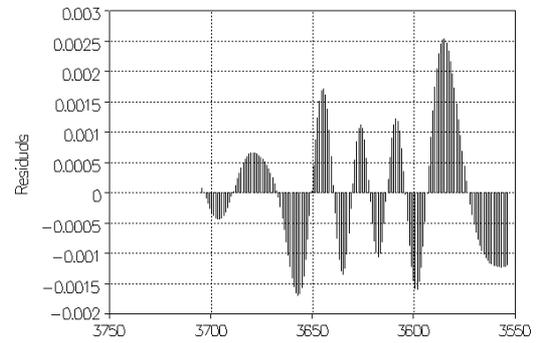


Bild 6a: Übereinstimmung der Anpassung

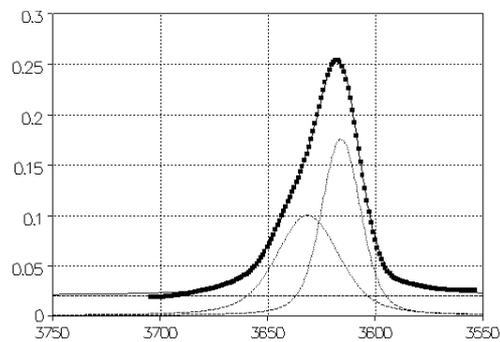


Bild 7: VOIGT-Algorithmus

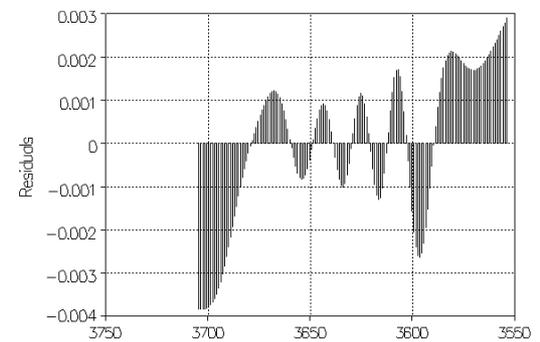


Bild 7a: Übereinstimmung der Anpassung

Die PEARSON Funktion (16) wurde zur Auswertung aller Spektren herangezogen. Die Separation erfolgte im Bereich $3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, bzw. $2750\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ für die deuterierten Alkohole.

$$y = \frac{a_0}{\left[1 + 4 \cdot \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \cdot \left(2^{\frac{1}{a_3}} - 1 \right) \right]^{a_3}} \quad (16)$$

Beim PEARSON-Algorithmus handelt es sich um eine rein empirisch gewonnene Funktion. Ihre Verlaufsform liegt zwischen der GAUSS'schen und der LORENTZ'schen Bandenform [83].

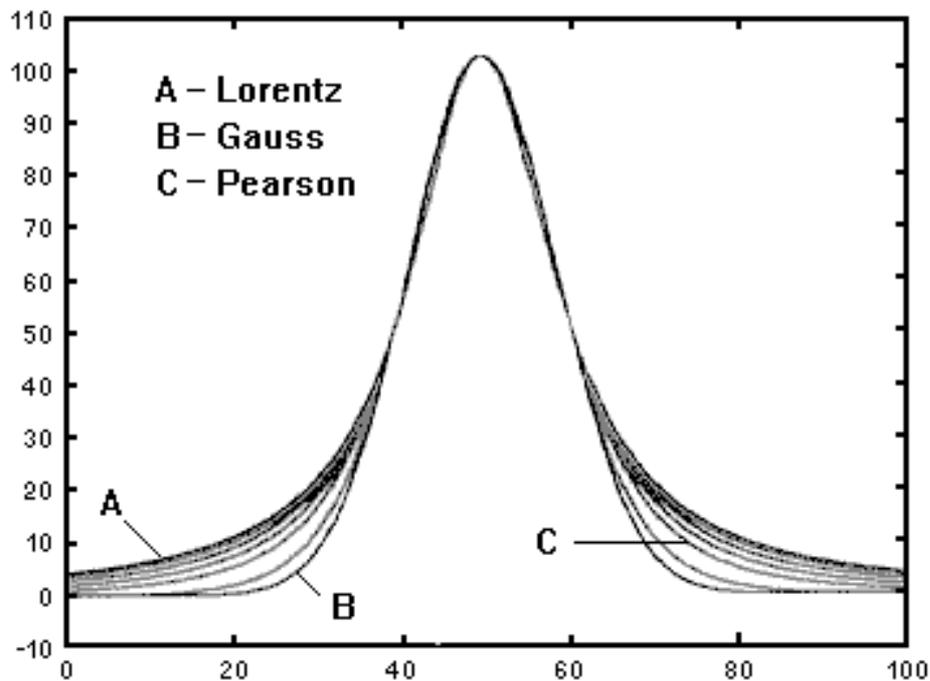


Bild 8: Die grafische Darstellung der Anpassungsfunktionen nach LORENTZ, GAUSS und PEARSON, [83]

Die Kurvenanpassung erfolgte nach dem LEVENBERG-MARQUARD-Algorithmus, der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

2.2.2. Die Berechnung der Ausgangskonzentrationen

Die Konzentration der Komponente (i) in der Lösung wurde in Molarität (c_i) angegeben und berechnete sich, unter der Annahme die Volumina seien additiv und die Temperatur konstant, wie folgt:

$$c_i = \frac{w_i \cdot \rho_L \cdot 1000}{M_i} \quad (17)$$

Die Dichte der Lösung (ρ_L) konnte in unserem Fall wegen der geringen Konzentration an Alkohol gleich der des Lösungsmittels gesetzt werden, wurde aber noch zusätzlich zum Zweck des Vergleichs mit Hilfe eines Pyknometers genau bestimmt (Tab.47 auf Seite 57). Die Konzentration an Alkohol (c_{OH}^0) wurde so gewählt, daß IR-spektroskopisch keine Eigenassoziation erkennbar war.

2.2.2.1. Die Berechnung der Aminkonzentrationen

Beim Einsatz primärer Alkohole und tertiärer Amine sollten nur 1:1-Assoziat auftreten.



Die Konzentration der Amine wurde so gewählt, daß etwa die Hälfte der Alkoholmoleküle assoziativ gebunden vorlag.

$$c_N^0 = \frac{1}{K} + \frac{1}{2} c_{OH}^0 \quad (19)$$

Die dafür notwendige Aminkonzentration (c_N^0) wurde unter Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten (K) nach Gleichung (19) berechnet, die sich aus Gleichung (20) ergibt:

$$K = \frac{\left(c_{OH}^0 \cdot \frac{1}{2} \right)}{\left(c_{OH}^0 \cdot \frac{1}{2} \right) \cdot \left(c_N^0 - \frac{1}{2} \cdot c_{OH}^0 \right)} \quad (20)$$

Diese Gleichung erhält man durch Einsetzen der Beziehungen (21-23) in die Gleichung (1).

$$c_A = \frac{1}{2} c_{OH}^0 \quad (21)$$

$$c_{OH}^{frei} = \frac{1}{2} c_{OH}^0 \quad (22)$$

$$c_N^{frei} = c_N^0 - \frac{1}{2} c_{OH}^0 \quad (23)$$

Die zur Berechnung der Amineinwaagekonzentration notwendigen Gleichgewichtskonstanten (K) der Assoziationen lassen sich nach Gleichung (30) berechnen. Hierfür benötigt man zum einen die maximale Extinktion (E_1) der Valenzschwingungsbande der freien OH-Gruppe der

reinen Alkohollösung, in der keine Assoziante vorliegen. Zum anderen wird die maximale Extinktion (E_2) der gleichen Bande von einer an Alkohol gleichkonzentrierten Alkohol-Amin-Lösung, in der aber ein Teil des Alkohols assoziiert vorliegt, gebraucht.

2.2.3. Die Einführung der Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte der Lösungen

Die Konzentration ist eine temperaturabhängige Größe. Die bei 25°C hergestellten Lösungen wurden auch bei anderen Temperaturen untersucht. Das machte eine Berechnung der bei der Untersuchungstemperatur tatsächlich vorherrschenden Konzentration nötig. Zu diesem Zweck wurde ein Korrekturfaktor (F_ρ) eingeführt (24).

$$F_\rho = \frac{\rho_{298,15}}{\rho_T} \quad (24)$$

Durch die Multiplikation der Einwaagekonzentration mit diesem Korrekturfaktor läßt sich nach Gleichung (25) die reale, bei der untersuchten Temperatur herrschende Konzentration (c_T) berechnen. Die dazu nötigen Dichten der Lösungsmittel Toluol und Tetrachlorkohlenstoff wurden der Literatur [84, 85] entnommen.

$$c_T = \frac{c_{298,15} \cdot \rho_T}{\rho_{298,15}} \quad (25)$$

Eine Dichtekorrektur ist, da in einem Temperaturbereich von 70 K gearbeitet wird, für die exakte Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten unerlässlich.

2.2.4. Die Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten

Zur Bestimmung der Konzentration des freien Alkohols in den Lösungen aus Alkohol und Amin wurden für jedes System Kalibrierkurven erstellt. Die dafür notwendigen molaren Extinktionskoeffizienten können aus dem Anstieg der Kalibrierkurve im linearen Teilbereich ermittelt werden. Dazu wurden für jeden untersuchten Alkohol 17 Lösungen unterschiedlicher

Konzentration unter konstanten Bedingungen vermessen. Die Registrierung der Spektren erfolgte bei 30°C unter Verwendung einer NaCl-Küvette mit der Schichtdicke $d = 1 \text{ mm}$ in einem Wellenzahlbereich von $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Die maximalen Extinktionen der OH-Valenzschwingungsbanden der freien Alkoholgruppen (E) zeigen beim Auftragen gegen die dazugehörigen Konzentrationswerte im untersuchten Konzentrationsintervall eine lineare Abhängigkeit. Aus dem Anstieg der resultierenden Kalibrierkurve und der Schichtdicke (d) der verwendeten Küvette läßt sich der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) des untersuchten Alkohols berechnen (26).

$$\epsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad (26)$$

2.2.5. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Zur Berechnung der K Werte wurde die allgemeine Form (1) der Gleichung für das Assoziationsgleichgewicht umgestellt. Durch Einsetzen der Beziehungen (21-23) ergibt sich daraus die Gleichung (27).

$$K = \frac{c_{\text{OH}}^0 - c_{\text{OH}}^{\text{frei}}}{c_{\text{OH}}^{\text{frei}} \cdot [c_{\text{N}}^0 - (c_{\text{OH}}^0 - c_{\text{OH}}^{\text{frei}})]} \quad (27)$$

Diese Form der Gleichung läßt sich für unsere Zwecke durch Verwendung des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes (28) und (29) weiter vereinfachen.

$$E = c \cdot d \cdot \epsilon \quad (28)$$

$$E_2 = \frac{c_2}{c_1} \cdot E_1 \quad (29)$$

Durch Kombination der Gleichungen (27-29) wird ein einfacher Weg (30) zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zugänglich. Mit ihrer Hilfe lassen sich die K Werte aus den

maximalen Extinktionen der OH-Valenzschwingungsbanden und den Einwaagekonzentrationen berechnen.

$$K = \frac{E_1 - E_2}{E_2 \cdot \left(c_N^0 - \frac{E_1 - E_2}{E_1} \cdot c_1 \right)} \quad (30)$$

2.2.6. Die Bestimmung der molaren Assoziationsenthalpien und Assoziationsentropien

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (31) kann nach VAN`T HOFF zur Bestimmung der molaren Assoziationsenthalpie genutzt werden. Aus den für unterschiedliche Temperaturen experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten läßt sich unter Anwendung der linearen Regression $-\Delta H$ nach Formel (32) aus dem Verlauf der Regressionsgeraden ermitteln. Hierfür ist $\ln K$ gegen $1/T$ aufzutragen.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (31)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + C \quad (32)$$

Die dazugehörigen Entropiewerte werden aus der Regressionskonstante (C) berechnet (33).

$$\Delta S = R \cdot C = R \cdot \ln K + \frac{\Delta H}{T} \quad (33)$$

2.2.7. Die Bestimmung der Wellenzahlverschiebung $\Delta \nu$

Die registrierten Spektren wurden im Bereich der Valenzschwingungsbanden der freien und assoziierten OH-Gruppen einem Peakfitting unterzogen. Danach konnten die exakten Wellen-

zahlwerte (v) der maximalen Extinktionen (E) ermittelt werden. Nach Gleichung (34) ergibt sich:

$$\Delta v = v_{OH}^{frei} - v_{OH}^{ass.} \quad (34)$$

Die so erhaltenen Δv Werte (Tab.8-21 auf Seite 32-39) lassen sich nach der BADGER-BAUER-Regel [86] bei ähnlichen Assoziationsverhältnissen linear mit den Assoziationsenthalpien korrelieren. Sterische Einflüsse können zu einer Abweichung von dieser rein empirischen Regel führen.

Da Δv temperaturabhängig ist [5], werden hier nur Werte für eine Temperatur von 30°C angegeben.

2.2.8. Die Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeiten

Um die Berechnung der Geschwindigkeit so weit wie möglich zu vereinfachen wurde anstelle der Gleichung (7) auf die Gleichung (3) für den Diffusionsfluß (S) zurückgegriffen. Nach ihr benötigt man zur Berechnung nur die Diffusionsdauer (Δt), die Anfangs- (c_{OH}^0) und die Endkonzentration (c_{OH}^E) an Alkohol in der Kapillare. Diese Werte sind experimentell leicht zugänglich. Da für alle Versuche sowohl dieselbe Diffusionskapillare als auch dasselbe Diffusionsgefäß verwendet wurden, sind der Diffusionsweg, das Kapillarenvolumen und der Kapillarenquerschnitt für alle Experimente gleich.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (35)$$

$$\Delta c = c_{OH}^0 - c_{OH}^E \quad (36)$$

Die exakten Alkoholgesamtkonzentrationen wurden mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten (ϵ) ermittelt (37), die Schichtdicke (d) betrug 1 mm.

$$c_{\text{OH}}^{\text{frei}} = \frac{E_{\text{OH}}^{\text{frei}}}{\varepsilon \cdot d} \quad (37)$$

Die dazu nötigen Extinktionswerte wurden aus den Spektren der reinen Alkohollösungen entnommen oder durch Berechnung (für die Alkohol-Amin-Lösungen) nach Gleichung (38) ermittelt.

$$E_1 = E_2 + \frac{K \cdot E_2 \cdot c_N^0}{1 + K \cdot c_{\text{OH}}^{\text{frei}}} \quad (38)$$

2.3. Die experimentellen Grundlagen

2.3.1. Die verwendeten Substanzen

Bei den verwendeten Substanzen handelt es sich um spektroskopisch reine und wasserfreie Verbindungen. Die Reinheitskontrolle erfolgte IR-spektroskopisch und refraktometrisch.

2.3.1.1. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Substanzen

Parameter	M [g/mol]	ρ^{20} [g/cm ³]	K _P [°C]	n _D ²⁰	pKa	η [cP]
n-Butanol	74,1	0,810	117,5	1,3993	~ 0,6 ^[91]	2,600
t-Butanol	74,1	0,780	82,6	1,3838	< 0,2 ^[91]	4,243
Benzyl- alkohol	108,1	1,044	205,4	1,5375	3,8 ^[91]	5,649
Phenol	94,1	1,071	182,2	-----	9,95	-----
2,4,6- Mesityl	136,2	-----	221,0	-----	> 9,95	-----
Pyridin	79,1	0,988	115,5	1,5092	5,23	0,898
2,4-Lutidin	93,1	0,928	159,0	1,4990	6,79	0,802
2,4,6- Kollidin	107,2	0,919	171,5	1,4980	7,45	-----
Toluol	92,1	0,867	110,6	1,4962	0,01 ^[92]	0,548
CCl₄	153,8	1,592	76,7	1,4635	0,00	0,894

Tabelle 2: Die physikalischen Daten der verwendeten Substanzen

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Größen wurden aus physikalisch-chemischen Tabellenwerken entnommen oder selbst bestimmt [85, 87-92].

2.3.2. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Substanzen

Vor den Messungen wurden alle Verbindungen einer Trocknung unterzogen. Dabei mußte unter inerten Bedingungen [93] gearbeitet werden. Der Restwassergehalt der Substanzen ließ sich durch CARL-FISCHER-Titration am Gerät AF-7 der Firma „ORION“ mit ≤ 50 ppm bestimmen.

2.3.2.1. Die Alkohole

- Die Alkohole n-Butanol (**n-Bu**) und t-Butanol (**t-Bu**) wurden mit KOH vorgetrocknet. Danach erfolgte eine fraktionelle Destillation. Die so getrockneten und gereinigten Alkohole wurden mit Molsieb A4 unter einer Stickstoffatmosphäre in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt.
- Der Benzylalkohol (**By**) wurde mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorgetrocknet und dann wie die aliphatischen Alkohole aufgearbeitet und aufbewahrt [29]. Er mußte jedoch zusätzlich vor Licht geschützt werden, um die Entstehung von Benzaldehyd zu verhindern.
- Die festen Alkohole Phenol (**Ph**) und 2,4,6-Trimethylphenol (**Mes**) wurden in einem Exsikkator über P_4O_{10} trocken gelagert.

2.3.2.2. Die Amine

- Die tertiären aromatischen Amine Pyridin (**Py**), 2,4-Lutidin (**Lu**) und 2,4,6-Kollidin (**Kol**) wurden mit KOH vorgetrocknet und über eine Vigreux-Kolonne destilliert [8]. Ihre Aufbewahrung erfolgte ebenfalls in Schlenk-Gefäßen über Molsieb A4 und unter einer Stickstoffatmosphäre. Auch sie mußten vor Licht geschützt werden.

2.3.2.3. Die Lösungsmittel

- Der Tetrachlorkohlenstoff (**CCl_4**) wurde insgesamt 18 h über P_4O_{10} unter Rückfluß gekocht und danach über eine Kolonne abdestilliert [94]. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis kein Wasser mehr nachweisbar (IR-Spektrum, n_D^{20}) war. Das getrocknete CCl_4 mußte vor Licht geschützt über Molsieb A4 in einer Stickstoffatmosphäre gelagert und innerhalb der nächsten 24 Stunden verbraucht werden.
- Toluol (**Tol**) wurde mit KOH vorgetrocknet und danach mit eingepreßtem Natrium und einem geringen Anteil Benzophenon im Rückfluß bis zur „Ketyltrockene“ gekocht. Zuletzt wurde das so behandelte Toluol unter inerten Bedingungen in Molsieb enthaltende Schlenk-Gefäße destilliert [29].

2.4. Die Ausgangskonzentrationen

Die für die Experimente zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Alkoholen in aminfreier und aminhaltiger Lösung eingesetzten Ausgangskonzentrationen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Alkohol	LM	c_{OH}^0 (Alkohol)	c_N^0 (Pyridin)	c_N^0 (2,4-Lutidin)	c_N^0 (2,4,6-Kollidin)
n-Bu	Tol	0,04	0,73	0,44	0,38
t-Bu	Tol	0,04	0,91	0,75	0,82
By	Tol	0,04	0,37	0,24	0,19
Ph	Tol	0,04	0,05	0,04	0,03
Mes	Tol	0,04	0,33	0,28	0,21
t-BuOD	Tol	0,04	0,69	0,61	-----
ByOD	Tol	0,04	0,36	0,22	-----
PhOD	Tol	0,04	0,09	0,10	-----
n-Bu	CCl ₄	0,04	0,70	0,44	0,35
t-Bu	CCl ₄	0,04	0,81	0,57	0,68
By	CCl ₄	0,04	0,23	0,13	0,14
Ph	CCl ₄	0,04	0,04	0,03	0,03
Mes	CCl ₄	0,04	0,22	0,16	0,12
t-BuOD	CCl ₄	0,04	0,28	0,18	-----
ByOD	CCl ₄	0,04	0,19	0,10	-----
PhOD	CCl ₄	0,02	0,13	0,10	-----

Tab.3: Die Einwaagekonzentrationen der Alkohole und der Amine in [mol/l]

Der Amingehalt wurde so gewählt, daß stets die Hälfte des eingesetzten Alkohols in assoziierter Form vorlag.

2.5. Die Meßexperimente

2.5.1. Die spektroskopischen Messungen

2.5.1.1. Die Registrierbedingungen

Alle Messungen wurden an einem Fourier-Transform IR-Spektrometer des Typs IFS 25 der Firma „BRUKER“ durchgeführt. Die Messungen (MIR) umfaßten einen spektralen Bereich von 400-4000 cm^{-1} . Die dabei verwendeten Geräteparameter sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Parameter	Einstellungen
Algorithmus	MIRSAM
Wellenzahlbereich	4000-400 cm^{-1}
Modus	Absorption
Auflösung	2,0 cm^{-1}
Scanzahl	32
Apodisationsfunktion	Four Point
Phasenkorrektur-Modus	Mertz
Zero Filling Faktor	2
Phasenauflösung	128,0

Tab.4: Die Parameter des verwendeten Spektrometers

2.5.1.2. Die Lösungsspektren

Da es sich beim IFS 25 um ein Einstrahlspektrometer handelt, mußte vor der Aufnahme eines Spektrums zuerst ein Hintergrundspektrum (Background) aufgenommen werden. Aus demselben Grund war es äußerst wichtig auch während der Messungen auf konstante Bedingungen im Geräteinneren zu achten. Das geschah durch eine 5-minütige Wartezeit vor jeder Messung, die zugleich der Temperierung der Meßküvette diente. Für die Vermessung der Alkohollösungen wurde jeweils das reine Lösungsmittel als Background verwendet. Bei der Untersuchung der aminhaltigen Alkohollösungen wurde eine äquimolare alkoholfreie Lösung des Amins im gleichen Lösungsmittel als Background verwendet.

Alle Diffusionslösungen wurden in einer NaCl-Küvette der Schichtdicke $d = 1$ mm vermessen.

2.5.1.3. Die Temperierung der Meßküvetten

Für die Vermessung der Lösungen mußte Temperaturkonstanz gewährleistet sein.

Zu diesem Zweck wurde eine temperierbare Küvettenhalterung verwendet. Sie konnte mit Hilfe eines Thermostats der Firma „julabo“ auf 30°C temperiert werden. Die Temperaturkonstanz wurde während der Messungen mit einem Pt-Meßfühler der Firma „Omega“ direkt an der Küvette überwacht. Die Messungen erfolgten erst nach einer 5-minütigen Konstanz der Temperaturanzeige am Meßgerät.

2.5.2. Die Aufnahme der Kalibrierkurven

Zur Ermittlung der molaren Extinktionskoeffizienten wurden für jeden Alkohol 17 Lösungen unterschiedlicher Konzentration vermessen. Aus den registrierten Spektren konnte nach der Bandenseparation die maximale Extinktion der OH-Valenzschwingungsbande der freien Alkoholgruppe ermittelt werden. Die so erhaltenen Extinktionswerte wurden gegen die eingewogenen Konzentrationen an Alkohol aufgetragen. Aus dem Anstieg der resultierenden Kurve ergibt sich nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz (26) der molare Extinktionskoeffizient.

Zur Vereinfachung erfolgten die Messungen in einer NaCl-Küvette der Schichtdicke $d = 1$ mm. Diese Schichtdicke wurde nach BRÜGEL mit Hilfe der Gleichung (39) aus dem Interferenzmuster [95] der leeren Küvette berechnet.

$$d = \frac{1}{z_n} \cdot \frac{v_1 - v_2}{v_1 \cdot v_2} \quad (39)$$

Hierbei sind v_1 und v_2 die obere und die untere Grenze des ausgewählten Wellenzahlbereichs und z_n ist die Zahl der innerhalb dieses Bereichs auftretenden Interferenzmaxima.

2.5.3. Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Assoziation

Für die Messungen zur Bestimmung von thermodynamischen Größen (K , $-\Delta H$, $-\Delta S$) wurde eine temperierbare KBr-Küvette der Schichtdicke $d = 0,5$ mm bzw. eine CaF_2 -Küvette der gleichen Schichtdicke (für die deuterierten Alkohole) genutzt. Die Untersuchungstemperaturen lagen zwischen -20 und 50°C und wurden in Schritten von 5 K geändert. Zur Temperierung diente ein „Eurotherm“ Temperaturcontroller. Die Messungen erfolgten erst nach einer Temperaturkonstanz von 10 Minuten. Ein Meßfühler der Firma „Omega“ mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,1$ K diente zur Temperaturbestimmung.

2.5.4. Die Diffusionsexperimente

2.5.4.1. Die Durchführung der Diffusionsmessungen

In das Diffusionsgefäß wurden bis zur Eichmarke 50 ml der reinen Stammlösung eingefüllt. Als Stammlösung wurde bei der Untersuchung des Diffusionsverhaltens der reinen Alkohole entweder Toluol oder CCl_4 , im Falle der Alkohol-Amin-Assoziate eine gleichkonzentrierte Lösung des entsprechendenamins in Toluol bzw. CCl_4 verwendet. Die Diffusionskapillare wurde mit einer Diffusionslösung bekannter Alkoholkonzentration gefüllt. Diese Diffusionslösung wurde durch einen Zusatz an Alkohol zur Stammlösung hergestellt.

Die mittels einer Spritze (1 cm^3) vorsichtig gefüllte Kapillare befand sich in einem 20 ml Reagenzglas mit Schliff, welches als Temperiergefäß diente. Das Diffusionsgefäß und das Temperiergefäß mit der Kapillare befanden sich in einem Temperierbad des Typs UC-5B der Firma „julabo“ Labortechnik (Bild 3 auf Seite 9). Seine Temperatur ließ sich auf $\pm 0,5$ K genau einstellen. Für eine präzisere Bestimmung der vorherrschenden Temperatur befand sich zusätzlich ein Quecksilberthermometer in der Badflüssigkeit. Damit konnte die Temperatur mit einer Toleranz von $\pm 0,1$ K bestimmt werden. Vor den Messungen mußten die Apparaturen mindestens 30 Minuten temperiert werden. Danach wurde die Kapillare dem Temperiergefäß entnommen, ihre Außenwand getrocknet, und so erschütterungsfrei wie möglich in das Diffusionsgefäß eingeführt. Nach der Standardzeit von 600 s unterbrach man den Diffusionsprozeß durch das Entnehmen der Kapillare aus der Lösung. Dann erfolgte die vollständige Entleerung dieser Kapillare unter Zuhilfenahme einer Spritze, wobei die Diffusionslösung schon innerhalb der Spritze gute durchmischt wurde. Die so entnommene Probe wurde sofort

in die Meßküvette überführt. Dabei war auf Luftausschluß und somit auch auf Wasserfreiheit zu achten.

2.5.4.2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf die Diffusionsgeschwindigkeit mußten Lösungen unterschiedlicher Alkoholkonzentration vermessen werden. Die Molaritäten der einzelnen Lösungen variierten im Bereich von 0,01 bis 0,09 mol/l. Die Temperatur betrug stets 30°C.

2.5.4.3. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Bei den Messungen zur Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Diffusionsgeschwindigkeit wurde das Wanderungsverhalten nicht nur bei 30°C, sondern auch bei 45°C beobachtet.

2.5.4.4. Der Einfluß der Aminkonzentration auf die Diffusion

Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden 11 Lösungen von unterschiedlicher Aminkonzentration hergestellt, die Alkoholkonzentration (2,4,6-Mesitol) betrug immer 0,04 mol/l. Die Konzentration des Amins (Pyridin) wurde zwischen 0 und 0,23 mol/l (in CCl₄) bzw. zwischen 0 und 0,33 mol/l (in Toluol) variiert.

2.5.4.5. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Diffusion

Bei diesen Experimenten wurden Lösungen mit gleicher Alkoholkonzentration (2,4,6-Mesitol), aber unterschiedlicher Lösungsmittelzusammensetzung untersucht. 14 Gemische mit variierendem Mengenverhältnis an Toluol und CCl₄ wurden hergestellt und vermessen. Der Massenbruch an Toluol variierte so zwischen 0 % und 100 %. Die Ausgangskonzentration an Alkohol war immer konstant, nämlich 0,042 mol/l. Die Temperatur betrug stets 30°C.

2.5.4.6. Der Einfluß von Isotopeneffekten auf die Diffusion

Bei der Untersuchung dieses Einflusses wurden die Alkohollösungen so hergestellt, daß die Konzentration an deuteriertem Alkohol $\sim 0,04$ mol/l betrug. Zuerst mußte der Deuterierungsgrad der Substanzen bestimmt werden, um die genaue Einwaagemenge an Alkohol berechnen zu können. Vor jeder Diffusionsmessung wurde der Gehalt an deuteriertem Alkohol neu bestimmt, um eine Verfälschung der berechneten Konzentrationsdifferenz zu vermeiden.

2.5.5. Die Dichtemessungen

Die Kenntnis der Lösungsdichte war zur Berechnung der dynamischen Viskosität erforderlich. Zur Bestimmung der genauen Werte kam ein Pyknometer ($V=5$ ml, 20°C) zum Einsatz. Dieses wurde mit der jeweiligen Lösung gefüllt und im Heizbad 5 Minuten auf 20°C temperiert, danach wurde das Pyknometer ausgewogen. Aus dem bekannten Volumen und der bestimmten Masse läßt sich die Lösungsdichte berechnen.

2.5.6. Die Viskositätsmessungen

Zur Bestimmung der Viskositäten wurde die Durchflußmethode nach OSTWALD [80, 96] verwendet. Das Viskosimeter befand sich in einem Wasserbad. Die im Viskosimeter befindliche Lösung mußte vor jeder Messung auf 30°C temperiert werden. Vor Meßbeginn wurde die Lösung in ein Vorratsgefäß oberhalb der Meßkapillare gepumpt. Danach erfolgte die Bestimmung der Durchlaufzeit dieser Flüssigkeit für einen markierten Abschnitt der Kapillare. Jede Messung wurde sieben Mal wiederholt. Aus der Durchlaufzeit läßt sich mit Hilfe der Kapillarkonstante (K) die kinematische Viskosität ermitteln, aus der man mit Hilfe von Gleichung (15) die dynamische Viskosität berechnen kann.

3. Die Ergebnisse

3.1. Die FTIR-Spektren

3.1.1. Der Bereich der OH- und OD-Valenzschwingungsbanden

Die Wellenzahlen der Valenzschwingungsbanden der freien und der assoziierten Alkoholgruppen sind in Tabelle 5 zusammengestellt und in cm^{-1} angegeben. Diese Werte wurden für alle Substanzen bei 30°C ermittelt. Für die Alkohole mit mehreren konformeren Formen (Benzylalkohol, Benzylalkohol- d_1 , n-Butanol) wurde nur die Wellenzahl der Bande des im jeweiligen Lösungsmittel bevorzugten Konformeren angegeben. Ihre genaue Lage (ν) wurde durch die Bandenseparation ermittelt (Tabelle 1 auf Seite 11).

Alkohol	LM	ν_{OH}^{frei} (frei)	ν_{OH}^{ass} (Pyridin)	ν_{OH}^{ass} (2,4-Lutidin)	ν_{OH}^{ass} (2,4,6-Kollidin)
n-Bu	Tol	3598,8	3355,4	3318,8	3293,8
n-Bu	CCl_4	3635,2	3348,9	3310,0	3295,0
t-Bu	Tol	3584,1	3361,7	3333,5	3337,2
t-Bu	CCl_4	3614,1	3356,4	3320,8	3347,9
By	Tol	3582,0	3298,0	3255,3	3238,9
By	CCl_4	3616,2	3294,0	3255,3	3243,0
Ph	Tol	3554,0	-----	-----	-----
Ph	CCl_4	3609,0	3172,0	3130,0	3111,0
Mes	Tol	3585,0	3200,0	3186,0	3140,0
Mes	CCl_4	3619,4	3218,0	3140,0	3054,9
t-BuOD	Tol	2647,6	2494,9	2471,3	2474,2
t-BuOD	CCl_4	2668,0	2496,0	2476,2	2479,0
ByOD	Tol	2650,7	2450,0	2413,1	2414,0
ByOD	CCl_4	2669,0	2454,7	2424,0	2415,8
PhOD	Tol	2623,0	-----	-----	-----
PhOD	CCl_4	2666,0	-----	-----	-----

Tab.5: Die Lage der Absorptionsmaxima der OH- und OD-Valenzschwingungsbanden

Die genaue Lage der Bandenmaxima der Valenzschwingungen der assoziierten Alkoholgruppen des Phenols in Toluol sowie des deuterierten Phenols in CCl_4 und in Toluol konnten

nicht bestimmt werden. Ursache hierfür ist die Überlagerung der CH- mit den OH-Valenzschwingungsbanden bzw. der CO₂- mit den OD-Schwingungsbanden der in assoziierter Form vorliegenden Alkohole.

3.2. Grundlegende Betrachtungen

Im Folgenden werden die experimentell ermittelten thermodynamischen Assoziationsgrößen (Tab.8-21 auf den Seiten 32-39) der Alkohol-Akzeptor-Assoziante (Amin bzw. Toluol) zusammengefaßt. Die Genauigkeit der ermittelten Gleichgewichtskonstanten war für die Berechnung der exakten Amineinwaagekonzentration für die Diffusionsexperimente von größter Bedeutung. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit der Meßergebnisse wurde stets so viel Amin zugesetzt, daß unabhängig vom verwendeten Alkohol, Amin oder Lösungsmittel bei einer Untersuchungstemperatur von 30°C genau die Hälfte des eingesetzten Alkohols in assoziierter Form vorlag. Das Wanderungsverhalten der Alkohole in den verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, CCl₄) wurde unter Gesichtspunkten wie zum Beispiel Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit untersucht. Die ermittelten Werte sind in den Tabellen 22-46 auf den Seiten 40-56 zusammengestellt. Weiterhin wurden die Dichten und Viskositäten der untersuchten Diffusionslösungen bestimmt (Tab.47, 48 auf den Seiten 57, 58), um eventuelle Einflüsse dieser Werte auf die Diffusionsgeschwindigkeit erkennen zu können. Die Interpretation der gemessenen und berechneten Werte erfolgt in der Diskussion der Ergebnisse (ab Seite 59).

3.3. Die molaren Extinktionskoeffizienten

Alkohol	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	Phenol	2,4,6-Mesitol	t-Butanol-d ₁	Benzylalkohol-d ₁	Phenol-d ₁
LM	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol

ϵ $\left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{mm}} \right]$								
	7,67	7,74	8,72	18,46	11,60	4,81	5,62	14,03

Alkohol	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	Phenol	2,4,6-Mesitol	t-Butanol-d ₁	Benzylalkohol-d ₁	Phenol-d ₁
LM	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄					

ϵ $\left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{mm}} \right]$								
	5,60	7,03	6,13	24,03	15,86	5,02	5,24	15,49

Tab.6, 7: Die molaren Extinktionskoeffizienten der OH und OD-Valenzschwingungsbanden der freien Alkohole in Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, bei 30°C

3.4. Die Gleichgewichtskonstanten und die molaren Assoziationsgrößen

3.4.1. Die Assoziante der Alkohole im Lösungsmittel Toluol

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol·K]	Assoziationskonstante $K_{303,15\text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu_{303,15\text{ K}}$ [cm ⁻¹]
n-Butanol	Pyridin	18,49 ± 3,08	58,17 ± 3,48	1,40	249,7
n-Butanol	2,4-Lutidin	19,99 ± 1,52	58,62 ± 1,49	2,41	290,8
n-Butanol	2,4,6-Kollidin	20,76 ± 0,90	59,99 ± 3,24	2,78	305,0
t-Butanol	Pyridin	13,32 ± 1,71	42,97 ± 6,15	1,12	239,7
t-Butanol	2,4-Lutidin	14,90 ± 0,94	46,48 ± 3,41	1,38	250,6
t-Butanol	2,4,6-Kollidin	14,07 ± 1,69	44,57 ± 6,15	1,25	270,8

Tab.8, 9: Die thermodynamischen Assoziationsparameter der Alkohole n-Butanol und t-Butanol in Toluol

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol·K]	Assoziationskonstante $K_{303,15\text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu_{303,15\text{ K}}$ [cm ⁻¹]
Benzylalkohol	Pyridin	17,50 ± 0,70	49,15 ± 2,52	2,82	292,3
Benzylalkohol	2,4-Lutidin	20,13 ± 1,10	54,82 ± 3,61	3,99	326,7
Benzylalkohol	2,4,6-Kollidin	21,70 ± 1,32	57,07 ± 4,80	5,78	343,1
Phenol	Pyridin	23,21 ± 0,70	46,70 ± 2,50	36,15	-----
Phenol	2,4-Lutidin	25,72 ± 0,51	50,81 ± 1,92	59,53	-----
Phenol	2,4,6-Kollidin	29,40 ± 0,83	59,71 ± 2,80	88,58	-----

Tab.10, 11: Die thermodynamischen Assoziationsparameter der Alkohole Benzylalkohol und Phenol in Toluol

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol·K]	Assoziationskonstante $K_{303,15\text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu_{303,15\text{ K}}$ [cm ⁻¹]
2,4,6-Mesitol	Pyridin	22,62 ± 0,66	64,77 ± 2,46	3,27	384,3
2,4,6-Mesitol	2,4-Lutidin	25,15 ± 0,90	71,67 ± 3,33	3,89	422,7
2,4,6-Mesitol	2,4,6-Kollidin	27,60 ± 1,29	82,23 ± 4,82	5,15	444,3
t-Butanol-d ₁	Pyridin	18,10 ± 1,1	56,40 ± 4,0	1,49	162
t-Butanol-d ₁	2,4-Lutidin	19,90 ± 0,5	61,30 ± 1,6	1,69	172
t-Butanol-d ₁	2,4,6-Kollidin	19,60 ± 2,8	56,30 ± 8,2	2,73	177

Tab.12 13: Die thermodynamischen Assoziationsparameter der Alkohole 2,4,6-Mesitol und t-Butanol-d₁ in Toluol

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol·K]	Assoziationskonstante $K_{303,15\text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu_{303,15\text{ K}}$ [cm ⁻¹]
Benzylalkohol-d ₁	Pyridin	16,30 ± 0,61	44,90 ± 2,08	2,91	200,7
Benzylalkohol-d ₁	2,4-Lutidin	19,80 ± 0,92	51,70 ± 3,08	5,14	226,6
Benzylalkohol-d ₁	2,4,6-Kollidin	19,80 ± 0,32	53,60 ± 1,16	4,09	237,6

Tab.14: Die thermodynamischen Assoziationsparameter des Alkohols Benzylalkohol-d₁ in Toluol

3.4.2. Die Assoziante der Alkohole im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol K]	Assoziationskonstante $K_{303,15 \text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta \nu_{303,15}$ [cm ⁻¹]
n-Butanol	Toluol	7,13 ± 1,46	34,26 ± 4,99	0,27	31,0
n-Butanol	Pyridin	19,35 ± 0,49	60,61 ± 1,66	1,47	285,8
n-Butanol	2,4-Lutidin	20,23 ± 0,78	59,53 ± 2,72	2,38	325,2
n-Butanol	2,4,6-Kollidin	23,25 ± 0,68	67,43 ± 2,41	3,05	340,2
t-Butanol	Toluol	9,13 ± 1,63	45,15 ± 5,74	0,16	29,9
t-Butanol	Pyridin	15,53 ± 2,02	49,22 ± 6,98	1,27	257,7
t-Butanol	2,4-Lutidin	17,21 ± 2,40	51,80 ± 8,40	1,82	293,3
t-Butanol	2,4,6-Kollidin	15,92 ± 3,47	49,03 ± 11,81	1,52	266,2

Tab.15, 16: Die thermodynamischen Assoziationsparameter der Alkohole n-Butanol und t-Butanol in CCl₄

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol·K]	Assoziationskonstante $K_{303,15\text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu_{303,15\text{ K}}$ [cm ⁻¹]
Benzylalkohol	Toluol	3,50 ± 0,48	14,84 ± 1,71	0,67	32,0
Benzylalkohol	Pyridin	19,07 ± 1,99	50,05 ± 6,73	4,69	322,2
Benzylalkohol	2,4-Lutidin	22,95 ± 1,66	57,41 ± 5,79	8,92	360,9
Benzylalkohol	2,4,6-Kollidin	23,07 ± 2,70	58,78 ± 9,06	8,03	373,2
Phenol	Toluol	11,28 ± 0,18	39,83 ± 0,58	0,73	54,0
Phenol	Pyridin	26,20 ± 1,01	53,2 ± 3,42	54,39	437,0
Phenol	2,4-Lutidin	29,82 ± 2,10	59,4 ± 7,01	107,63	479,0
Phenol	2,4,6-Kollidin	31,01 ± 1,83	63,1 ± 6,00	111,03	498,0

Tab.17, 18: Die thermodynamischen Assoziationsparameter der Alkohole Benzylalkohol und Phenol in CCl₄

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol·K]	Assoziationskonstante $K_{303,15\text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu_{303,15\text{ K}}$ [cm ⁻¹]
2,4,6-Mesitol	Toluol	3,12 ± 0,45	19,53 ± 1,58	0,31	35,0
2,4,6-Mesitol	Pyridin	20,26 ± 0,54	53,6 ± 1,88	4,91	384,3
2,4,6-Mesitol	2,4-Lutidin	22,96 ± 1,08	59,59 ± 3,80	6,97	398,3
2,4,6-Mesitol	2,4,6-Kollidin	25,73 ± 0,68	63,13 ± 2,38	10,27	444,3
t-Butanol-d ₁	Toluol	8,93 ± 1,13	37,75 ± 3,74	0,37	20,0
t-Butanol-d ₁	Pyridin	14,51 ± 1,48	36,65 ± 5,15	3,39	172,0
t-Butanol-d ₁	2,4-Lutidin	17,47 ± 2,04	42,12 ± 7,07	6,46	191,8
t-Butanol-d ₁	2,4,6-Kollidin	18,48 ± 1,76	48,89 ± 6,15	4,27	188,8

Tab.19, 20: Die thermodynamischen Assoziationsparameter der Alkohole 2,4,6-Mesitol und t-Butanol-d₁ in CCl₄

Donor	Akzeptor	Enthalpie - ΔH [kJ/mol]	Entropie - ΔS [J/mol·K]	Assoziationskonstante $K_{303,15\text{ K}}$ [l/mol]	Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu_{303,15\text{ K}}$ [cm ⁻¹]
Benzylalkohol-d ₁	Toluol	9,93 ± 0,20	49,95 ± 0,67	0,13	22,6
Benzylalkohol-d ₁	Pyridin	18,36 ± 0,68	45,61 ± 2,29	6,04	214,3
Benzylalkohol-d ₁	2,4-Lutidin	20,38 ± 0,64	46,44 ± 2,14	12,18	243,0
Benzylalkohol-d ₁	2,4,6-Kollidin	21,71 ± 1,06	49,36 ± 3,58	14,54	253,2

Tab.21: Die thermodynamischen Assoziationsparameter des Alkohols Benzylalkohol-d₁ in CCl₄

3.5. Die Diffusionsexperimente

3.5.1. Die Systeme der Alkohole in Toluol

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
n-Butanol		0,04	-----	1,00	1,67	-----
n-Butanol	Pyridin	0,04	0,73	1,46	2,44	0,50
n-Butanol	2,4-Lutidin	0,04	0,43	1,67	2,79	0,50
n-Butanol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,38	1,49	2,49	0,57
t-Butanol		0,04	-----	1,16	1,93	-----
t-Butanol	Pyridin	0,04	0,91	0,71	1,18	0,50
t-Butanol	2,4-Lutidin	0,04	0,75	0,81	1,35	0,50
t-Butanol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,82	1,25	2,08	0,50

Tab.22, 23: Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole n-Butanol und t-Butanol in Toluol

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
Benzylalkohol		0,04	-----	7,25	12,08	-----
Benzylalkohol	Pyridin	0,04	0,37	7,17	11,95	0,50
Benzylalkohol	2,4-Lutidin	0,04	0,27	9,07	15,12	0,50
Benzylalkohol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,19	10,35	17,25	0,50
Phenol		0,04	-----	8,11	13,52	-----
Phenol	Pyridin	0,04	0,05	8,96	14,93	0,51
Phenol	2,4-Lutidin	0,04	0,04	10,60	17,72	0,51
Phenol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,03	10,91	18,18	0,51

Tab.24, 25: Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole Benzylalkohol und Phenol in Toluol

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
2,4,6-Mesitol		0,04	-----	6,99	11,65	-----
2,4,6-Mesitol	Pyridin	0,04	0,33	7,43	12,38	0,50
2,4,6-Mesitol	2,4-Lutidin	0,04	0,28	7,64	12,73	0,50
2,4,6-Mesitol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,21	8,55	14,25	0,50

Tab.26: Diffusionsgeschwindigkeit des Alkohols 2,4,6-Mesitol in Toluol

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
t-Butanol-d ₁		0,04	-----	7,70	12,83	-----
t-Butanol-d ₁	Pyridin	0,04	0,69	9,78	16,30	0,50
t-Butanol-d ₁	2,4-Lutidin	0,04	0,61	9,98	16,64	0,49
Benzylalkohol-d ₁		0,04	-----	17,15	28,58	-----
Benzylalkohol-d ₁	Pyridin	0,04	0,36	8,30	13,83	0,49
Benzylalkohol-d ₁	2,4-Lutidin	0,04	0,21	11,61	19,35	0,50
Phenol-d ₁		0,04	-----	21,73	36,22	-----
Phenol-d ₁	Pyridin	0,04	0,10	23,15	38,58	0,49
Phenol-d ₁	2,4-Lutidin	0,04	0,07	31,32	52,20	0,49

Tab.27, 28, 29: Diffusionsgeschwindigkeit der deuterierten Alkohole t-Butanol, Benzylalkohol und Phenol in Toluol

3.5.2. Die Systeme der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
n-Butanol		0,04	-----	1,24	2,07	-----
n-Butanol	Pyridin	0,04	0,70	1,46	2,43	0,50
n-Butanol	2,4-Lutidin	0,04	0,44	2,15	3,58	0,50
n-Butanol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,35	2,62	4,36	0,50
t-Butanol		0,04	-----	0,78	1,30	-----
t-Butanol	Pyridin	0,04	0,81	0,91	1,52	0,50
t-Butanol	2,4-Lutidin	0,04	0,57	1,40	2,33	0,50
t-Butanol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,68	1,75	2,92	0,50

Tab.30, 31: Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole n-Butanol und t-Butanol in Tetrachlorkohlenstoff

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
Benzylalkohol		0,04	-----	0,70	1,17	-----
Benzylalkohol	Pyridin	0,04	0,23	1,17	1,95	0,50
Benzylalkohol	2,4-Lutidin	0,04	0,13	1,46	2,44	0,50
Benzylalkohol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,14	1,46	2,43	0,55
Phenol		0,04	-----	0,73	1,21	-----
Phenol	Pyridin	0,04	0,04	0,88	1,46	0,50
Phenol	2,4-Lutidin	0,04	0,03	0,91	1,51	0,50
Phenol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,03	0,97	1,62	0,51

Tab.32, 33: Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole Benzylalkohol und Phenol in Tetrachlorkohlenstoff

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
2,4,6-Mesitol		0,04	-----	0,64	1,07	-----
2,4,6-Mesitol	Pyridin	0,04	0,22	0,97	1,61	0,50
2,4,6-Mesitol	2,4-Lutidin	0,04	0,16	1,16	1,94	0,50
2,4,6-Mesitol	2,4,6-Kollidin	0,04	0,12	1,27	2,12	0,50

Tabelle 34: Diffusionsgeschwindigkeit des Alkohols 2,4,6-Mesitol in Tetrachlorkohlenstoff

Donor	Akzeptor	c_{OH}^0 [mol/l]	c_N^0 [mol/l]	Δc 10^{-3} [mol/l]	v 10^{-6} [mol/l*s]	A_{OH}
t-Butanol-d ₁		0,04	-----	2,39	3,99	-----
t-Butanol-d ₁	Pyridin	0,04	0,28	4,01	6,68	0,50
t-Butanol-d ₁	2,4-Lutidin	0,04	0,17	4,76	6,90	0,49
Benzylalkohol-d ₁		0,04	-----	2,80	4,66	-----
Benzylalkohol-d ₁	Pyridin	0,04	0,19	3,74	6,24	0,50
Benzylalkohol-d ₁	2,4-Lutidin	0,04	0,10	4,56	7,60	0,50
Phenol-d ₁		0,02	-----	0,79	1,32	-----
Phenol-d ₁	Pyridin	0,02	0,27	1,38	2,30	0,51
Phenol-d ₁	2,4-Lutidin	0,02	0,15	1,81	3,02	0,50

Tab.35, 36, 37: Diffusionsgeschwindigkeit der deuterierten Alkohole t-Butanol, Benzylalkohol und Phenol in Tetrachlorkohlenstoff

3.5.3. Der Einfluß der Alkoholanfangskonzentration auf die Diffusion

3.5.3.1. Die Systeme der Alkohole in Toluol

c_{OH}^0	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	Phenol	2,4,6-Mesitol
[mol/l]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]
0,010	1,13	0,53	0,73	1,67	----
0,016	1,23	0,58	2,06	3,99	0,79
0,020	1,30	0,68	3,23	5,18	2,06
0,024	1,36	0,78	4,67	6,01	4,50
0,030	1,47	0,97	6,37	7,62	6,30
0,035	1,59	1,17	9,60	10,90	8,94
0,040	1,67	1,41	12,08	13,52	11,65
0,046	1,75	1,64	15,90	18,49	14,13
0,053	1,79	1,94	20,81	26,15	23,28
0,062	1,80	2,28	27,33	35,21	35,32
0,071	1,78	2,74	35,52	48,31	58,86
0,076	1,77	3,20	41,37	55,14	70,84
0,090	----	4,96	53,44	67,59	96,28

Tab.38: Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in Toluol

3.5.3.2. Systeme der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff

c_{OH}^0	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	Phenol	2,4,6-Mesitol
[mol/l]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]	$\frac{v}{10^{-6}}$ [mol/l*s]
0,010	0,31	0,46	0,02	-----	0,45
0,020	0,56	0,92	0,27	0,57	0,72
0,025	-----	-----	-----	0,78	-----
0,030	1,06	1,14	0,74	1,01	-----
0,035	-----	-----	-----	-----	1,06
0,040	2,07	1,30	1,17	1,21	-----
0,045	2,63	1,40	1,45	-----	1,27
0,050	2,87	1,46	1,70	1,32	1,40
0,060	3,09	1,61	1,99	1,39	1,45
0,070	3,37	1,79	2,12	1,45	1,44
0,080	3,55	1,95	2,18	1,48	1,43
0,090	-----	2,13	-----	1,61	-----

Tab.39: Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff

3.5.4. Der Einfluß der Aminkonzentration auf die Diffusion

3.5.4.1. Das System 2,4,6-Mesitol/ Pyridin in Toluol

c_{OH}^0	c_{N}^0	v	Δc	A_{OH}
[mol/l]	[mol/l]	10^{-6} [mol/l*s]	10^{-3} [mol/l]	----
0,04	0,000	7,47	4,64	0,00
0,04	0,312	8,64	5,18	0,16
0,04	0,317	9,93	5,96	0,28
0,04	0,321	10,87	6,52	0,38
0,04	0,324	11,78	7,07	0,45
0,04	0,326	12,38	7,43	0,50
0,04	0,328	12,66	7,60	0,55
0,04	0,330	11,78	7,07	0,59
0,04	0,331	9,45	5,67	0,63
0,04	0,332	6,87	4,12	0,65
0,04	0,333	4,70	2,82	0,68

Tab.40: Diffusionsgeschwindigkeit des Alkohols 2,4,6-Mesitol in einer pyridinhaltigen Toluollösung

3.5.4.1. Das System 2,4,6-Mesitol/ Pyridin in Tetrachlorkohlenstoff

c_{OH}^0	c_N^0	v	Δc	A_{OH}
[mol/l]	[mol/l]	10^{-6} [mol/l*s]	10^{-3} [mol/l]	-----
0,04	0,000	0,50	0,30	0,00
0,04	0,210	0,62	0,37	0,17
0,04	0,215	0,82	0,49	0,29
0,04	0,219	1,04	0,62	0,38
0,04	0,222	1,26	0,76	0,47
0,04	0,224	1,52	0,91	0,52
0,04	0,226	1,61	0,97	0,57
0,04	0,228	1,52	0,91	0,60
0,04	0,229	1,00	0,60	0,64
0,04	0,230	0,49	0,29	0,67
0,04	0,231	0,20	0,12	0,69

Tab.41: Diffusionsgeschwindigkeit des Alkohols 2,4,6-Mesitols in pyridinhaltiger Tetrachlorkohlenstofflösung

3.5.5. Der Einfluß der Temperatur auf die Diffusion

3.5.5.1. Die Systeme der Alkohole in Toluol bei 45°C

c_{OH}^0 [mol/l]	Akzeptor	n-Butanol v 10^{-6} [mol/l*s]	t-Butanol v 10^{-6} [mol/l*s]	Benzylalkohol v 10^{-6} [mol/l*s]	Phenol v 10^{-6} [mol/l*s]	2,4,6-Mesitol v 10^{-6} [mol/l*s]
0,02		3,53	1,35	4,64	3,12	3,12
0,04		2,77	2,38	12,75	14,40	13,98
0,02	Pyridin	-----	1,42	12,42	3,96	7,58
0,04	Pyridin	3,40	-----	13,27	16,46	15,72
0,02	2,4-Lutidin	3,28	2,32	3,58	-----	4,40
0,04	2,4-Lutidin	6,59	-----	16,63	19,66	13,88
0,02	2,4,6-Kollidin	2,53	2,59	4,29	5,06	3,10
0,04	2,4,6-Kollidin	3,13	-----	18,42	20,24	15,04

Tab.42: Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole in Toluol, bei 45°C

c_{OH}^0 [mol/l]	Akzeptor	t-Butanol-d ₁ v 10 ⁻⁶ [mol/l*s]	Benzylalkohol-d ₁ v 10 ⁻⁶ [mol/l*s]	Phenol-d ₁ v 10 ⁻⁶ [mol/l*s]
0,02		5,12	5,94	12,81
0,04		8,93	25,34	38,31
0,02	Pyridin	5,19	-----	-----
0,04	Pyridin	-----	17,29	39,28
0,02	2,4-Lutidin	7,91	-----	-----
0,04	2,4-Lutidin	-----	19,83	55,50

Tab.43: Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit der deuterierten Alkohole in Toluol, bei 45°C

3.5.5.2. Die Systeme der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff bei 45°C

c_{OH}^0 [mol/l]	Akzeptor	n-Butanol v 10^{-6} [mol/l*s]	t-Butanol v 10^{-6} [mol/l*s]	Benzylalkohol v 10^{-6} [mol/l*s]	Phenol v 10^{-6} [mol/l*s]	2,4,6-Mesitol v 10^{-6} [mol/l*s]
0,02		0,91	1,69	1,66	2,45	1,15
0,04		2,49	2,84	2,52	2,54	1,60
0,02	Pyridin	1,08	1,89	1,68	1,36	1,37
0,04	Pyridin	1,63	2,53	1,89	1,38	1,68
0,02	2,4-Lutidin	1,38	1,59	2,10	1,77	1,40
0,04	2,4-Lutidin	4,28	3,01	3,42	1,82	1,85
0,02	2,4,6-Kollidin	1,79	1,22	2,00	1,03	1,84
0,04	2,4,6-Kollidin	4,97	2,23	3,28	1,57	2,35

Tab.44: Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff, bei 45°C

c_{OH}^0 [mol/l]	Akzeptor	t-Butanol-d ₁ v 10 ⁻⁶ [mol/l*s]	Benzylalkohol-d ₁ v 10 ⁻⁶ [mol/l*s]	Phenol-d ₁ v 10 ⁻⁶ [mol/l*s]
0,02		4,62	4,36	1,03 ^a
0,04		9,30	5,28	1,47 ^b
0,02	Pyridin	4,57	4,21	1,85 ^a
0,04	Pyridin	7,61	7,51	3,08 ^b
0,02	2,4-Lutidin	4,95	4,93	3,81 ^a
0,04	2,4-Lutidin	9,69	7,10	4,59 ^b

Tab.45: Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff, bei 45°C, a: 0,01 mol/l, b: 0,02 mol/l

3.5.6. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Diffusion von 2,4,6-Mesitol

c_{OH}^0 [mol/l]	Toluol c 10^{-3} [mol/l]	CCl_4 c 10^{-3} [mol/l]	2,4,6-Mesitol Δc 10^{-3} [mol/l]	2,4,6-Mesitol v 10^{-6} [mol/l*s]
0,042	9,41	0,00	7,42	12,37
0,042	9,22	0,21	7,31	12,19
0,042	8,47	1,04	7,03	11,75
0,042	7,53	2,07	6,25	10,42
0,042	6,59	3,11	5,74	9,75
0,042	5,65	4,14	5,13	8,55
0,042	3,76	6,21	3,38	5,64
0,042	1,88	8,28	1,55	2,58
0,042	0,94	9,32	1,19	1,98
0,042	0,19	10,16	0,91	1,52
0,042	0,01	10,33	0,88	1,46
0,042	0,00	10,35	0,76	1,27

Tab.46: Diffusionsgeschwindigkeit des 2,4,6-Mesitols in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, bei 30°C

3.6. Die Dichten der untersuchten Diffusionslösungen

Akzeptor	LM	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	Phenol	2,4,6-Mesitol	t-Butanol-d ₁	Benzylalkohol-d ₁
	Tol	0,868	0,867	0,869	0,868	0,868	0,868	0,869
Pyridin	Tol	0,873	0,874	0,872	0,870	0,871	0,878	0,872
2,4-Lutidin	Tol	0,870	0,871	0,870	0,869	0,869	0,872	0,871
2,4,6-Kollidin	Tol	0,870	0,871	0,869	0,868	0,870	-----	-----
	CCl ₄	1,592	1,591	1,589	1,592	1,590	1,591	1,593
Pyridin	CCl ₄	1,566	1,563	1,583	1,574	1,582	1,592	1,582
2,4-Lutidin	CCl ₄	1,568	1,560	1,584	1,572	1,579	1,568	1,585
2,4,6-Kollidin	CCl ₄	1,566	1,533	1,581	1,569	1,578	-----	-----

Tab.47: Die Dichten der untersuchten Lösungen der Alkohole in Toluol bzw. Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C, ρ in [g/cm³]

3.7. Die dynamischen Viskositäten der untersuchten Diffusionslösungen

Akzeptor	LM	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	Phenol	2,4,6-Mesitol	t-Butanol-d ₁	Benzylalkohol-d ₁
	Tol	0,549	0,552	0,553	0,555	0,556	0,550	0,550
Pyridin	Tol	0,559	0,562	0,561	0,570	0,565	0,566	0,559
2,4-Lutidin	Tol	0,561	0,553	0,555	0,557	0,562	0,588	0,559
2,4,6-Kollidin	Tol	0,563	0,565	0,556	0,560	0,559	-----	-----
	CCl ₄	0,901	1,021	1,015	1,010	0,945	0,945	0,967
Pyridin	CCl ₄	0,907	1,000	1,029	1,014	0,944	0,948	0,960
2,4-Lutidin	CCl ₄	0,992	1,014	1,038	1,023	0,926	0,986	0,964
2,4,6-Kollidin	CCl ₄	1,019	0,991	1,022	1,006	0,937	-----	-----

Tab.48: Die Viskositäten der untersuchten Lösungen der Alkohole in Toluol bzw. Tetrachlorkohlenstoff bei 30°C, η in [cP]

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Die Assoziatgleichgewichte

4.1.0. Allgemeine Betrachtungen

Die eine Wasserstoffbrückenbindung charakterisierenden Größen sind die Assoziationsenthalpie ($-\Delta H$), die Assoziationsentropie ($-\Delta S$), die Gleichgewichtskonstante (K) und die Wellenzahlverschiebung der Valenzschwingungsbande der Alkoholgruppe ($\Delta\nu$). Die experimentelle Bestimmung der $-\Delta H$ und $-\Delta S$ Werte erfolgte aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante nach VAN`T HOFF (Anhang Seite V-X, Bild 52-60). Für einige der untersuchten Systeme waren diese Größen [7-9, 11, 14, 23, 29, 30, 97-101] aus der Literatur bekannt. Um eine Einheitlichkeit dieser Größen mit den für die unbekanntenen Systeme neu bestimmten Werten zu gewährleisten, wurden sie für alle untersuchten Systeme nochmals ermittelt. Die berechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den bereits bekannten Literaturwerten. In Tabelle 49 wurden die Enthalpiewerte für die Assoziation einiger untersuchter Alkohole mit Pyridin miteinander verglichen.

Alkohol	- ΔH in [kJ/mol]							
	LM	[8]	[29]	[30]	[97]	[99]	[100]	hier
n-Butanol	CCl ₄	20,9	---	---	---	---	---	19,4
t-Butanol	CCl ₄	---	---	---	16,7	---	---	15,5
Benzylalkohol	CCl ₄	---	---	14,9	---	---	---	19,1 ± 2,0
Phenol	CCl ₄	25,1	---	---	---	---	27,3 ± 1,7	26,2
Benzylalkohol	Tol	---	17,3	---	---	17,6	---	17,5

Tab.49: Vergleich einiger, der Literatur entnommener Werte für die Alkohol-Pyridin-Systeme in den Lösungsmitteln Toluol und CCl₄ mit den in dieser Arbeit ermittelten $-\Delta H$ Werten

Auch die Assoziationsgrößen der Alkohol-Toluol-Assoziate wichen nur geringfügig von den in der Literatur [23, 101] gefundenen Werten ab. Das zeigt ein Vergleich der von BASILA für 29°C bestimmten Gleichgewichtskonstante des Assoziats von t-Butanol mit Toluol in CCl₄ (0,19 l/mol) mit der im Rahmen dieser Arbeit für die gleiche Temperatur bestimmten Gleichgewichtskonstante (0,17 l/mol).

4.6.1. Die Temperaturabhängigkeit der Assoziation

Die Stärke einer Wasserstoffbrücke hängt von der Protonenacidität (α) der Alkoholgruppe [91] und der Basizität der Akzeptorgruppe (pKa) [19] ab (Anhang Seite XI-XII, Bild 61-64). Je größer diese Werte sind, um so stabiler ist das gebildete Assoziat. Vergleicht man die $-\Delta H$, K und Δv Werte der Wasserstoffbrücken der untersuchten Alkohole miteinander (Tab.50-56), zeigt sich eine zu den Protonenaciditäten dieser Alkohole und den pKa Werten der Akzeptorbasen proportionale Abstufung. Dieses Verhalten tritt unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel (Toluol, CCl_4) auf. Hierbei stellt F einen auf den für t-Butanol ermittelten Wert normierten Vergleichsfaktor dar (40-42).

$$F_{-\Delta H} = \frac{-\Delta H_{ROH}}{-\Delta H_{t-Bu}} \quad (40)$$

$$F_{\Delta v} = \frac{\Delta v_{ROH}}{\Delta v_{t-Bu}} \quad (41)$$

$$F_K = \frac{K_{ROH}}{K_{t-Bu}} \quad (42)$$

	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	n-Butanol	t-Butanol
$F_{-\Delta H}$	1,24	0,38	0,34	0,78	1,00
$F_{\Delta v}$	1,81	1,07	1,17	1,01	1,00
F_K	4,45	4,10	2,01	1,68	1,00

Tab.50: Vergleich der Assoziationsgrößen der Alkohol-Toluol-Assoziat in CCl_4 untereinander

Bei den Wasserstoffbrücken der Alkohole zu den π -Elektronen des Toluolrings sind die Assoziationsgrößen ($-\Delta H$, K , Δv) (Tab.50) auf Grund der relativ schwachen Wechselwirkungen, verglichen mit den Werten der Alkohol-Amin-Assoziat, erheblich kleiner.

	Phenol	2,4,6-Mesitol	Benzylalkohol	n-Butanol	t-Butanol
$F_{\Delta H}$	1,74	1,70	1,31	1,39	1,00
$F_{\Delta v}$	-----	1,60	1,22	1,04	1,00
F_K	32,17	2,91	2,51	1,25	1,00

Tab.51: Vergleich der Assoziationsgrößen der Alkohol-Pyridin-Assoziante in Toluol

	Phenol	2,4,6-Mesitol	Benzylalkohol	n-Butanol	t-Butanol
$F_{\Delta H}$	1,62	1,59	1,27	1,26	1,00
$F_{\Delta v}$	-----	1,69	1,30	1,16	1,00
F_K	43,17	2,89	2,82	1,75	1,00

Tab.52: Vergleich der Assoziationsgrößen der Alkohol-Lutidin-Assoziante in Toluol

	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	n-Butanol	t-Butanol
$F_{\Delta H}$	2,09	1,54	1,96	1,48	1,00
$F_{\Delta v}$	-----	1,27	1,64	1,13	1,00
F_K	70,97	4,63	4,13	2,22	1,00

Tab.53: Vergleich der Assoziationsgrößen der Alkohol-Kollidin-Assoziante in Toluol

	Phenol	2,4,6-Mesitol	Benzylalkohol	n-Butanol	t-Butanol
$F_{\Delta H}$	1,69	1,30	1,23	1,25	1,00
$F_{\Delta v}$	1,70	1,49	1,25	1,11	1,00
F_K	42,71	3,86	3,69	1,16	1,00

Tab.54: Vergleich der Assoziationsgrößen der Alkohol-Pyridin-Assoziante in CCl_4

	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	n-Butanol	t-Butanol
$F_{\Delta H}$	1,73	1,33	1,33	1,18	1,00
$F_{\Delta v}$	1,63	1,23	1,36	1,11	1,00
F_K	59,20	4,91	3,84	1,31	1,00

Tab.55: Vergleich der Assoziationsgrößen der Alkohol-Lutidin-Assoziante in CCl_4

	Phenol	2,4,6-Mesitol	Benzylalkohol	n-Butanol	t-Butanol
$F_{\Delta H}$	3,96	1,62	1,45	1,46	1,00
$F_{\Delta v}$	1,87	1,67	1,40	1,28	1,00
F_K	73,01	6,75	5,28	2,00	1,00

Tab.56: Vergleich der Assoziationsgrößen der Alkohol-Kollidin-Assoziante in CCl_4

Die Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücke ist umgekehrt proportional ihrer O-H...B-Bindungslänge ($r_{O...B}$). Im Falle einer sterischen Hinderung der Assoziation wird also auch der Enthalpiewert kleiner sein, als auf Grund der Basizität des Akzeptors und der Acidität der OH-Gruppe des Alkohols zu erwarten wäre (Tab.8-21 auf den Seiten Seite 32-39).

Der steigende Substitutionsgrad der Pyridinbasen führt zu einer Erhöhung der Akzeptorbasizität (pK_a) und somit zu einer Vergrößerung der Werte für K , $-\Delta H$, Δv . Hierbei gehört 2,4,6-Kollidin mit seinen zwei in ortho-Position zum Stickstoffatom befindlichen Methylgruppen zu den sterisch gehinderten Akzeptorbasen. Das Stickstoffatom im 2,4,6-Kollidin verfügt zwar durch den +I Effekt der zwei benachbarten Methylgruppen über die höchste Elektronendichte (Tab.57) [10], die Annäherung der Alkoholgruppe an den Akzeptorstickstoff wird aber durch dieselben Gruppen behindert.

Im 2,4-Lutidin ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt, da sich hier nur eine Methylgruppe in ortho-Position zum Stickstoffatom befindet.

Akzeptor	Elektronendichte am Stickstoff
Pyridin	1,117
2,4-Lutidin	~1,134
2,4,6-Kollidin	1,145

Tab.57: π -Elektronendichte der Pyridinbasen [10]

Die deuterierten Alkohole verhalten sich ähnlich den undeuterierten, die ermittelten Entropien und Enthalpien sind aber weitaus geringer [9, 14]. Deuteriumbrücken sind also erheblich

schwächer als Wasserstoffbrücken. Erstaunlicherweise gilt das nicht für die Gleichgewichtskonstanten ihrer Assoziatkomplexe. Diese sind für die deuterierten Alkohole größer als für die undeuterierten (Tab.80 auf Seite 98). Die Lage des Gleichgewichtes ist also zu Gunsten der Assoziatkomplexe verlagert. Die Deuteriumbrücken verfügen auf Grund ihrer geringeren Stabilität auch über eine erheblich größere Deformierbarkeit als die Wasserstoffbrücken der analogen undeuterierten Alkohole [11].

4.2. Grundlegende Betrachtungen zur Diskussion der Ergebnisse

Fraglos bestimmen zwischenmolekulare Kräfte die Teilchendiffusion. Ziel der folgenden Diskussion ist es, die gemessenen Effekte auf der Basis molekularer Beweglichkeit, der Ausbildung von Wasserstoffbrücken und polarer Wechselwirkungen zu diskutieren. Die Beweglichkeit von Molekülen wird in Flüssigkeiten, bei Abwesenheit besonderer Wechselwirkungen, im wesentlichen durch die Temperatur bestimmt. Sie unterscheidet sich aber sicher durch die Verteilung der Energie auf Rotations- und Translationsfreiheitsgrade.

Die zu erwartende mittlere Ortsverschiebung läßt sich durch Gleichung (43) beschreiben:

$$\left(\overline{\Delta x^2}\right) = \frac{RT\tau}{3N\pi\eta r} \quad (43)$$

Der Verteilungsvorgang der Teilchen bei der Diffusion ist ein entropischer Prozeß, bei dem alle Moleküle im Endeffekt gleich verteilt sind. Hier soll geprüft werden, wie weit molekulare Kräfte erkennbar und differenzierbar Einfluß auf die Diffusion nehmen. Dabei werden für Wasserstoffbrücken gut definierte und durch Messungen zugängliche Parameter herangezogen, nämlich K , $-\Delta H$ und Δv . Es wird eine Einzeldiskussionen angestrebt, deren Aussagekraft durch die häufig auftretende Parallelität dieser Werte zu den Geschwindigkeiten unterstützt wird. Wie weit die Assoziatbildung zwischen Alkohol und Amin die Wechselwirkung zum Lösungsmittel, in dem die Diffusion stattfindet ändert, sollte ebenfalls in die Betrachtungen einbezogen werden.

4.3. Die Messungen im Lösungsmittel Toluol

4.3.1. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Art des Alkohols

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Diffusionsgeschwindigkeiten der reinen Alkohole in ihren Toluollösungen zeigt eine interessante Abstufung (Tab.58).

Hierbei stellt F einen auf den für t-Butanol ermittelten Wert normierten Vergleichsfaktor (44) dar.

$$F_v = \frac{V_{\text{ROH}}}{V_{\text{t-Bu}}} \quad (44)$$

	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	n-Butanol	t-Butanol
F_v	10,40	9,29	8,96	1,28	1,00
F_k	4,45	4,10	2,01	1,68	1,00

Tab.58: Verhältnis der Geschwindigkeiten bzw. der K Werte der Alkohol-Toluol-Assoziante zueinander,
 $T = 303,15 \text{ K}$,

Es existieren beträchtliche Unterschiede zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten der aliphatischen und der aromatischen Alkohole. Beispielsweise wandern die Phenolmoleküle ca. zehnmal schneller als die des t-Butanols und ca. achtmal schneller als die des n-Butanols. Solche enormen Unterschiede lassen sich durch die größere strukturelle Ähnlichkeit der Moleküle des aromatischen Lösungsmittels (Toluol) mit denen der aromatischen Alkohole (Bild 9) erklären. Wegen ihr können sich die aromatischen Alkohole besser in das Wechselwirkungsfeld des Lösungsmittels einpassen. Dabei ist es nicht verwunderlich, daß die „sperrigen“ Moleküle der aliphatischen Alkohole, deren Struktur der des Lösungsmittels weitaus weniger ähnelt, bei ihrer Wanderung im Lösungsgefüge eine stärkere Behinderung erfahren.

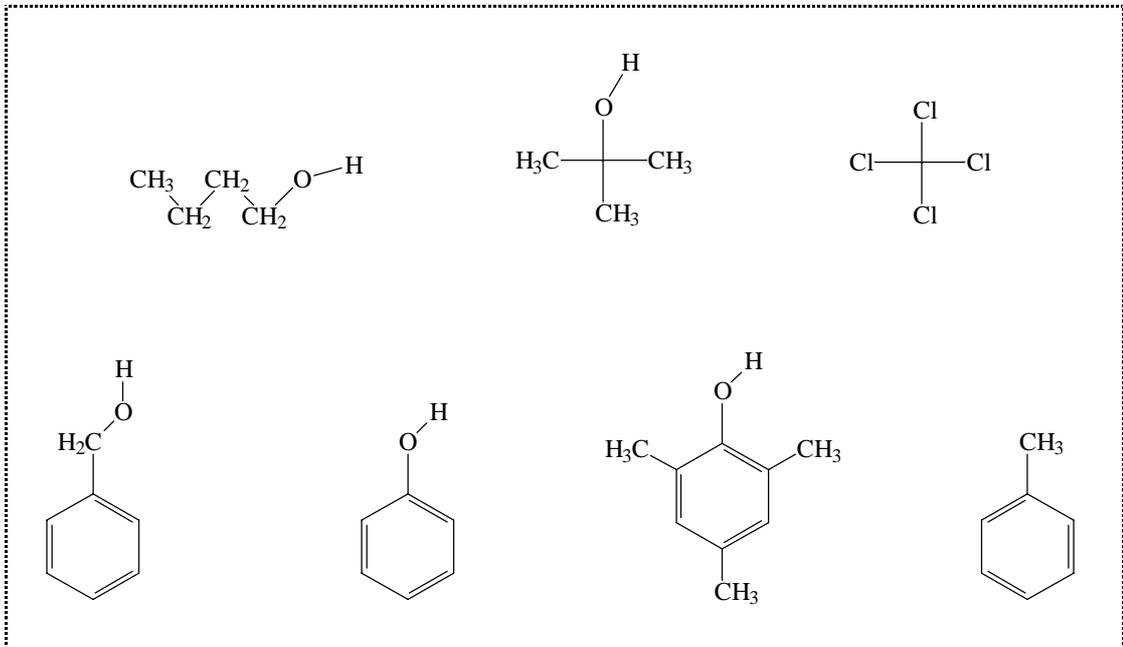


Bild 9: Grafische Darstellung der verwendeten Alkohole und Lösungsmittel

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholgruppen und den π -Elektronen der Toluolringe (Bild 25 auf Seite 90) übt zusätzlich einen orientierenden Effekt auf die Moleküle aus. Die Stärke dieses Effektes ist abhängig von der Protonenacidität (α) der OH-Gruppe des betreffenden Alkohols, die wiederum die Gleichgewichtskonstante (K) des gebildeten Alkohol-Toluol-Assoziats (Tab.15-21 auf den Seiten 36-39) bestimmt.

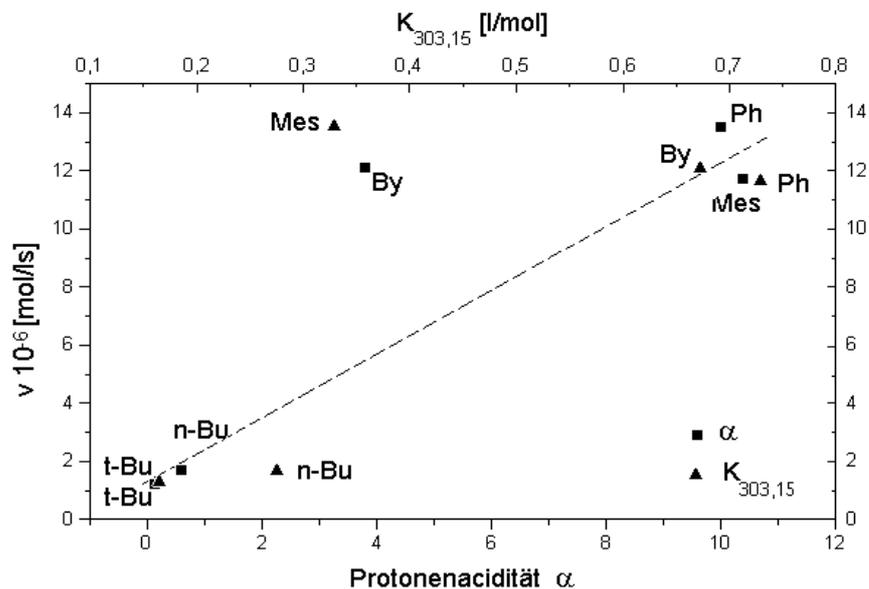


Bild 10: Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkohole in Toluol und ihren K und α -Werten, die Werte für n-Bu, t-Bu, By wurden in einer iso-Propanollösung bestimmt [91]

Der Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und der Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücke (K) ist in Bild 10 dargestellt. Die Gleichgewichtskonstanten der Alkohol-Toluol-Assoziate wurden in einem 3 Komponentensystem, bestehend aus Alkohol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff bestimmt.

	2,4,6-Mesitol	Phenol	Benzylalkohol	n-Butanol	t-Butanol
α	> 9,91	9,91	3,80	~ 0,60	< 0,20
F_α	> 49,55	49,55	19,00	3,00	1,00

Tab.59: Werte der Protonenaciditäten der OH-Protonen der untersuchten Alkohole [91] und Vergleich

$$\text{dieser untereinander, } F_\alpha = \frac{\alpha_{\text{ROH}}}{\alpha_{\text{t-Bu}}} \quad (45)$$

Die α -Werte der Alkohole verhalten sich mit Ausnahme von Benzylalkohol, die Gleichgewichtskonstanten mit Ausnahme des 2,4,6-Mesitols proportional zu ihren Wanderungsgeschwindigkeiten. Die trotz des niedrigen α -Wertes für Benzylalkohol hohe Diffusionsgeschwindigkeit läßt sich, wie schon erwähnt, durch die große molekulare Ähnlichkeit dieses Alkohols mit dem Lösungsmittel und seine, verglichen zu anderen Alkoholen (n-Bu, t-Bu, Mes) stärkere Neigung (K) zur Bildung von Toluol-Assoziaten erklären. Die abweichende Stellung von 2,4,6-Mesitol in Bild 10 läßt sich durch den störenden Einfluß der zwei Methylgruppen in ortho-Position zur Alkoholgruppe erklären. Diese behindern die Annäherung des Alkoholprotons an die Akzeptorgruppe (π -Elektronensystem des Toluolrings) bei der Assoziatbildung. So ergibt sich für diesen Alkohol ein viel kleinerer K Wert, als erwartet.

	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	n-Butanol	t-Butanol
K	0,73	0,67	0,33	0,27	0,16
F_K	4,56	4,19	2,06	1,69	1,00

Tab.60: Gleichgewichtskonstanten der Alkohol-Toluol-Assoziate bei T = 303,15 K und Vergleich dieser Werte untereinander

Die zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und den Gleichgewichtskonstanten (Tab.60) der Alkohol-Toluol-Assoziate sowie den dazugehörigen Wellenzahlverschiebungen (Tab.61) auftretende Proportionalität weist auf einen Einfluß der Wasserstoffbrückenbildung auf die

Diffusion hin. Und das, obwohl es sich hierbei nur um relativ schwache Wechselwirkungen zwischen einer Alkoholgruppe und π -Elektronen handelt.

	Phenol	2,4,6-Mesitol	Benzylalkohol	n-Butanol	t-Butanol
$\Delta\nu$	57	35	32	31	30
$F_{\Delta\nu}$	1,90	1,17	1,07	1,03	1,00

Tab.61: Die $\Delta\nu$ Werte der OH-Valenzschwingungsbanden der Alkohole im Dreikomponentensystem Alkohol-Toluol- CCl_4 und ihr Vergleich untereinander, $T = 303,15 \text{ K}$

Auch für die deuterierten Alkohole lässt sich tendenziell ein Anstieg der Wanderungsgeschwindigkeiten mit steigenden Werten für die Gleichgewichtskonstanten und die Wellenzahlverschiebungen der Alkohol-Toluol-Assoziate vermerken (Tab.62).

Bei den deuterierten Alkoholen wandern die aromatischen ebenfalls schneller als der aliphatische Alkohol. Dabei diffundiert Phenol- d_1 aber nur knapp dreimal schneller als t-Butanol- d_1 . Bei den undeuterierten Alkoholen konnten größere Unterschiede (10,40) beobachtet werden.

	Phenol- d_1	Benzylalkohol- d_1	t-Butanol- d_1
F_v	2,82	2,23	1,00
F_K	1,17	0,38	1,00
$F_{\Delta\nu}$	3,01	2,23	1,00

Tab.62: Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten, der K und der $\Delta\nu$ Werte der Alkohol-Toluol-Assoziate der deuterierten Alkohole untereinander, $T = 303,15 \text{ K}$

Hierbei sind die Vergleichsfaktoren (F_v , F_K , $F_{\Delta\nu}$) auf die Werte von t-Butanol- d_1 normiert worden. Die Gleichgewichtskonstante für das Toluol-Assoziat von Benzylalkohol- d_1 , ist kleiner als die des deuterierten t-Butanols, daher wäre entsprechend des postulierten Zusammenhangs zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und der Gleichgewichtskonstante ebenfalls eine geringere Geschwindigkeit zu erwarten. Der Benzylalkohol- d_1 wandert aber im Vergleich zum deuterierten t-Butanol mehr als doppelt so schnell. Ursache dieses Verhaltens ist wieder in der großen Ähnlichkeit seiner Moleküle mit denen des aromatischen Lösungsmittels zu sehen. Sie können sich besser in das Lösungsmittelgefüge eingliedern als die des deuterierten aliphatischen Alkohols.

Zusammenfassend lässt sich sagen, ein Alkohol wandert in einer Toluollösung um so schneller, je größer seine Affinität zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung (K) zu den Toluolmolekülen ist.

4.3.2. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Alkohols

Die berechneten Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole im Lösungsmittel Toluol, die in [mol/l*s] angegeben werden, steigen bei einer Erhöhung der Alkoholkonzentration (Bild 11) an. Dieser beschleunigende Effekt tritt in Abhängigkeit vom jeweiligen Alkohol in unterschiedlicher Stärke auf. Eine Erhöhung der Anzahl an wanderungsfähigen Teilchen bietet eine plausible Erklärung für dieses Verhalten, denn nach Gleichung (2) existiert eine Proportionalität zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit (v) und der Teilchenzahl (n).

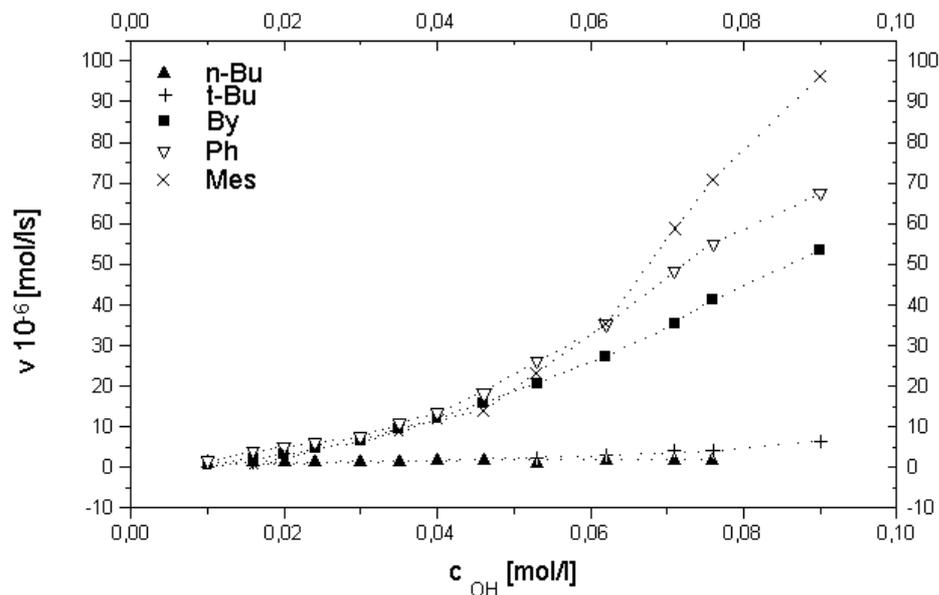


Bild 11: Der Einfluß der Anfangskonzentration auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Alkohole in Toluol

Bild 12 zeigt am Beispiel des n-Butanols, daß sich die v/c-Kurve in drei Teilabschnitte gliedern läßt. Im Kurvenabschnitt (A) steigt die Wanderungsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration des Alkohols an ($16,54 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). In diesem ersten Konzentrationsintervall liegt der Alkohol in freier Form bzw. als Alkohol-Toluol-Assoziat vor.

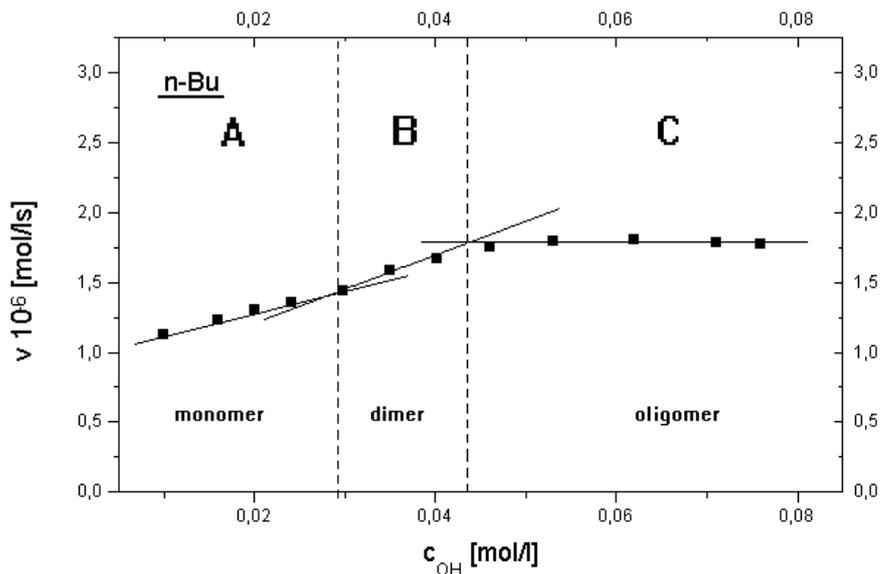


Bild 12: Einfluß der Anfangskonzentration auf die Wanderungsgeschwindigkeit von n-Butanol in Toluol

Es fällt auf, daß sich mit Einsetzen der Selbstassoziation der Alkoholmoleküle im Kurvenabschnitt (B) auch der Anstieg der v/c -Kurve vergrößert ($19,80 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Das ist nicht verwunderlich, berücksichtigt man die nach Gleichung (7) geltende umgekehrte Proportionalität zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und dem Radius des wandernden Teilchens. Eine Wasserstoffbrücke zwischen zwei Alkoholmolekülen ist weitaus stärker als die zwischen Alkohol und Toluol. Wegen der stärkeren Wechselwirkungen werden für die Alkohol-Selbstassoziate, verglichen zu den Toluol-Assoziaten, die Werte für r_{Assoziat} kleiner sein.

Für n-Butanol läßt sich in Bild 12 noch ein dritter Kurvenabschnitt (C) erkennen, der bei den anderen Alkoholen in Toluol innerhalb eines Konzentrationsintervalls von 0,01 bis 0,09 mol/l nicht beobachtet werden kann. Im Konzentrationsbereich von 0,045 bis 0,075 mol/l erfolgt für n-Butanol die Bildung von größeren Selbstassoziaten $(\text{ROH})_n$, mit $n > 2$, die wieder zu einer Verkleinerung des Anstiegs ($0,40 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) und somit zu einer Verlangsamung der Diffusion führt. Offensichtlich spielt hier die Größe der gebildeten Eigenassoziate ebenfalls eine erhebliche Rolle (Bild 26 auf Seite 90).

4.3.3. Die Abhängigkeit der Diffusion vom Protonenakzeptor

Verglichen zu den reinen Lösungen der Alkohole in Toluol sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkohole in den ein tertiäres Amin enthaltenden Toluollösungen häufig deutlich größer (Tab.63).

Akzeptor	-----	Pyridin	2,4-Lutidin	2,4,6-Kollidin
	F_v	F_v	F_v	F_v
n-Butanol	1,28	1,88	2,15	1,92
t-Butanol	1,00	0,91	1,04	1,60
<hr/>				
Benzylalkohol	9,29	9,20	11,63	13,27
Phenol	10,40	11,48	13,63	13,98
2,4,6-Mesitol	8,96	9,52	9,79	11,33
t-Butanol-d ₁	9,87	12,54	12,80	-----
Benzylalkohol-d ₁	21,98	10,64	14,88	-----
Phenol-d ₁	27,86	29,68	40,15	-----

Tab.63: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole im Lösungsmittel Toluol, in Abhängigkeit vom zugesetzten Akzeptor, T = 303,15 K

Hierbei stellt F_v den auf den für t-Butanol in Toluol ermittelten Wert normierten Vergleichsfaktor (44) dar.

Die Alkohole in ihren aminhaltigen Toluollösungen lassen mit steigendem pKa-Wert des zugesetztenamins, mit Ausnahme des Systems n-Butanol/ 2,4,6-Kollidin, einen Anstieg ihrer Diffusionsgeschwindigkeiten (Bild 13) erkennen. Dieser Effekt ist, abhängig vom verwendeten Alkohol und dem zugesetzten Amin, unterschiedlich stark ausgeprägt.

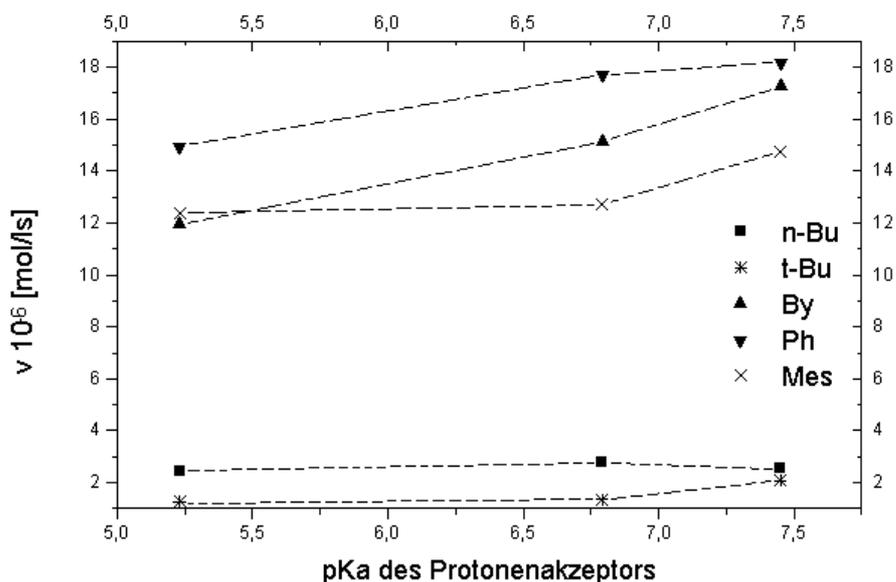


Bild 13: Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole und dem pKa-Wert des zugesetzten Protonenakzeptors in Toluol, T = 303,15 K

Das abweichende Verhalten des Systems n-Butanol/ 2,4,6-Kollidin in Toluol lässt sich durch eine sterische Behinderung der Assoziation erklären. Die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Alkohols in seiner kollidinhaltigen Toluollösung ist geringer als die für seine lutidinhaltige Lösung ermittelte. Dieses Verhalten begründet sich in der mit zunehmender Größe der wandernden Teilchen (n-Butanol-Kollidin-Assoziate) stärker werdenden Behinderung der Diffusion. Der pKa-Wert des zugesetzten Amins ist also nur einer von vielen Teilfaktoren.

Beim Auftragen der Diffusionsgeschwindigkeiten gegen die Enthalpiewerte bzw. die Gleichgewichtskonstanten der gebildeten Alkohol-Amin-Assoziate in Toluol wird ein weiterer Zusammenhang (Bild 14, 15) erkennbar.

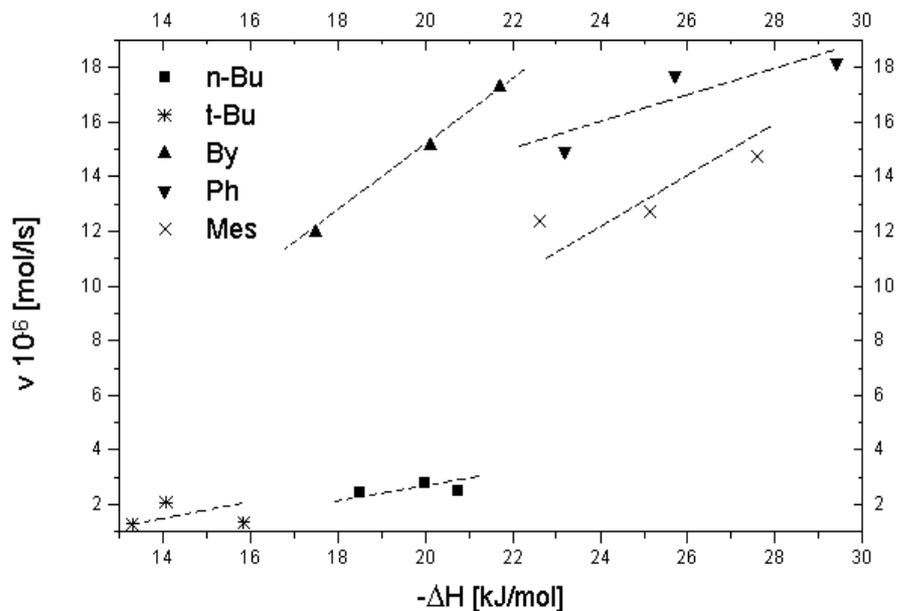


Bild 14: Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkohole von der Enthalpie der gebildeten Alkohol-Amin-Assoziate in Toluol

Hier steigen die Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole mit den Enthalpiebeträgen ($-\Delta H$) und den Gleichgewichtskonstanten (K) der gebildeten Alkohol-Amin-Assoziate (Tab.8-14 auf den Seiten 32-35) an. Eine Ausnahme bilden die 2,4,6-Kollidin-Assoziate des n-Butanols und des t-Butanols.

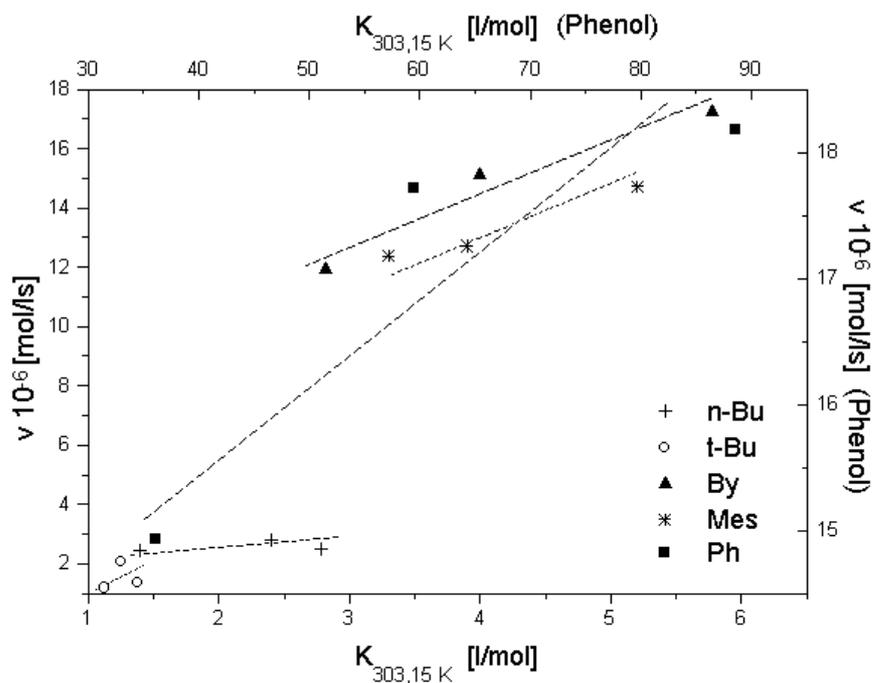


Bild 15: Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkohole von den Gleichgewichtskonstanten der gebildeten Alkohol-Amin-Assoziat in Toluol, T = 303,15 K

Die abweichende Stellung dieser zwei Systeme ist, wie schon erwähnt, auf eine sterische Hinderungen der Assoziatbildung zurückzuführen.

	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	n-Butanol	t-Butanol
F_v	13,13	11,20	9,43	2,07	1,00
F_K	43,18	2,89	2,82	1,75	1,00

Tab.64: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in lutidinhaltiger Toluollösung, sowie der Gleichgewichtskonstanten ihrer Alkohol-Amin-Assoziat, T = 303,15 K

Vergleicht man die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkohole untereinander, gilt für die 2,4,6-Kollidin und 2,4-Lutidin enthaltenden Lösungen (Tab.64, 65) der Alkohole die gleiche Abstufung wie für die reinen Toluollösungen (Tab.58 auf Seite 64). Hierbei sind die Vergleichsfaktoren (F_v , F_K) auf die entsprechenden Werte des t-Butanols in der jeweiligen aminhaltigen Lösung normiert worden. Auffallend ist die Übereinstimmung des Verlaufs der F_K und F_v -Werte.

	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	n-Butanol	t-Butanol
F_v	8,74	8,29	7,08	1,20	1,00
F_K	70,97	4,63	4,13	2,22	1,00

Tab.65: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in kollidinhaltiger Toluollösung sowie der Gleichgewichtskonstanten ihrer Alkohol-Amin-Assoziante, T = 303,15 K

Die Tabellen 64-66 belegen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der untersuchten Alkohole mit den Gleichgewichtskonstanten ihrer Alkohol-Amin-Assoziante ansteigen. Die Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen einem Alkohol- und einem Aminmolekül führt also zur Beschleunigung der Diffusion, wobei die Stärke dieses Effektes wesentlich vom K-Wert des gebildeten Assoziates abhängig ist. Diesen Wert beeinflussen wiederum die Basizität des Protonenakzeptors (pKa) und die Protonenacidität der OH-Gruppe des Protonendonors (α) sowie sterische Effekte. Das bestätigt den bereits für die Alkohol-Toluol-Assoziante beobachteten Einfluß der gebildeten Wasserstoffbrückenbindung auf die Diffusion eines Alkohols.

	Phenol	2,4,6-Mesitol	Benzylalkohol	n-Butanol	t-Butanol
F_v	12,65	10,49	10,13	2,07	1,00
F_K	32,17	2,91	2,51	1,25	1,00

Tab.66: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in pyridinhaltiger Toluollösung und der Gleichgewichtskonstanten der Alkohol-Amin-Assoziante, T = 303,15 K

Das Ansteigen der Wanderungsgeschwindigkeit eines Alkohols nach Zusatz eines tertiärenamins ist offensichtlich auf die höhere Beweglichkeit der gebildeten Alkohol-Amin-Assoziante zurückzuführen. Die Alkohole bilden wegen der Stabilität ihrer Assoziante weniger Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen (Toluol) aus.

Zieht man zwischen den in den Tabellen 58, 64-66 aufgestellten Vergleichsreihen der untersuchten Alkohole Parallelen, fällt auf, daß außer 2,4,6-Mesitol alle anderen eine feste Position einnehmen. Für die lutidin- und kollidinhaltigen Lösungen sowie für das reine Toluol liegt das 2,4,6-Mesitol anhand seiner Werte für F_v und F_K zwischen n-Butanol und Benzylalkohol. Für die pyridinhaltigen Toluollösungen liegt es zwischen Benzylalkohol und Phenol. Für diese Abweichungen ist, wie schon erwähnt eine sterische Hinderung der Assoziation des 2,4,6-Mesitols durch zwei Methylgruppen in ortho-Position zur OH-Gruppe verantwortlich.

Dieser Effekt wird noch zusätzlich durch die zwei, bzw. eine Methylgruppe in ortho-Position zum Akzeptorstickstoff der Pyridinbasen (2,4,6-Kollidin bzw. 2,4-Lutidin) verstärkt. Bei Pyridin ist das nicht der Fall.

Auch bei den deuterierten Alkoholen steigt die Wanderungsgeschwindigkeit mit dem pKa-Wert des Amins und den K Werten der gebildeten Alkohol-Amin-Assoziate an (Tab.63 auf Seite 70). Vergleicht man die deuterierten Alkohole untereinander (Tab.67), erkennt man, daß Phenol-d₁ in allen untersuchten Systemen am schnellsten wandert. Benzylalkohol-d₁ und das deuterierte t-Butanol folgen (Toluol, 2,4-Lutidin). Nur in pyridinhaltiger Lösung tauschen diese zwei Alkohole (ByOD, t-BuOD) ihre Plätze.

Der Vergleichsfaktor (F_v) für die Wanderungsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole wurde auf die Geschwindigkeit des deuterierten t-Butanols in Toluol normiert (46).

F_v	t-Butanol-d ₁	Benzylalkohol-d ₁	Phenol-d ₁
Toluol	1,00	2,23	2,82
Pyridin	1,27	1,08	3,00
2,4-Lutidin	1,30	1,51	4,07

Tab.67: Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole in Toluol in Abhängig-

$$\text{keit vom zugesetzten Amin, } T = 303,15 \text{ K, mit } F_v = \frac{V_{\text{ROD}}}{V_{\text{t-BuOD}}} \quad (46)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole waren auch in den aminhaltigen Lösungen stets größer als die der gleichen aber undeuterierten Alkohole (Tab.79 auf Seite 96).

4.3.4. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Protonenakzeptors

Um den Einfluß der Assoziatbildung auf die Diffusionsgeschwindigkeit näher zu untersuchen, wurden Experimente unter Variation der Aminkonzentration exemplarisch am System 2,4,6-Mesitol/ Pyridin in Toluol durchgeführt. Bei konstanter Einwaagekonzentration des Alkohols (0,04 mol/l) wurde die Pyridinkonzentration zwischen 0 und 0,33 mol/l variiert. Durch Auftragen des Assoziationsgrades ($A_{\text{OH}} = \frac{c_{\text{OH}}^{\text{A}}}{c_{\text{OH}}^0}$) gegen die Diffusionsgeschwindigkeit wird deutlich, daß die Zugabe des tertiären Amins (Pyridin) zu einer Beschleunigung der Diffusion führt (Bild

23 auf Seite 85). Die v/c-Kurve steigt bis zu einem Assoziationsgrad von 0,50 an (Tab.40 auf Seite 50). Bei diesem Wert liegt die Hälfte aller in der Lösung befindlichen Alkoholmoleküle in assoziierter Form vor. Bei einer weiteren Erhöhung des Amingehalts der Lösung erfolgt eine Verlangsamung der Diffusion. Der beschleunigende Effekt wird weder durch eine Verringerung der Lösungsdichte noch der Viskosität hervorgerufen, denn diese erhöhen sich mit zunehmenden Amingehalt. Vielmehr ist die Verminderung der Alkohol-Toluol-Wechselwirkungen durch Bildung von Alkohol-Amin-Assoziaten Ursache der Beschleunigung. Für den rapiden Abfall der Diffusionsgeschwindigkeit nach Überschreiten einer Assoziatkonzentration von 0,02 mol/l (2,4,6-Mesitol) läßt sich aber kaum eine Ursache erkennen. Möglicherweise stellt die mit Erhöhung der Anzahl an Pyridinmolekülen steigende Viskosität in Verbindung mit einer zunehmenden Störung der für die Diffusion günstigen Vorzugsordnung der Toluolmoleküle [106] (Bild 25 auf Seite 90) den wesentlichen Grund dar. Daraus resultiert eine zunehmende Behinderung der Diffusion die sich in einer Abnahme der Geschwindigkeit widerspiegelt.

4.3.5. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur

Durch eine Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten des freien Alkohols. Darum wäre anzunehmen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen auf Grund des geringeren Anteils an assoziiertem Alkohol abfallen (4.3.4.). Dies kann jedoch nicht beobachtet werden. Die Erhöhung der Temperatur führt vielmehr zu einer Beschleunigung der Diffusion (Tab.68). Offensichtlich überwiegen die sich proportional mit der Temperatur erhöhende Teilchenbeweglichkeit und die Verringerung von Lösungsdichte sowie Lösungsviskosität die Wirkung des Aufbrechens der Assoziante.

Akzeptor	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{n-Bu}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{t-Bu}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{By}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{Ph}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{Mes}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{t-BuOD}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{ByOD}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{PhOD}$
-----	7,33	0,58*	4,47	5,87	2,11	11,90*	21,70	13,93
Pyridin	6,40	3,13*	8,80	10,20	22,30	5,80*	23,07	4,67
2,4-Lutidin	4,30	6,47*	10,10	12,90	7,67	11,26*	3,20	22,00
2,4,6-Kollidin	4,28	5,60*	7,13	13,70	3,93	-----	-----	-----

Tab.68: Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit in Toluol, $\frac{\Delta v}{\Delta T}$ in 10^{-8} mol/l*s*K,

$$c_{OH}^0 = 0,04 \text{ mol/l bzw. } * c_{OH}^0 = 0,02 \text{ mol/l}$$

Die hier zusammengestellten Werte lassen weder eine Abhängigkeit von den Gleichgewichtskonstanten der gebildeten Assoziateneinheiten noch von ihren Bildungsenthalpien erkennen. Obwohl die Systeme der Alkohole mehrmals vermessen wurden, ergaben sich immer wieder die gleichen Relationen, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht gedeutet werden können. Darum sollten die Werte der Tabelle 68 als Größen von minderer Bedeutung verstanden werden.

4.4. Die Messungen im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff

4.4.1. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Art des Alkohols

Betrachtet man die Abstufung der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff (Tab.69), lassen sich einige Parallelen zur umgekehrten Geschwindigkeitsabstufung im Toluol (Tab.58 auf Seite 64) ziehen.

	n-Butanol	t-Butanol	Phenol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol
F_v	1,59	1,00	0,93	0,90	0,82

Tab.69: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole im Lösungsmittel CCl_4 ,
 $T = 303,15 \text{ K}$

Der Gang der Wanderungsgeschwindigkeiten läßt sich, wie in Bild 16 geschehen, mit den Molekülvolumina (Tab.70) der Alkohole im Lösungsmittel CCl_4 korrelieren.

Je voluminöser die wandernden Alkoholmoleküle sind, desto langsamer bewegen sie sich innerhalb einer CCl_4 Lösung fort. Dieses Verhalten geht mit der umgekehrten Proportionalität zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und dem Radius eines wandernden Teilchens (7) konform.

	2,4,6-Mesitol	Benzylalkohol	Phenol	n-Butanol
V_{ROH}	1,20	0,92	0,78	0,73

Tab.70: Molekülvolumina der Alkohole, bestimmt in CCl_4 Lösung [102], für t-Butanol waren keine Werte verfügbar.

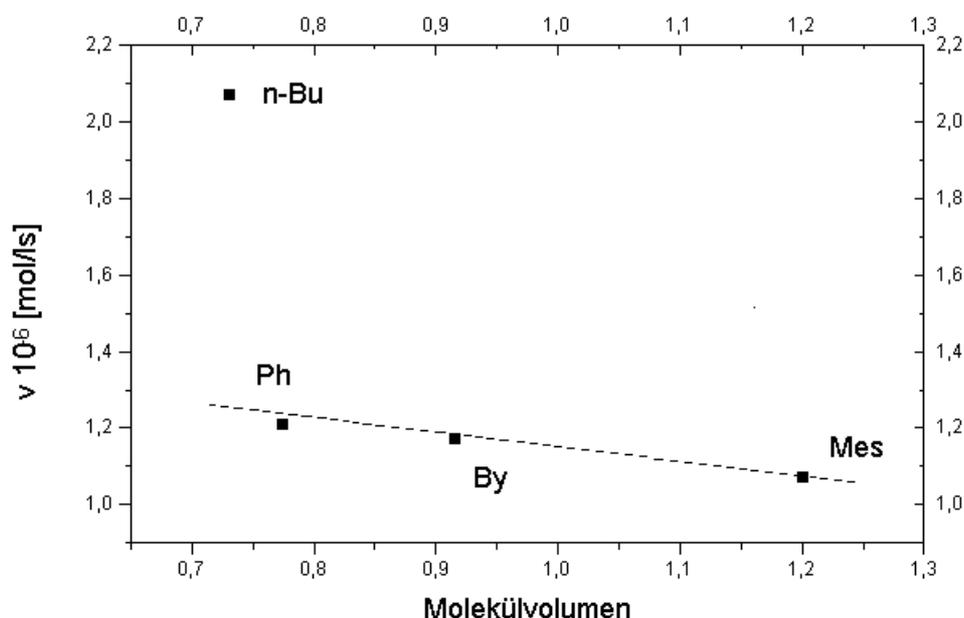


Bild 16: Der Einfluß der Molekülvolumina [102] der Alkohole in CCl_4 auf ihre Wanderungsgeschwindigkeiten

In Bild 16 fällt die verglichen zu den anderen Alkoholen erheblich größere Wanderungsgeschwindigkeit des n-Butanols auf. Es wandert um den Faktor 1,71 schneller als Phenol, obwohl ihre beiden Molekülvolumina fast identisch sind. Hier spielt anscheinend nicht nur die Größe des wandernden Teilchens eine wesentliche Rolle, sondern auch die Fähigkeit eines Alkohols mit den Lösungsmittelmolekülen in Wechselwirkung zu treten. So müssen für den Durchtritt eines Alkoholmoleküls durch die Lösung stets die Quadrupolwechselwirkungen zwischen den CCl_4 Molekülen aufgebrochen werden.

Je acider ein Alkoholproton ist, um so größer ist seine Affinität zu Elektronendonorguppen. Im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs sind das die über drei freie Elektronenpaare verfügenden Chloratome. Je stärker aber die Wechselwirkungskräfte (Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen) zwischen dem Alkohol und den CCl_4 Molekülen sind, um so mehr wird ihre Wanderung durch die Ausbildung von voluminösen Solvathüllen behindert. Bild 17 läßt diesen Zusammenhang zwischen dem Gang der Geschwindigkeiten und den Protonenaciditäten der Alkoholgruppen erkennen.

Im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff liegt also offensichtlich ein ganz anderer Mechanismus vor als im Toluol, wo die Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole mit den Protonenaciditäten ihrer OH-Gruppen ansteigen.

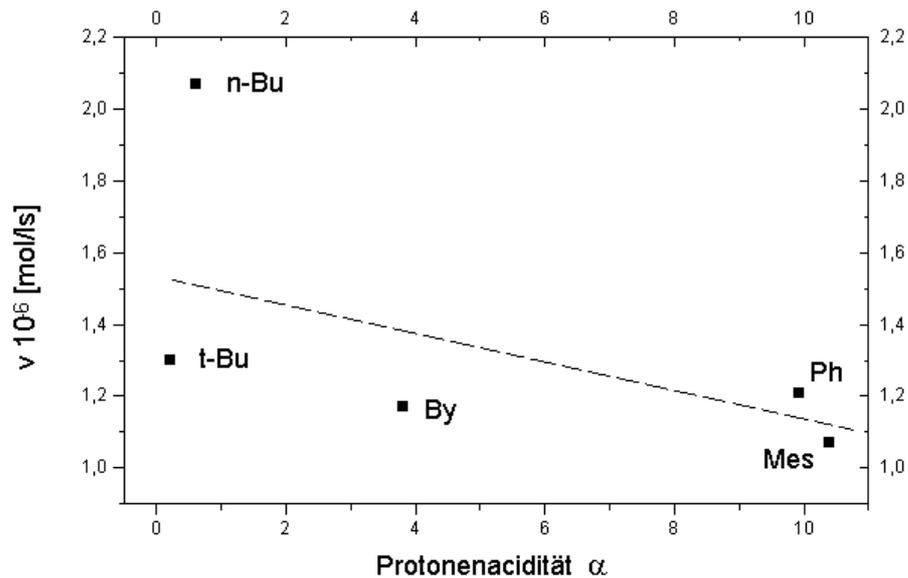


Bild 17: Der Einfluß der Protonenacidität auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole in CCl_4

Eine weitere Ursache dieses Verhaltens liegt auch in der strukturellen Verschiedenheit besonders der aromatischen Alkohole in Bezug auf das Lösungsmittel. Je unähnlicher die wandernden Moleküle dem Lösungsmittel CCl_4 sind (Bild 9 auf Seite 65), um so stärker wird die Störung der Struktur desselben sein.

	Benzylalkohol-d ₁	t-Butanol-d ₁	Phenol-d ₁
F_v	1,17	1,00	0,33

Tab.71 Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole in CCl_4 ,

$$T = 303,15 \text{ K, } F_v \text{ berechnet nach (46)}$$

Die deuterierten Alkohole ähneln in ihrem Verhalten den undeuterierten Alkoholen, die Unterschiede zwischen ihren Diffusionsgeschwindigkeiten sind aber etwas größer (Tab.71). Als Beispiel sei nur t-Butanol-d₁ genannt, es wandert dreimal schneller als Phenol-d₁. Verglichen dazu differieren die Wanderungsgeschwindigkeiten der undeuterierten Alkohole (Faktor 1,1) untereinander fast gar nicht. In Tetrachlorkohlenstoff diffundieren die deuterierten Alkohole, wie schon in Toluol beobachtet werden konnte, schneller (Tab.79 auf Seite 95) als ihre undeuterierten Formen. Benzylalkohol-d₁ wandert beispielsweise fast viermal schneller als der undeuterierte Benzylalkohol.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Größe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkohole sowohl von der Gestalt und dem Volumen (V_{ROH}) der wandernden Teilchen, als auch von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Alkohol und den Lösungsmittelmolekülen (CCl_4), die mit der Protonenacidität der Alkoholgruppe ansteigt, bedingt wird.

4.4.2. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Alkohols

Die Erhöhung der Alkoholanfängskonzentration und somit der Anzahl an wanderungsfähigen Teilchen führte, wie schon in Toluol, zu einer Beschleunigung der Diffusion (Bild 18).

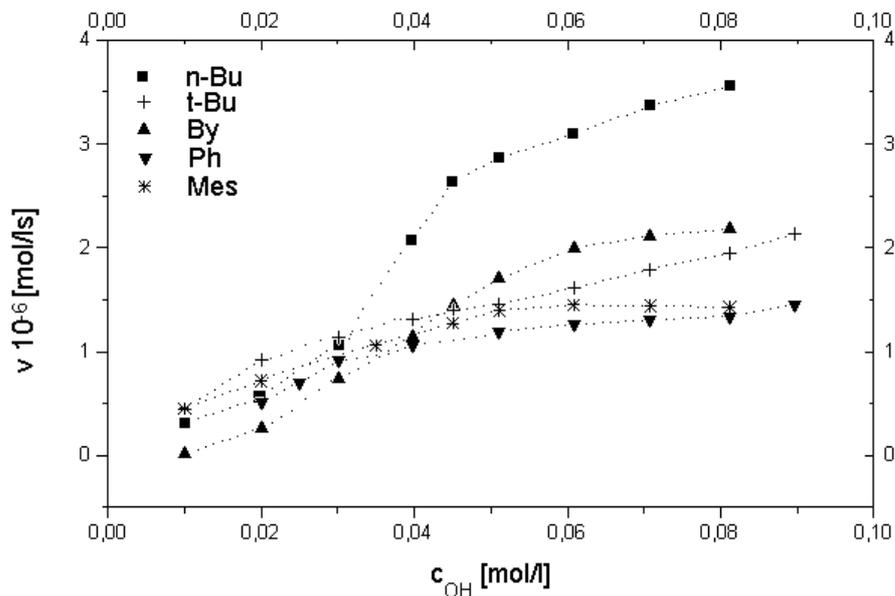


Bild 18: Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in CCl_4 , $T = 303,15$ K

Anhand von Bild 19 erkennt man, daß sich die v/c -Kurve des n-Butanols in CCl_4 aus drei Teilabschnitten mit jeweils unterschiedlichen Anstiegen zusammensetzt.

Im Konzentrationsbereich des ersten Teilabschnitts (A) liegt der Alkohol noch in monomerer, solvatisierter Form vor. Der Anstieg des zweiten Abschnitts (B) ist verglichen zum ersten ($20 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) weitaus steiler ($84 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Das läßt darauf schließen, daß die Bildung von Alkohol-Selbstassoziaten dimerer Struktur zu einer Vergrößerung des Quotienten dc/dt führt. Die Alkohol-Dimere wandern also in der CCl_4 Lösung schneller als die solvatisierten Alkohol-Monomere. Die Ausbildung von größeren Assoziaten des n-Butanols, wie etwa von Trimeren, Ketten oder cyclischen Aggregaten [47, 48], übt ebenfalls einen Einfluß auf die Geschwindig-

keit der Diffusion aus. Dies äußert sich in einem Abknicken der v/c -Kurve im dritten Kurvenabschnitt (C). Hier ist der Anstieg mit $19 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ kleiner als die der zwei vorangegangenen Abschnitte.

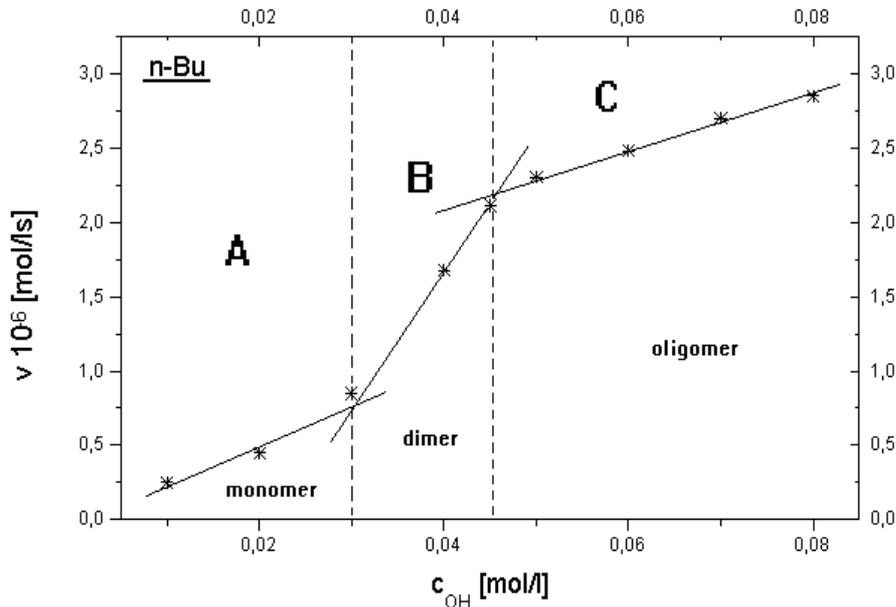


Bild 19 : Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit am Beispiel des n-Butanols in CCl_4

Wurden die Radien der wandernden Teilchen durch die Bildung von Assoziaten dimerer Struktur im Vergleich zu den solvatisierten Alkoholmolekülen geringer, so führt die Bildung von höhermolekularen Assoziaten zu einer Vergrößerung derselben. Die daraus folgende Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit erklärt sich durch die zwischen v und dem Radius des wandernden Teilchens bestehende umgekehrte Proportionalität (7).

Verglichen mit Toluol lag im Lösungsmittel CCl_4 die Konzentration, bei der eine merkliche Selbstassoziation spektroskopisch erkennbar war, bei weitaus niedrigeren Werten. Dieser Sachverhalt lässt sich durch die im Toluol bestehenden konkurrierenden Wasserstoffbrücken zwischen den Alkohol- und den Lösungsmittelmolekülen, die eine Selbstassoziation erheblich unterdrücken, erklären.

4.4.3. Die Abhängigkeit der Diffusion vom Protonenakzeptor

Beim Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in aminhaltigen CCl_4 Lösungen miteinander, ergab sich annähernd eine den äquivalenten Toluollösungen umgekehrte Abstu-

fung (Tab.72-74). Hierbei ist der Vergleichsfaktor F_v auf den für die jeweilige aminhaltige CCl_4 Lösung des t-Butanols bestimmten Wert normiert worden.

	n-Butanol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	<i>t-Butanol</i>	Phenol
F_v	1,60	1,28	1,06	1,00	0,96

Tab.72: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in pyridinhaltiger CCl_4 Lösung

Die Rangfolge der Geschwindigkeiten der Alkohole, ohne t-Butanol, bleibt unabhängig vom zugesetzten Amin für alle Tetrachlorkohlenstofflösungen erhalten.

	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	Phenol
F_v	1,54	1,00	0,96	0,83	0,65

Tab.73: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in lutidinhaltiger CCl_4 Lösung

Die Wanderungsgeschwindigkeit des t-Butanols ist für die aminfreie und für die lutidin- bzw. kollidinhaltigen CCl_4 Lösungen die, nach der für n-Butanol bestimmten Geschwindigkeit, zweitgrößte. In einer pyridinhaltigen Lösung liegt sie hingegen zahlenmäßig zwischen 2,4,6-Mesitol und Phenol. Eine Ursache für die abweichende Stellung des t-Butanols in einer pyridinhaltigen Lösungen ist nicht erkennbar.

	n-Butanol	t-Butanol	Benzylalkohol	2,4,6-Mesitol	Phenol
F_v	1,49	1,00	0,83	0,73	0,55

Tab.74: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in kollidinhaltiger CCl_4 Lösung

Betrachtet man die Diffusionsgeschwindigkeiten jeweils eines Alkohols in Abhängigkeit von dem seiner CCl_4 Lösung zugesetzten Amin, so ergibt sich, wie schon bei den Untersuchungen im Toluol, eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit steigendem pKa-Wert des Protonenakzeptors (Bild 20).

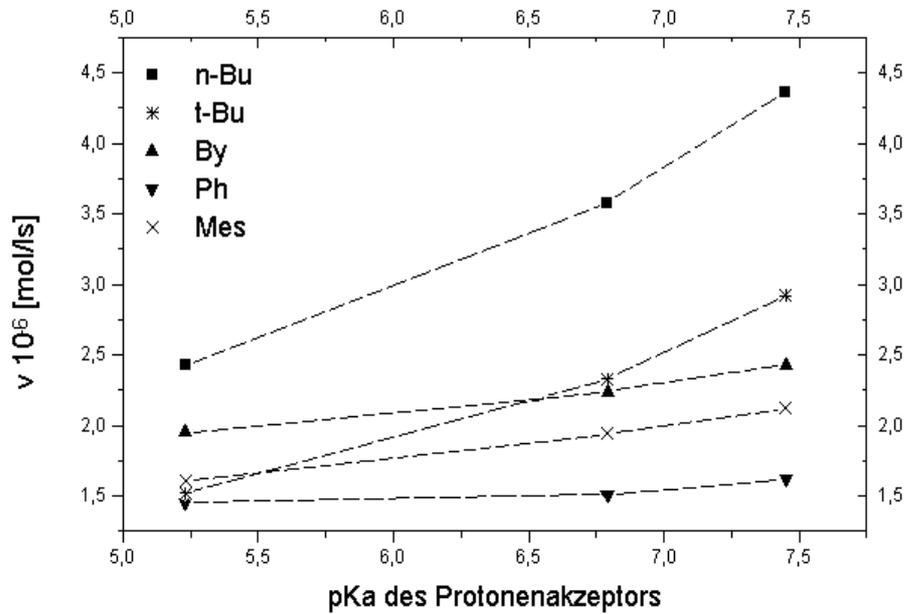


Bild 20: Der Einfluß des pKa Wertes des Protonenakzeptors auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole in den aminhaltigen CCl_4 Lösungen, $T = 303,15 \text{ K}$

Die Diffusionsgeschwindigkeiten ein und desselben Alkohols in den aminhaltigen CCl_4 Lösungen steigen tendenziell mit den K und $-\Delta H$ Werten seiner gebildeten Alkohol-Amin-Assoziat (Bild 21, 22) an.

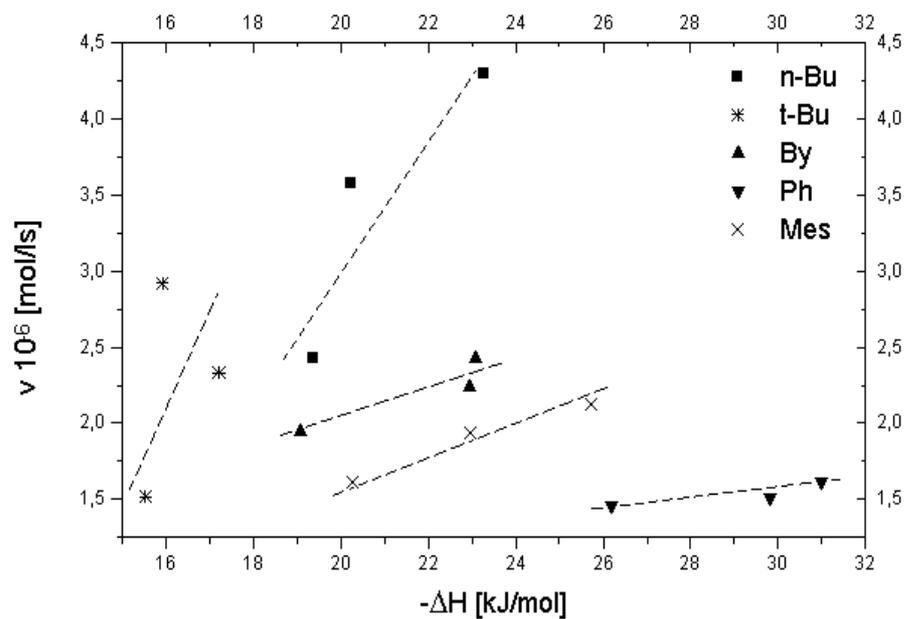


Bild 21: Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkohole von der Enthalpie des gebildeten Alkohol-Amin-Assoziates in CCl_4

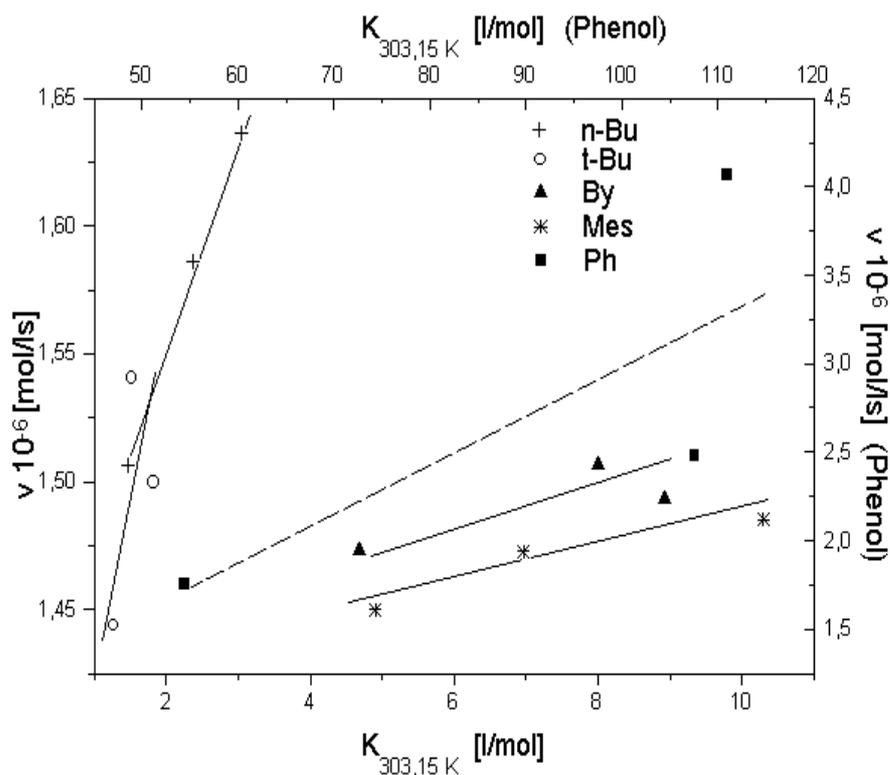


Bild 22: Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkohole von der Gleichgewichtskonstante des gebildeten Alkohol-Amin-Assoziates in CCl_4 , $T = 303,15\text{ K}$

Die Systeme des t-Butanols und des Benzylalkohols mit 2,4,6-Kollidin bilden dabei eine Ausnahme. Dafür kann wieder die mit zunehmendem Substitutionsgrad der Akzeptorbasen (2,4,6-Kollidin) auftretende Behinderung der Assoziatbildung verantwortlich gemacht werden. Ein ähnliches Verhalten konnte auch in Toluol (Bild 13-15 auf den Seiten 70-72) beobachtet werden, was beweist, daß auch nach Wechsel des Lösungsmittels der Einfluß der Wasserstoffbrückenbildung auf die Diffusion erhalten bleibt.

In Tabelle 75 werden die Diffusionsgeschwindigkeiten aller untersuchter Alkohole miteinander verglichen. Der Vergleichsfaktor F_v wurde auf den Wert der Diffusionsgeschwindigkeit des reinen t-Butanols in CCl_4 normiert.

Das t-Butanol diffundiert beispielsweise in seiner kollidinhaltenen CCl_4 Lösung bezogen auf das reine Lösungsmittel mehr als doppelt so schnell.

Akzeptor	-----	Pyridin	2,4-Lutidin	2,4,6-Kollidin
Alkohol	F_v	F_v	F_v	F_v
n-Butanol	1,59	1,87	2,75	3,35
t-Butanol	1,00	1,17	1,79	2,25
Benzylalkohol	0,90	1,50	1,72	1,87
Phenol	0,93	1,12	1,16	1,25
2,4,6-Mesitol	0,82	1,24	1,49	1,63
t-Butanol-d ₁	3,07	5,14	5,31	-----
Benzylalkohol-d ₁	3,58	4,80	5,85	-----
Phenol-d ₁	1,02	1,77	2,32	-----

Tab.75: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten eines Alkohols in Abhängigkeit vom zugesetzten Amin, im Lösungsmittel CCl₄ bei T = 303,15 K, F_v (44)

Die differierenden Wanderungsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Alkohole werden wieder, wie schon in den reinen CCl₄ Lösungen, durch die unterschiedliche Größe (V , r) und Gestalt der wandernden Teilchen hervorgerufen. Beim Betrachten der Amin-Assoziat der Alkohole (Bild 30 auf Seite 95) erkennt man, daß es sich um genau definierte 1:1-Komplexe zwischen einem Alkohol- und einem Aminmolekül handelt. Durch die Bildung dieser Wasserstoffbrücke wird die Alkoholgruppe in Bezug auf die Lösungsmittelmoleküle abgeschirmt. Bedenkt man das ein Alkoholmolekül im reinen Lösungsmittel (CCl₄) durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der OH-Gruppe und mehreren CCl₄ Molekülen von einer voluminösen Solvathülle umgebenen ist, ist ein 1:1-Alkohol-Amin-Assoziat verglichen dazu weitaus kleiner. Nach Gleichung (7) sind die Teilchen mit den kleineren Radien, also die assoziierten Alkohole, bei der Wanderung die schnelleren.

Vergleicht man die Wanderungsgeschwindigkeiten der untersuchten Alkohole in einer ein und dasselbe Amin enthaltenden CCl₄ Lösung, so fällt auf, daß die Werte für K und $-\Delta H$ sich dazu annähernd umgekehrt proportional verhalten (Bild 28, 29 auf den Seiten 92, 93). Ein vergleichbarer Zusammenhang läßt sich auch zwischen der Geschwindigkeit und den Volumina der reinen Alkohole in CCl₄ erkennen.

Die deuterierten Alkohole wandern in ihren aminhaltigen CCl₄ Lösungen schneller als die analogen undeuterierten Alkohole (Tab.79 auf Seite 96). Die Tabelle 76 zeigt, daß auch die Geschwindigkeit dieser Alkohole mit dem pKa Wert des Amins ansteigt.

Alkohol	Benzylalkohol-d ₁	t-Butanol-d ₁	Phenol-d ₁
Akzeptor	F _v	F _v	F _v
-----	1,17	1,00	0,33
Pyridin	1,56	1,67	0,58
2,4-Lutidin	1,90	1,73	0,76

Tab.76: Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole in CCl₄, T = 303,15 K

Phenol-d₁ wandert wie schon bei den undeuterierten Alkoholen beobachtet werden konnte langsamer als Benzylalkohol-d₁ und hat damit die kleinste Wanderungsgeschwindigkeit.

Auch bei den deuterierten Alkoholen nehmen die Systeme des t-Butanols eine Sonderstellung ein. Der Vergleichsfaktor F_v wurde auf die Wanderungsgeschwindigkeit von t-Butanol-d₁ in CCl₄ normiert (46).

Abschließend sei noch einmal vermerkt, daß der Zusatz eines tertiären Amins unabhängig von der Art des Alkohols in CCl₄ stets zu einer Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit führt. Je stärker ein Alkohol durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum zugesetzten Amin in Bezug auf das Lösungsmittel (CCl₄) abgeschirmt ist, um so schneller wandert er verglichen zu seiner aminfreien Lösung. Die Rangfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkohole untereinander bleibt dabei im wesentlichen erhalten (Tab.75).

4.4.4. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des Protonenakzeptors

Bei der Untersuchung des Systems 2,4,6-Mesitol/ Pyridin in Toluol wurde ein Zusammenhang zwischen dem Assoziationsgrad ($A_{OH} = \frac{c_{OH}^A}{c_{OH}^0}$) des Alkohols und der Diffusionsgeschwindigkeit entdeckt. Wenn genau die Hälfte des eingesetzten 2,4,6-Mesitols (0,02 mol/l) mit den Pyridinmolekülen Assoziate bildet, erreicht die Diffusionsgeschwindigkeit ein Maximum.

Um ausschließen zu können, daß es sich um einen vom Lösungsmittel verursachten Effekt handelt, wurde das gleiche System in CCl_4 untersucht. Dabei wurde die Pyridinkonzentration zwischen 0 und 0,23 mol/l variiert, die Einwaagekonzentration des 2,4,6-Mesitols wurde mit 0,04 mol/l konstant gehalten.

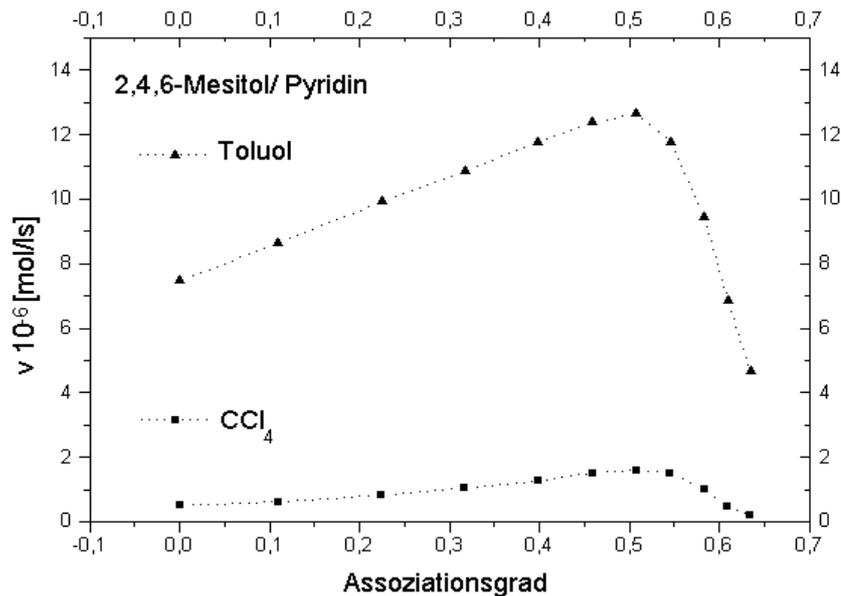


Bild 23: Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit vom Assoziationsgrad des wandernden Alkohols am Beispiel des Systems 2,4,6-Mesitol/ Pyridin in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4 , $T = 303,15 \text{ K}$

Wie in Bild 23 zu sehen ist, bleibt der beschleunigende Einfluß der Bildung von Assoziatkomplexen (Tab.41 auf Seite 51) auf die Diffusion der Alkoholmoleküle auch nach Wechsel des Lösungsmittels erhalten. Die Verlaufsformen der v/A_{OH} -Kurven sind praktisch gleich. Die in CCl_4 bestimmten Diffusionsgeschwindigkeiten sind allerdings weitaus geringer als die im Lösungsmittel Toluol. Bei einem Assoziationsgrad von 0,5 beträgt die Diffusionsgeschwindigkeit von 2,4,6-Mesitol in Toluol fast das Achtfache seiner Geschwindigkeit in CCl_4 . Im Konzentrationsintervall von 0 bis 0,22 mol/l (Pyridin) steigt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Aminkonzentration stetig an. Bei einem Assoziationsgrad von ca. 0,5 kann für sie ein Maximum beobachtet werden. Wenn der Pyridingehalt der Lösung weiter erhöht wird, so daß mehr als die Hälfte des eingesetzten Alkohols in assoziierter Form vorliegt ($A_{\text{OH}} > 0,5$), erfolgt eine Verlangsamung der Diffusion. Die Ursachen dieses starken, vom verwendeten Lösungsmittel unabhängigen Geschwindigkeitsabfalls sind noch nicht vollständig geklärt. Möglicherweise existiert bei einem Assoziationsgrad von 0 bis 0,5 eine für die Diffusion besonders

günstige Anordnung von Alkohol und Amin Molekülen zueinander, die bei einer weiteren Erhöhung des Aminanteils zunehmend gestört wird.

4.4.5. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur führt in CCl₄ unabhängig vom untersuchten System zu einer Beschleunigung der Diffusion (Tab.77).

Akzeptor	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{n-Bu}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{t-Bu}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{By}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{Ph}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{Mes}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{t-BuOD}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{ByOD}$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{PhOD}$
-----	3,40	7,13	5,00	4,40	2,20	3,67	2,87	1,00*
Pyridin	4,93	2,87	0,40	0,47	1,07	6,53	3,60	5,20*
2,4-Lutidin	3,87	2,67	0,33	0,33	0,53	3,40	3,33	10,47*
2,4,6-Kollidin	4,00	1,60	7,20	0,40	3,20	-----	-----	-----

Tab. 77: Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeiten der untersuchten Alkohole in CCl₄,

$$\frac{\Delta v}{\Delta T} \text{ in } 10^{-8} \text{ mol/l} \cdot \text{s} \cdot \text{K}, c_{OH}^0 = 0,04 \text{ mol/l bzw. } * c_{OH}^0 = 0,02 \text{ mol/l}$$

Wie schon erwähnt (4.3.5.), treten hierbei zwei gegensätzliche Effekte in Erscheinung. In den aminhaltigen Lösungen wird das Gleichgewicht bei einer Temperaturerhöhung zugunsten des freien Alkohols verschoben. Da, wie in Abschnitt 4.4.4. festgestellt wurde, die Diffusionsgeschwindigkeit vom Assoziationsgrad des Alkohols abhängig ist, sollte sie mit jeder Abweichung vom idealen Wert $A_{OH} = 0,5$ geringer werden. Andererseits führt eine höhere Temperatur aber auch zu einer Steigerung der Teilchenbeweglichkeit sowie einer Abnahme von Lösungsdichte und Lösungsviskosität, was wiederum eine Beschleunigung der Diffusion hervorruft. Auch hier läßt sich auf Grund der auftretenden, gegensätzlichen Effekte, keine konkrete Aussage über die genaue Ursache des uneinheitlichen Verhaltens machen. Vielmehr muß es als Resultat der verschiedenen sich wechselseitig beeinflussenden Faktoren betrachtet werden. Darum werden die Werte der Tabellen 68 und 77 auch in Zukunft noch erheblichen Spielraum für die Diskussion der Wirkung der verschiedenen, für die Diffusion verantwortlichen Kräfte bieten.

4.5. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Diffusion von Alkoholen

Die beiden für die Diffusionsversuche ausgewählten Lösungsmittel sind von unterschiedlicher Polarität. Die Stärke der auftretenden Lösungsmittelleffekte [103, 104] ist wesentlich von ihr abhängig. Während Tetrachlorkohlenstoff zu den unpolaren Solventien zählt, ist Toluol ein Vertreter der Gruppe der polaren.

Durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von Alkohol und Lösungsmittel kommt es zur Ausbildung einer Solvathülle. Bedenkt man, daß zur elektrostatischen Absättigung eines Alkoholmoleküls durch die Bildung eines Alkohol-Amin-Assoziates nur ein Aminmolekül nötig ist (Bild 30 auf Seite 95), so werden die Radien der solvatisierten Alkoholmoleküle durch ihre Fähigkeit mit mehr als einem Solvensmolekül in Wechselwirkung zu treten, verständlicherweise größer sein als die der Alkohol-Amin-Assoziats.

Im Lösungsmittel Toluol sind die Alkohole aber auch in der Lage Wasserstoffbrücken zu den π -Elektronen des aromatischen Rings auszubilden (Bild 24). Darum wird ein Alkoholmolekül in diesem Solvens, anders als im CCl_4 , durch die Bildung eines Assoziats mit genau einem Toluolmolekül [23] ladungsmäßig abgesättigt sein.

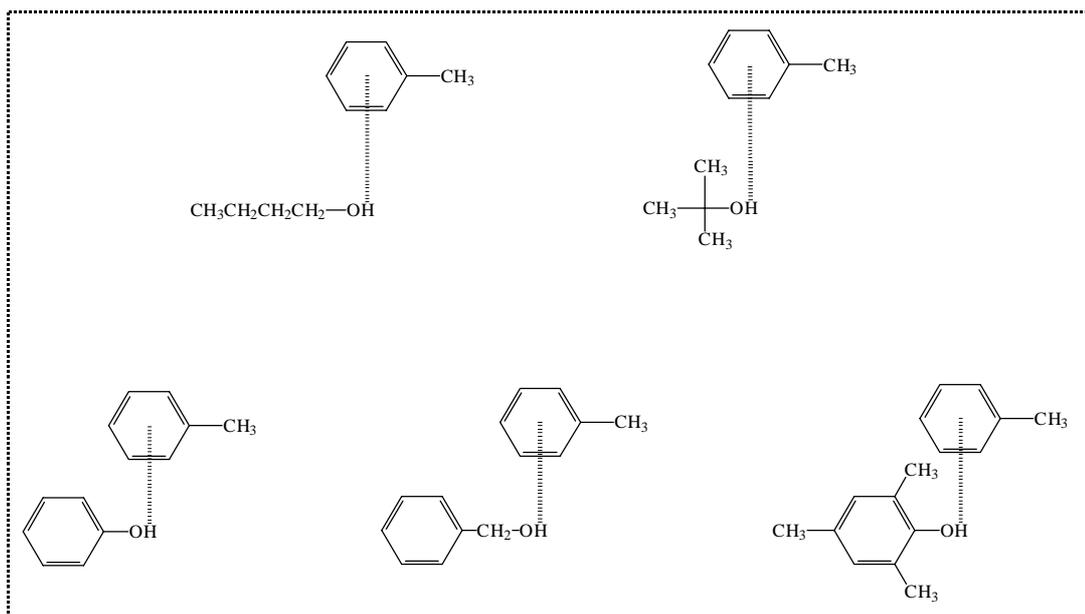


Bild 24: Schematische Darstellung der möglichen 1:1-Assoziate der untersuchten Alkohole mit Toluol

Diese Wechselwirkungen sind auf Grund der geringen Basizität des aromatischen Rings [92]

erwartungsgemäß schwach [21-27], äußern sich aber durch eine deutliche Verschiebung der OH-Valenzschwingungsbande (Tab.15-21 auf den Seiten 36-39) beim Wechsel des Lösungsmittels von CCl₄ zu Toluol. Die Bildung dieser Wasserstoffbrücke steht in Konkurrenz zur Eigenassoziation der Alkohole, deren Grad aus diesem Grund in Toluol deutlich herabgesetzt wird.

Im Tetrachlorkohlenstoff sind die Wechselwirkungen zwischen Solvens und den solvatisierten Molekülen erheblich geringer. Deshalb werden hier auch mehr Lösungsmittelmoleküle nötig sein, um die Alkoholgruppe in Bezug auf die umgebende Lösung abzuschirmen. Auf Grund dieser geringen Wechselwirkungsstärke zwischen Alkohol und CCl₄ beginnt die Selbstassoziation der Alkoholmoleküle schon bei niedrigeren Konzentrationen [105] als im Toluol (Bild 12 und 19 auf den Seiten 69 und 80).

Betrachtet man die Diffusionsgeschwindigkeiten der aromatischen Alkohole in CCl₄, fällt auf, daß diese erheblich kleiner als die in Toluol (Tab.78) ermittelten Werte sind. Beispielsweise wandert Phenol in Toluol ca. elfmal schneller als in Tetrachlorkohlenstoff.

Akzeptor	-----	Pyridin	2,4-Lutidin	2,4,6-Kollidin
Alkohol	$\frac{v_{\text{Tol}}}{v_{\text{CCl}_4}}$	$\frac{v_{\text{Tol}}}{v_{\text{CCl}_4}}$	$\frac{v_{\text{Tol}}}{v_{\text{CCl}_4}}$	$\frac{v_{\text{Tol}}}{v_{\text{CCl}_4}}$
n-Butanol	0,81	1,00	0,78	0,57
t-Butanol	1,00	0,78	0,58	0,71
Benzylalkohol	10,32	6,13	6,20	7,10
Phenol	11,17	10,23	11,74	11,22
2,4,6-Mesitol	10,89	7,69	6,56	6,95
t-Butanol-d ₁	3,22	2,44	2,41	-----
Benzylalkohol-d ₁	6,13	2,22	2,55	-----
Phenol-d ₁	27,44*	16,77*	17,28*	-----

Tab.78: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohol-Systeme in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel, * $v_{0,04\text{ M}} / v_{0,02\text{ M}}$

Die für die aliphatischen Alkohole in beiden Lösungsmitteln bestimmten Geschwindigkeiten

unterscheiden sich hingegen nur minimal. Dabei sind die für diese Alkohole in Tetrachlorkohlenstofflösungen ermittelten Werte meist etwas größer. Die Wanderungsgeschwindigkeit des n-Butanols in Toluol beträgt beispielsweise $\frac{4}{5}$ seiner Geschwindigkeit in CCl_4 für t-Butanol sind beide Werte sogar gleich. Dichte und Viskosität der CCl_4 Lösungen (Tab.47-48 auf den Seiten 57-58) sind im Vergleich zu den Toluollösungen derselben Alkohole fast doppelt so groß. Im Fall von n-Butanol ist das Verhältnis beider Viskositäten $\frac{\eta_r}{\eta_{\text{CCl}_4}} = \frac{1}{2}$ und für t-Butanol $\frac{3}{5}$. Da nach Gleichung (7) Geschwindigkeit und Viskosität umgekehrt proportional zueinander sind, sollte die Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Viskosität fallen, also für die viskosereren CCl_4 Lösungen eines Alkohols kleiner sein als für die äquivalenten Toluollösungen, daß konnte so aber nicht beobachtet werden. Was darauf hinweist, daß die Viskosität der Lösung und somit auch ihre Dichte offensichtlich nicht den wesentlichen geschwindigkeitsbestimmenden Faktor bei der Wanderung der Alkohole darstellt.

Bei weiterer Betrachtung der Werte aus Tabelle 78 fallen die großen Unterschiede zwischen den aliphatischen und aromatischen Alkoholen auf. Die strukturelle Ähnlichkeit der aromatischen Alkohole mit den Toluolmolekülen (Bild 9 auf Seite 65) erlaubt, verglichen zu den aliphatischen Alkoholen, eine geringere Störung der „schichtähnlichen“ Anordnung [106, 107] der Toluolmoleküle (Bild 25). Die aromatischen Alkohole können sich also besser zwischen den Solvensmolekülen einpassen.

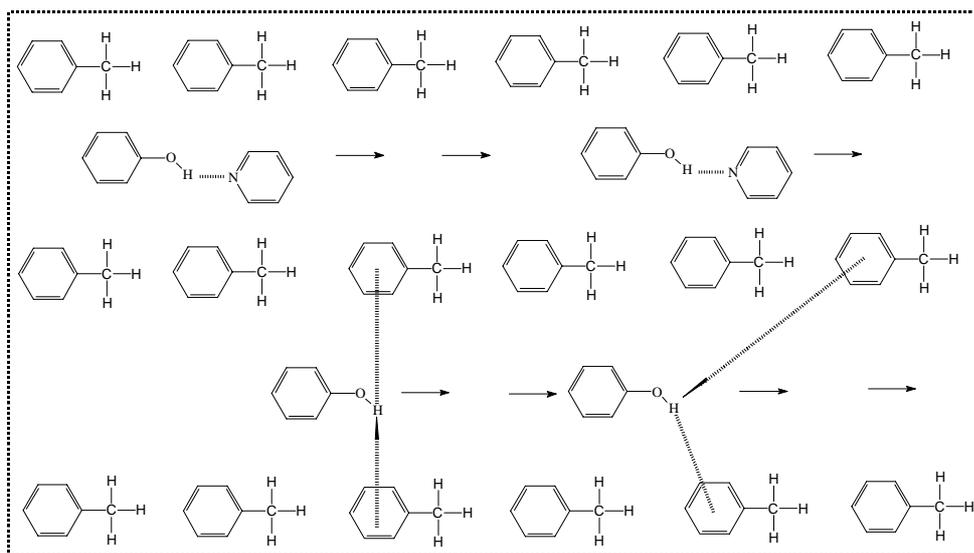


Bild 25: Darstellung der möglichen Anordnung der Moleküle in einer Toluollösung des Phenols mit Pyridin

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Alkohol- und Toluolmolekülen wirkt zu-

sätzlich orientierend auf die Alkoholmoleküle. Das begünstigt die Diffusion dieser, in Abhängigkeit von der Größe der Gleichgewichtskonstanten (K). Die Affinität der aliphatischen Alkohole zur Bildung von Alkohol-Toluol-Assoziaten ist geringer als die der aromatischen (Tab.50 auf Seite 59), weshalb diese in Toluol (Tab.58 auf Seite 64) auch langsamer wandern. Eine weitere Folge der bevorzugten Anordnung der Moleküle in den Toluollösungen ist eine verglichen zum CCl_4 weitaus geringere Behinderung der Alkoholwanderung durch Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen.

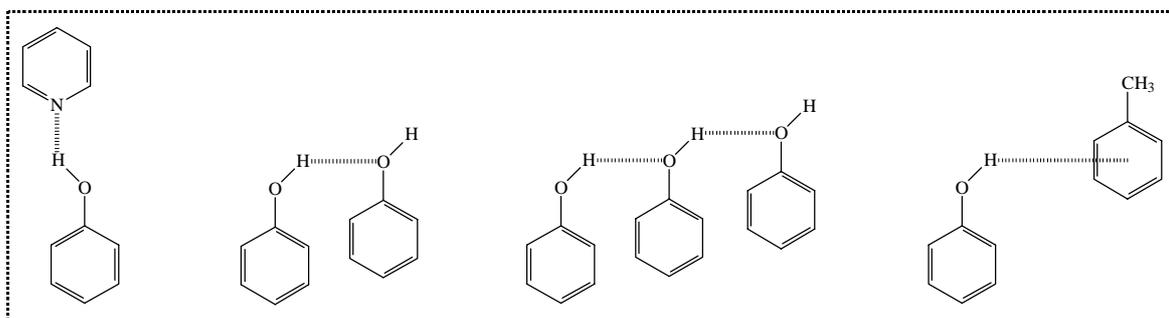


Bild 26: Schematische Darstellung einiger Alkohol-Akzeptor-Assoziat, am Beispiel des Phenols mit Pyridin, Phenol und Toluol als Akzeptormoleküle

Im Lösungsmittel CCl_4 führen die auftretenden Quadrupol-Wechselwirkungen zur Solvation der Alkoholmoleküle. Der Radius einer solchen diffusen Solvathülle wird weitaus größer sein, als der eines 1:1-Alkohol-Toluol-Assoziates (Bild 24 auf Seite 88).

Die fast kugelförmige Gestalt der CCl_4 Moleküle erlaubt eine dichtere Molekülanordnung (Bild 27) als im Toluol. Der Zusatz eines Alkohols führt zu einer Störung dieser Vorzugsordnung. Für die aromatischen Alkohole wird dieser Effekt verglichen mit den aliphatischen auf Grund ihrer größeren Molekülvolumina (Tab.70 auf Seite 76) stärker sein. Die Molekülstruktur der aliphatischen Alkohole ähnelt dem Lösungsmittel CCl_4 noch am ehesten. Die Beeinträchtigung der Wanderung eines Alkoholmoleküls in der Lösung nimmt also mit dem Molekülvolumen desselben Alkohols zu (Bild 16 auf Seite 77).

Einen weiteren Einfluß auf die Diffusion üben die Wechselwirkungskräfte zwischen einem Alkohol und den Molekülen des Lösungsmittels aus. Der Alkohol kann mit um so mehr CCl_4 Molekülen in Wechselwirkung treten, je größer die Elektronenakzeptoraffinität seines Alkoholprotons ist, davon ist auch die Größe seiner Solvathülle abhängig. Je acider ein Alkohol ist, um so langsamer wandert er in CCl_4 , verursacht durch die damit zunehmenden, die Diffusion

behindernden Wechselwirkungen zu diesem Lösungsmittel. Im Toluol existiert eine genau umgekehrte Abhängigkeit, hier steigen die Geschwindigkeiten mit den Protonenaciditäten der wandernden Alkohole an. Der Grund dafür ist, wie schon erwähnt, der beschleunigende Einfluß der Bildung von Alkohol-Toluol-Assoziaten auf die Diffusion.

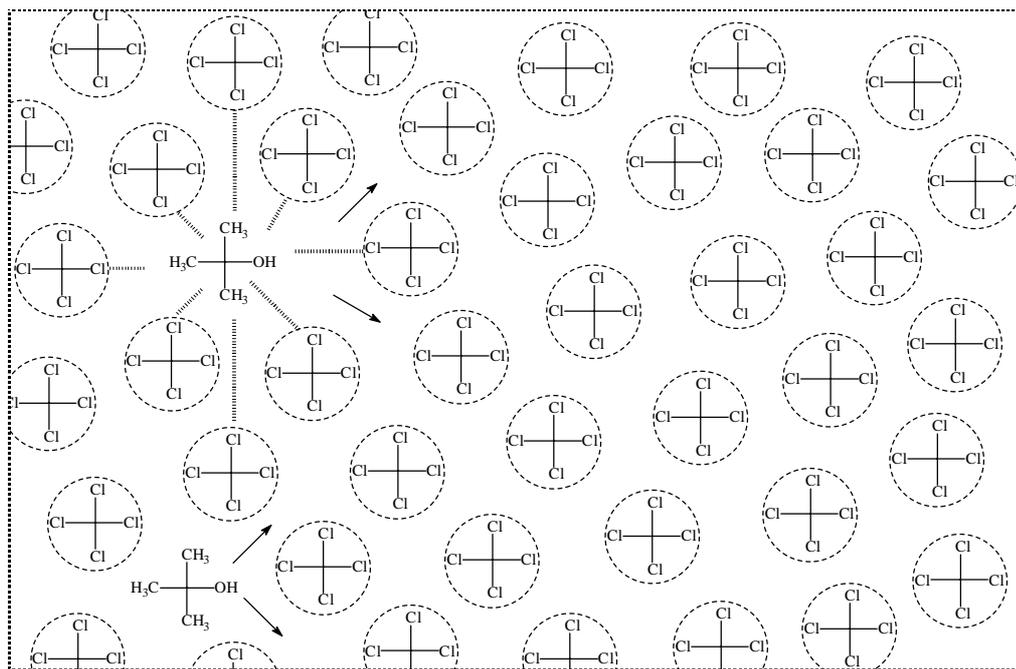


Bild 27: Schematische Darstellung der möglichen Anordnung der Moleküle in einer CCl_4 Lösung des t-Butanols

Sowohl in CCl_4 als auch in Toluol steigt die Diffusionsgeschwindigkeit ein und desselben Alkohols bei Zusatz eines tertiären aromatischen Amins, verglichen zu seiner für die aminfreie Lösung desselben Alkohols bestimmten Geschwindigkeit an, minimale Abweichungen zeigen die Systeme von t-Butanol, Benzylalkohol, Benzylalkohol- d_1 in Toluol. Dieser Effekt ist abhängig von der Basizität des zugesetzten Akzeptors (pK_a) und den K -Werten der gebildeten Assoziat (Bild 13, 15, 20 und 22 auf den Seiten 70, 72, 82 und 83). Die Geschwindigkeiten der Alkohole in den aminhaltigen Lösungen steigen also in der Reihenfolge von Pyridin über 2,4-Lutidin bis hin zum 2,4,6-Kollidin an. Die einzige Ausnahme bildet das System n-Butanol/2,4,6-Kollidin in Toluol, was als Folge der sterischen Hinderung seiner Assoziation zu verstehen ist.

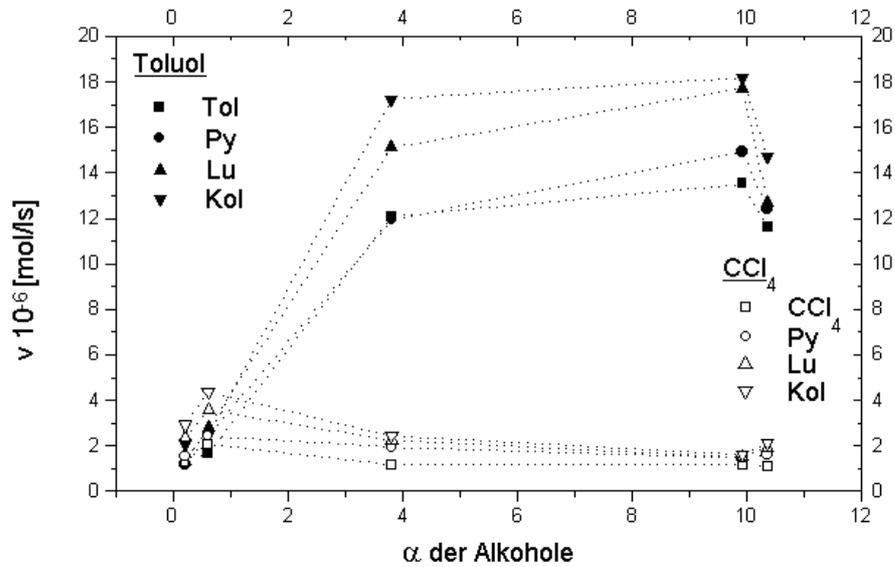


Bild 28: Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkohole von den α Werten ihrer OH-Protonen in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4 , $T = 303,15 \text{ K}$

Betrachtet man die Diffusionsgeschwindigkeiten aller untersuchten Alkohole innerhalb einer ein und denselben Akzeptor enthaltenden Toluollösung wird erkennbar, daß ein Alkohol um so schneller wandert je acider er ist und um so größer die K Werte seiner Amin-Assoziat sind (Bild 28, 29).

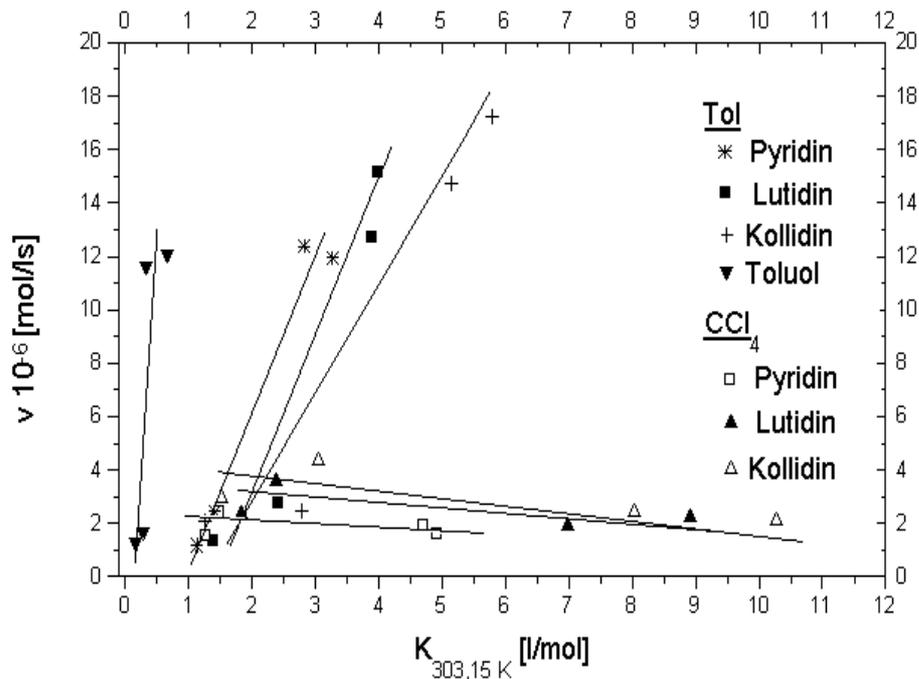


Bild 29: Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Gleichgewichtskonstante des gebildeten Alkohol-Amin-Assoziates bei $T = 303,15 \text{ K}$ in Toluol und CCl_4

eines Alkohols führt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zur Abschirmung der OH-Gruppe in Bezug auf das sie umgebende Lösungsmittel. Der Radius eines Alkohol-Amin-Assoziates ist kleiner als der des gleichen von einer voluminösen Solvathülle umgebenen Alkohols. Dieser abschirmende Effekt ist um so stärker, je fester die entstandene Wasserstoffbrücke dieses Alkohols mit dem Amin ist, relativ dazu steigt auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Alkohols an. Das erklärt die Zunahme der Geschwindigkeit in der Reihenfolge von Pyridin über 2,4-Lutidin zu 2,4,6-Kollidin.

Um zu beweisen, daß schon die Bildung der relativ schwachen Assoziat zwischen Toluol und den aromatischen Alkoholen zur Beschleunigung der Diffusion führt, wurde ein Experiment am System 2,4,6-Mesitol/Toluol in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Toluol fungiert als Protonenakzeptorbase. Die Konzentration des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten 2,4,6-Mesitols betrug stets 0,042 mol/l. Der Anteil des zugesetzten Toluol variierte zwischen 0 und 100%. Bild 31 zeigt ein Ansteigen der Diffusionsgeschwindigkeit des Alkohols mit zunehmendem Gehalt an Toluol.

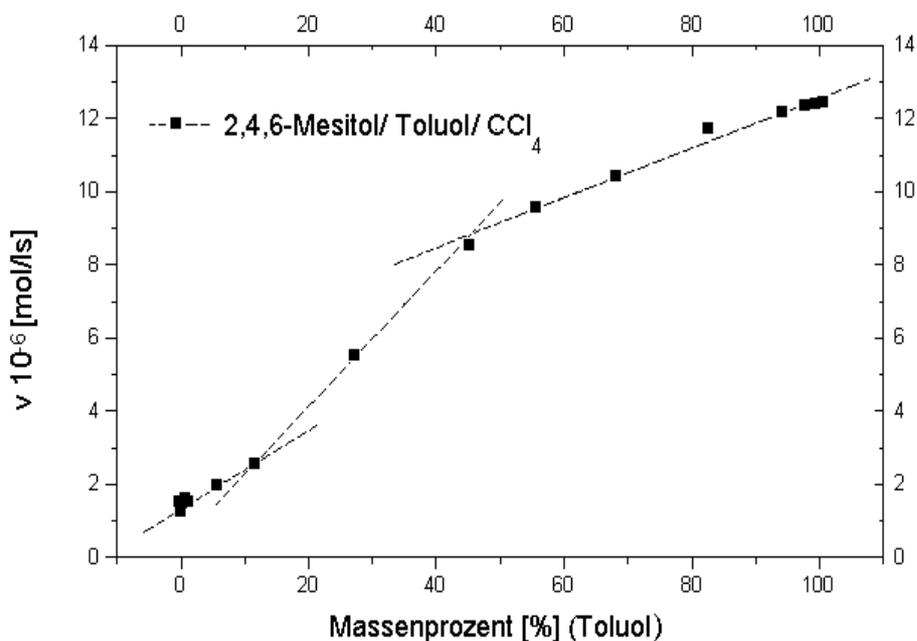


Bild 31: Einfluß des Toluolgehalts einer CCl_4 Lösung auf die Diffusionsgeschwindigkeit des 2,4,6-Mesitol, $T = 303,15 \text{ K}$

Verfolgt man die Geschwindigkeitskurve beginnend bei der reinen CCl_4 Lösung des 2,4,6-Mesitols, erkennt man einen leichten Anstieg der Wanderungsgeschwindigkeit bis zu 15% Toluolanteil ($9,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \cdot \text{s} \cdot \%$). Diese erhöht sich bei einem Toluolanteil von 15 bis 45%

weiter ($1,78 \cdot 10^{-7}$ mol/l*s*%). In diesem Intervall kommt es zunehmend zu einer Störung der bevorzugten Anordnung der Tetrachlorkohlenstoffmoleküle in der Lösung. Die Alkoholmoleküle werden durch die Bildung von Wasserstoffbrücken mit den Toluolmolekülen in Bezug auf CCl₄ immer mehr abgeschirmt. Im Bereich von 45 bis 100% Toluolanteil beginnt die Vorzugsordnung der Lösung der des reinen Toluols immer stärker zu ähneln. Sie ist aber dennoch in Abhängigkeit vom Anteil des Tetrachlorkohlenstoffs in der Lösung gestört. Der Anstieg dieses letzten Kurvenabschnitts beträgt $6,42 \cdot 10^{-8}$ mol/l*s*%. Je geringer der Gehalt an CCl₄ wird, um so mehr verringert sich auch die Behinderung der Alkoholwanderung durch dessen Moleküle.

4.6. Der Einfluß von Isotopeneffekten auf die Diffusion von Alkoholen

Betrachtet man die Werte der Tabelle 79, wird deutlich, daß die deuterierten Alkohole unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel oder zugesetzten Amin stets schneller als ihre undeuterierten Formen wandern. Die Diffusion des t-Butanol-d₁ in Toluol erfolgt beispielsweise fast siebenmal so schneller wie die des undeuterierten t-Butanols im gleichen Lösungsmittel.

Akzeptor		-----	Pyridin	2,4-Lutidin
Alkohol	LM	v_{OD}/v_{OH}	v_{OD}/v_{OH}	v_{OD}/v_{OH}
t-Butanol	Toluol	6,65	13,81	12,33
	CCl ₄	3,07	4,39	2,96
Benzylalkohol	Toluol	2,37	1,16	1,28
	CCl ₄	3,98	3,20	3,11
Phenol	Toluol	2,68	2,58	2,95
	CCl ₄	0,70*	1,30*	2,00*

Tab. 79: Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten deuterierter und undeuterierter Alkohole in den Lösungsmitteln Toluol und CCl₄, * 0,02 mol/l / 0,04 mol/l, T = 303,15 K

Die deuterierten Alkohole wandern im Lösungsmittel CCl₄ langsamer als im Toluol (Tab.78

auf Seite 90). Beispielsweise diffundiert der Benzylalkohol-d₁ in Toluol ca. sechsmal schneller als in CCl₄.

Die Abweichung der Werte $\frac{v_{OD}}{v_{OH}}$ für die Systeme des Phenols-d₁ in CCl₄ ist auf den unzureichenden Deuterierungsgrad der zur Verfügung stehenden Substanz und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Lösungen zurückzuführen.

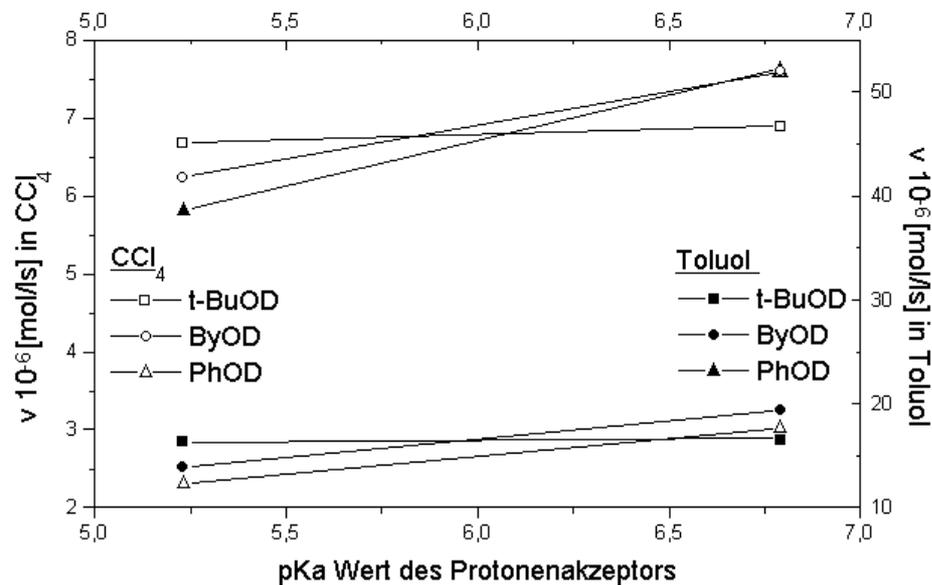


Bild 32: Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit der deuterierten Alkohole vom pKa Wert des zugesetzten Amins in den Lösungsmitteln Toluol und CCl₄

Die Diffusionsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole in den aminhaltigen Lösungen steigen mit dem pKa Wert des zugesetzten Amins an (Bild 32). Die für die unassoziierten Alkohole-d₁ ermittelte Rangfolge bleibt auch nach Zusatz eines tertiären Amins erhalten.

Betrachtet man zusätzlich die Tabellen 62, 67, 71 und 76 auf den Seiten 67, 74, 78 und 85, erkennt man, daß die Abstufung der Diffusionsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole zueinander in CCl₄ nahezu umgekehrt der in Toluol ist, die undeuterten Formen dieser Alkohole zeigen ein vergleichbares Verhalten.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole (t-Butanol und Benzylalkohol) sind wie die Gleichgewichtskonstanten ihrer Alkohol-Amin-Assoziate größer als die entsprechenden Werte ihrer protonierten Formen. Es existiert, wie bei den undeuterten Alkoholen,

eine Proportionalität zwischen der Bildung eines wasserstoffverbrückten Komplexes (K) und der Diffusionsgeschwindigkeit (v) (Bild 33).

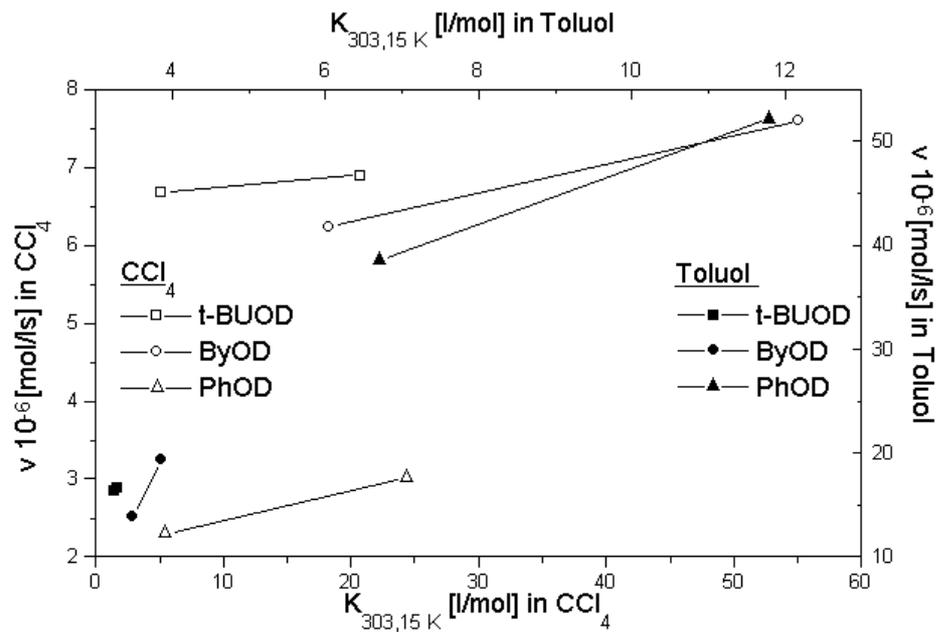


Bild 33: Der Zusammenhang von Diffusionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtskonstante für die Systeme der deuterierten Alkohole in den Lösungsmitteln Toluol und CCl₄, T = 303,15 K

Bei den Systemen der undeuterierten Alkohole wurde noch zusätzlich eine Proportionalität von Wanderungsgeschwindigkeit und den Werten für $-\Delta H$ und Δv beobachtet. Betrachtet man nur die Systeme der deuterierten Alkohole untereinander, zeigen diese ähnliche Relationen. Vergleicht man die deuterierten Alkohole aber unter dem Gesichtspunkt der Assoziatbildung mit den undeuterierten, so lassen sich die Wanderungsgeschwindigkeiten beider Alkoholkategorien nur noch mit den Gleichgewichtskonstanten der jeweils gebildeten Assoziat korrelieren. Die $-\Delta H$ und Δv Werte der Assoziat deuterierter Alkohole sind kleiner als die entsprechenden Werte der undeuterierten Form derselben Alkohole, ihre Gleichgewichtskonstanten hingegen sind größer. Die Tabelle 80 vergleicht die Assoziationskonstanten der untersuchten Alkohol-Akzeptor-Systeme der deuterierten und undeuterierten Alkohole miteinander.

Die Ermittlung der Assoziationsgrößen der Systeme des Phenol-d₁ war auf Grund des geringen Deuterierungsgrades der verfügbaren Substanz nahezu unmöglich. Da die ermittelten Werte deshalb nur unter Vorbehalt betrachtet werden sollten, läßt sich für diese Systeme keine eindeutige Aussage machen.

Akzeptor		Toluol	Pyridin	2,4-Lutidin
Alkohol	LM	$\frac{K_H}{K_D}$	$\frac{K_H}{K_D}$	$\frac{K_H}{K_D}$
t-Butanol	Toluol	-----	0,75	0,82
	CCl ₄	0,45	0,33	0,28
Benzylalkohol	Toluol	-----	0,97	0,78
	CCl ₄	5,32	0,78	0,73
Phenol	Toluol	-----	2,75	2,96
	CCl ₄	1,87	13,91	15,27

Tab. 80: Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten der deuterierten und undeuterierten Alkohole, in den Lösungsmitteln Toluol und CCl₄, T = 303,15 K

Die höheren K Werte der deuterierten Alkohole belegen, die Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der Assoziatbildung. Es treten aber verglichen mit den undeuterierten Alkoholen energieärmere (-ΔH) Wasserstoffbrücken auf. Demzufolge lassen sich die höheren Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole-d₁ als eine Folge der Begünstigung der Assoziatbildung verstehen. Die Gleichgewichtskonstanten machen also eine wesentliche Aussage über den beschleunigenden Einfluß der Wasserstoffbrückenbildung auf den Diffusionsprozess, denn entscheidend ist die Affinität zur Bildung einer Wasserstoffbrücke, nicht ihre Stärke.

4.7. Der Einfluß der Lösungsviskosität auf die Diffusion von Alkoholen

Ein Vergleich von Lösungsviskositäten und Wanderungsgeschwindigkeiten der untersuchten Alkohole konnte keinen direkten Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen aufzeigen (Bild 34).

Der Zusatz eines tertiären Amins zu den Lösungen der Alkohole übt in den untersuchten Systemen keinen wesentlichen Einfluß auf deren Viskositäten (Tab.48 auf Seite 58) aus. Einerseits war mit Ansteigen der Viskosität eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit (die Systeme des n-Butanols in CCl₄) zu beobachten, andererseits trat aber auch ein umgekehrtes Verhalten (die Systeme des 2,4,6-Mesitols in CCl₄) auf.

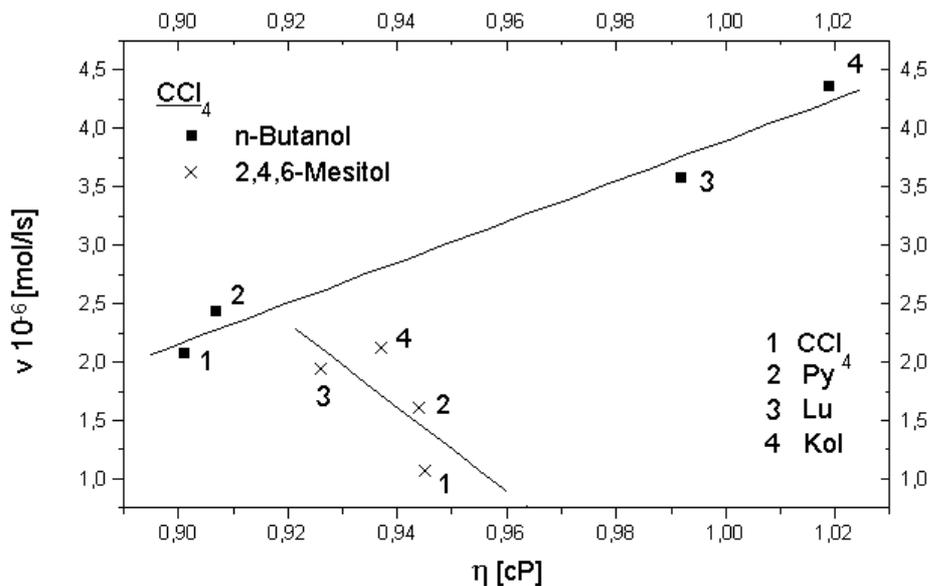


Bild 34: Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Lösungsviskosität am Beispiel von n-Butanol und 2,4,6-Mesityl im Lösungsmittel CCl_4

Die Vermutung [29, 30], daß der Zusatz eines tertiären Amins zur Verringerung der Lösungsviskosität und dadurch stets zu einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit des Alkohols führt, konnte damit hinreichend widerlegt werden. Denn auch andere wichtige Faktoren wie das Molekylvolumen, der Radius und die Gestalt der wandernden Teilchen und ihre Wechselwirkungen zur Umgebung (Lösungsmittel/ Aminzusatz) wie beispielsweise Assoziation, Solvation und ähnliche elektrostatische Wechselwirkungen üben einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Diffusion aus.

Einen weiteren Beweis dafür bieten die Systeme des t-Butanols. Das unassozierte t-Butanol wandert in einer CCl_4 Lösung genau so schnell wie in einer Toluollösung, die Viskositäten dieser zwei Diffusionslösungen unterscheiden sich aber um den Faktor 1,84.

5. Fehlerbetrachtung

Die möglichen Fehlerquellen der Untersuchungen und Berechnungen sind:

- die Einwaage
- die Temperaturmessungen
- die Zeitmessungen
- Störungen der Diffusion durch Erschütterungen
- Störungen der Messungen durch H/ D-Austausch
- Spektrenauswertung durch das Peakfitting
- Abweichungen bei der Linearen Regression

Die Unsicherheit bei der Einwaage der festen Alkohole liegt bei $\pm 0,01$ mg. Für Phenol macht das beispielsweise eine maximale Abweichung von $\pm 0,013$ % für die berechneten Konzentrationen aus. Die Unsicherheit für die Konzentration der flüssigen Alkohole liegt zum Beispiel für n-Butanol bei $\pm 0,136$ %.

Bei der Spektrenregistrierung auftretende Fehler werden durch den für jede Messung unterschiedlichen Wasser- bzw. CO₂-Gehalt der Luft hervorgerufen.

Die Streuung der Werte der maximalen Extinktionen der Valenzschwingungsbanden der unassoziierten Alkoholgruppen liegt bei $\pm 0,08$ %. Somit wird der Fehler für die aus den Extinktionen ermittelten Konzentrationen auch mit $\pm 0,08$ % angesetzt.

Bei der Bandenseparation liegen die Abweichungen vom registrierten Spektrum bei maximal ± 1 %.

Um die Diffusionswerte erheblich verfälschende Erschütterungen zu vermeiden, wurde ausschließlich nachts gemessen. Das Einführen und Entnehmen der Kapillare in das bzw. aus dem Diffusionsgefäß erfolgte so langsam und erschütterungsfrei wie möglich. Ein im Rahmen der Vorversuche durchgeführtes Experiment zur Klärung des Einflusses von Erschütterungen auf die Diffusion zeigte, daß der resultierende Fehler im Lösungsmittel Toluol $\pm 1,5$ % und in Tetrachlorkohlenstoff im ungünstigsten Fall ± 5 % nicht übersteigt. Da alle Ergebnisse auf dem Prinzip der Mehrfachbestimmung (12-fach Bestimmung) beruhen, sollte der Gesamtfehler nach einer Mittelwertbildung geringer sein.

Die Ungenauigkeit der gemessenen Diffusionszeiten lag bei $\pm 0,17$ %, was auch für die berechneten Diffusionsgeschwindigkeiten gilt. Der resultierende Gesamtfehler der Diffusionsmessun

gen beträgt damit $\pm 0,204$ %.

Um Verfälschungen der Konzentrationswerte und somit der berechneten Geschwindigkeiten der deuterierten Alkohole so gering wie möglich zu halten, wurde die OD-Konzentration der Stammlösung während der gesamten Experimente überwacht. Bei auftretendem H/D-Rücktausch wurde der neu bestimmte kleineren Wert der OD-Konzentration zur Berechnung der Geschwindigkeit verwendet.

Die Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung überschritt $\pm 0,1$ K nicht. Aus diesem Grund liegt der Fehler der berechneten Gleichgewichtskonstanten bei $\pm 0,3$ %, der Fehler der ermittelten Enthalpien bei $\pm 0,5$ % und der der Entropien bei $\pm 1,12$ %.

6. Zusammenfassung

Das Diffusionsverhalten verschiedener undeuterierter (n-Butanol, t-Butanol, Benzylalkohol, Phenol, 2,4,6-Mesitol) und deuterierter Alkohole (t-Butanol-d₁, Benzylalkohol-d₁, Phenol-d₁) wurde in den Lösungsmitteln Toluol und Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Alkohole wurden sowohl für die Systeme der unassoziierten Alkohole als auch für ihre ein tertiäres Amin (Pyridin, 2,4-Lutidin, 2,4,6-Kollidin) enthaltenden Systeme ermittelt. Die Aminkonzentration wurde so ausgewählt, daß die Hälfte aller Alkoholmoleküle in der Lösung in assoziierter Form vorlag. Die Bildung von ausschließlich 1:1-Assoziaten wurde vorausgesetzt. Zur Durchführung der Diffusionsexperimente kam die Kapillarzellenmethode nach ANDERSON [77] zum Einsatz. Für alle untersuchten Systeme wurden die thermodynamischen Assoziationsgrößen ($-\Delta H$, $-\Delta S$, K , Δv) ermittelt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte IR-spektroskopisch.

Die Untersuchungen zeigten, daß im Lösungsmittel Toluol die Wanderungsgeschwindigkeiten der aromatischen Alkohole größer waren als die der aliphatischen Alkohole. Für die Geschwindigkeiten der Alkohole in Toluol trat eine proportionale Abhängigkeit von den Gleichgewichtskonstanten der gebildeten Alkohol-Toluol-Assoziate und den Protonenaciditäten der Hydroxylgruppe der wandernden Alkohole auf. Als Ursache für die schnellere Wanderung der aromatischen Alkohole ist die größere molekulare Ähnlichkeit derselben mit den Lösungsmittelmolekülen und die daraus resultierende geringere Störung der bevorzugten Anordnung der Toluolmoleküle. Eine weitere Ursache ist in der stärkeren Begünstigung der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den aromatischen Alkoholen und dem Toluol zu sehen. Diese spezifischen Wechselwirkungen haben einen orientierenden Einfluß auf die Alkoholmoleküle.

Im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff lag ein umgekehrtes Verhalten vor, hier wanderten die aliphatischen schneller als die aromatischen Alkohole. Die Geschwindigkeit der Diffusion verhielt sich proportional zu den in einer CCl₄ Lösung ermittelten Molekülvolumina der untersuchten Alkohole. Es deutet sich ein umgekehrt proportionales Verhalten zwischen der Protonenacidität der Alkohole und ihren Wanderungsgeschwindigkeiten an.

Ein Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkohole in Toluol mit denen in CCl₄ zeigte, daß die aliphatischen Alkohole in beiden Lösungsmitteln nahezu gleich schnell wandern. Die Werte der aromatischen Alkohole in Toluol sind hingegen signifikant größer. Das wird einerseits durch die spezielle Molekülanordnung (schichtähnliche Struktur) [106] des

Toluols, andererseits durch die verglichen mit den aliphatischen Alkoholen stärker ausgeprägte Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit diesem Lösungsmittel verursacht. Beides fehlt im CCl_4 . Ein weiterer Grund ist auch in der großen molekularen Ähnlichkeit der aromatischen Alkohole mit dem Lösungsmittel zusehen.

Die für die Wanderung der reinen Alkohole gefundene Reihenfolge blieb auch nach Zusatz eines tertiären Amins im Wesentlichen erhalten.

Die Zugabe eines tertiären Amins zu den Alkohollösungen rief in beiden Lösungsmitteln eine Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit hervor. Dieser Effekt war von der Stärke der gebildeten Alkohol-Amin-Assoziat (K) und der Basizität des zugesetzten Akzeptors (pK_a) abhängig. Ein Grund für die Beschleunigung der Diffusion ist die mit der Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücke zunehmende Abschirmung der Alkoholgruppe, in Bezug auf das ihn umgebende Lösungsmittel.

Der Effekt der Beschleunigung der Diffusion durch die Bildung von 1:1-Assoziaten (mit Toluol-, Alkohol- oder Aminmolekülen) war im Toluol stärker ausgeprägt als im Tetrachlorkohlenstoff.

Eine Erhöhung des Assoziationsgrades (A_{OH}) im Bereich von 0 bis 0,5 führte zu einer Beschleunigung der Diffusion (2,4,6-Mesitol/ Pyridin). Beim Überschreiten des Wertes 0,5 kam es zu einer Verlangsamung der Wanderung. Dieser Effekt konnte in beiden Lösungsmitteln gleichermaßen beobachtet werden, war aber in Toluol stärker ausgeprägt.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der deuterierten Alkohole waren in beiden verwendeten Lösungsmitteln größer als die der undeuterierten Alkohole. Die Gleichgewichtskonstanten (K) der von ihnen gebildeten Alkohol-Amin-Assoziat waren ebenfalls größer als die der analogen Assoziat der undeuterierten Alkohole. Es existiert eine Proportionalität zwischen den K Werten und den Wanderungsgeschwindigkeiten.

Die Bildung von Alkohol-Selbstassoziaten dimerer Struktur (1:1-Assoziat) übte unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel oder Alkohol einen beschleunigenden Einfluß auf die Diffusion aus. Ursache ist wieder die Abschirmung der Alkoholgruppe in Bezug auf die sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle durch die Assoziatbildung. Die Entstehung größerer, höhermolekularer Alkohol-Alkohol-Assoziat bewirkte hingegen eine Verlangsamung des Wandervorgangs. Die Geschwindigkeiten verhalten sich umgekehrt proportional zur Größe des wandernden Teilchen.

Eine Erhöhung der Temperatur führte auf Grund der erhöhten Teilchenbeweglichkeit stets zu einer Beschleunigung der Diffusion.

Ein direkter Zusammenhang zwischen den durch einen Aminzusatz hervorgerufenen Veränderungen der Lösungsviskositäten und den Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkohole in diesen Lösungen konnte nicht nachgewiesen werden.

7. Literaturverzeichnis:

1. K. Dose, „Biochemie-Eine Einführung“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Seite 51 ff., 1991
2. E. Libowitzka, A. Beran, „Hydrogen and Hydrogen Bonds in Minerals“, Handbuch zum Horizons in Hydrogen Bond Research, XIIth Conference-Workshop, 1997
3. K. Dose, „Biochemie-Eine Einführung“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Seite 189, 1991
4. A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91-100. verbesserte Auflage, Verlag W. de Gruyter, Berlin, Seite 464, 1985
5. T. Kitao, C. H. Jarboe, J. org. Chem., **32**, 407, 1964
6. T. D. Epley, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5770, 1967
7. A. Kolbe, H. Pracejus, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie., **70**, 883, 1966
8. J. Findley, A. D. Kidman, Austr. J. Chem., **18**, 521, 1965
9. J. Mendel, Dissertation, Halle, 1974
10. F. M. A. Kerim, Dissertation, Braunschweig, 1967
11. A. Schulz, Diplomarbeit, Halle, 1973
12. M. D. Joesten, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3817, 1962
13. G. Dahlgren jr., F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1303, 1960
14. S. Singh, C. N. R. Rao, Can. J. Chem., **44**, 2611, 1966
15. A. Kolbe, Tetrahedron Letters, **13**, 1049, 1969
16. A. N. Fletcher, J. Phys. Chem., **76**, 2562, 1972
17. R. West, D. L. Powell, L. S. Whatley, M. K. T. Lee, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3221, 1962
18. P. J. Krueger, H. D. Mettee, Can. J. Chem., **42**, 288, 1964
19. I. M. Goldmann, R. O. Crisler, J. org. Chem., **23**, 751, 1958
20. R. West, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1614, 1959
21. Z. Yoshida, E. Osawa, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1467, 1965
22. Z. Yoshida, E. Osawa, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4019, 1966
23. M. R. Basila, E. L. Saier, L. R. Cousins, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1665, 1965
24. P. v. R. Schleyer, D. Trifan, R. Bacskai, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6691, 1958
25. W. G. Schneider, Can. J. Chem., **35**, 251, 1957

26. A. W. Baker, A. T. Schulgin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5358, 1958
27. D. Bloser, J. Murphy, J. N. Spencer, Can. J. Chem., **49**, 3913, 1971
28. L. Joris, P. v. R. Schleyer, R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc., **90**, 327, 1968
29. F. Schuppe, Diplomarbeit, Halle, 1984
30. P. Kaps, Diplomarbeit, Halle, 1993
31. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1419, 1920
32. M. L. Huggins, Science, **55**, 459, 1922
33. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, „The Hydrogen Bond“, W. H. Freeman & Company, San Francisco, 1960
34. A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. verbesserte Auflage, Verlag W. de Gruyter, Berlin, Seite 151, 1985
35. K. Dose, „Biochemie-Eine Einführung“, 2. Auflage, Springer Verlag., Berlin, Seite 53, 1991
36. A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. verbesserte Auflage, Verlag W. de Gruyter, Berlin, Seite 285, 1985
37. H. Wolff, H. E. Höppel, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, **70**, 874, 1966
38. A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, Can. J. Chem., **38**, 652, 1960
39. P. v. R. Schleyer, A. Allerhand, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1322, 1962
40. R. West, D. L. Powell, M. K. T. Lee, L. S. Whatley, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3227, 1964
41. O. R. Wulf, U. Liddel, S. B. Hendricks, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2287, 1936
42. H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2373, 1957
43. L. P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2492, 1952
44. P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1368, 1963
45. R. A. Nyquist, Spectrochimica Acta., **19**, 1655, 1963
46. Z. Yoshida, E. Osawa, R. Oda, J. Phys. Chem., **68**, 2895, 1964
47. H. C. van Ness, J. van Winkle, H. H. Richtol, H. B. Hollinger, J. Phys. Chem., **71**, 1483, 1967
48. G. M. Forland, Y. Liang, O. M. Kvalheim, H. Hoiland, A. Chazy, J. Phys. Chem., **101**, 6960, 1997
49. F. O. Ellison, H. Shull, J. Chem. Phys., **23**, 2348, (1955)
50. L. J. Bellamy, R. J. Pace, Spectrochimica Acta, **22**, 525, 1960

51. C. A. Coulson, „Hydrogen Bonding“, Editor D. Hadzi, Pergamon Press, London, Seite 339, 1959
52. E. R. Lippincott, J. N. Finch, R. Schroeder, „Hydrogen Bonding“, Editor D. Hadzi, Pergamon Press, London, Seite 361, 1959
53. R. Schroeder, E. R. Lippincott, J. Phys. Chem., **61**, 921, 1967
54. L. Hofacker, „Hydrogen Bonding“, Editor D. Hadzi, Pergamon Press, London, Seite 375, 1959
55. R. H. Gillette, A. Sherman, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1135, 1936
56. N. D. Sokolov, „Hydrogen Bonding“, Editor D. Hadzi, Pergamon Press, London, Seite 385, 1959
57. L. Pauling, „The Nature of Chemical Bond“, Cornell University Press, New York, 1939
58. L. Pauling, J. Chim. Phys., **46**, 435, 1949
59. L. Pauling, Proc. Nat'l. Acad. Sci. U.S., **14**, 359, 1928
60. P. Schuster, Zeitschrift für Chemie, **13**, 41, 1973
61. W. M. Latimer, Chem. Rev., **44**, 59, 1949
62. L. Batenburg-Kroon, Dissertation, NL, 1985
63. A. N. Campbell, J. Chem. Soc., **67**, 1955
64. B. G. Somers, H. S. Gutowsky, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3065, 1963
65. P. C. Cross, J. Burham, P. A. Leighton, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1134, 1937
66. E. Hawlicka, R. Grabowski, Chemical Physics Letters, **236**, 64, 1995
67. E. Hawlicka, R. Grabowski, J. Phys. Chem., **96**, 1554, 1992
68. D. Cook, Y. Lupien, W. G. Schneider, Can. J. Chem., **34**, 957, 1956
69. C. H. Giles, T. J. Rose, D. G. M. Vallance, J. Chem. Soc, 3799, 1952
70. W. Jost, „Diffusion in Solids, Liquids, Gases“, Academic Press, New York, 1952
71. R. Brdicka, „Grundlagen der Physikalischen Chemie“, Verlag der Wissenschaften, Berlin, Seite 296 f. und 359 ff., 1977
72. J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., **73**, 510, 1951
73. J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4181, 1951
74. J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1182, 1952
75. J. H. Wang, C. V. Robinson, S. Edelman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 466, 1953
76. J. H. Wang, C. B. Anfinsen, F. M. Polestra, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4763, 1954
77. J. S. Anderson, K. Saddington, J. Chem. Soc., Band 5, 381, 1949
78. W. H. Westphal, „Physik“, Springer Verlag, Berlin, Seite 141 f., 1970

79. W. Jost, K. Hauffe, „Diffusion-Methoden der Messung und Auswertung“, 2. neu-
bearbeitete erweiterte Auflage, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1972
80. P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, übersetzt und ergänzt von A. Höpfner, VCH
Verlagsgesellschaft und mbH, Weinheim, S. 630 f., 1990
81. Spektroskopie-Software OPUS/ IR Vs. 2.0, Handbuch, BRUKER, Seite 159 ff., 1991
82. Spektroskopie-Software OPUS/ IR Vs. 2.0, Handbuch, BRUKER, Seite 131 ff., 1991
83. R. Brown, R. Rundle, Peakfit™ Nonlinear Curve Fitting Software Vs. 3.0, Peakfit
Tutorial, Jandel Scientific, Seite 21 ff., 1991
84. I. Massart, Bull. Soc. Chim. Belg., **45**, 76, 1936
85. J. Timmermanns, „Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds“ Vol. I,
Elsevier Publishing Company, New York, 1950
86. R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **5**, 839, 1937
87. C. L. Yaws, „Library of Physico-Chemical-Property Data, Handbook of Viscosity“,
Vol. I, II, III, Gulf Publ., Houston, 1995
88. H. U. v. Vogel, „Chemikerkalender“, Springer Verlag, Berlin, 1956
89. D`Ans-Lax, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Bd. 2, Springer Verlag, Berlin,
1983
90. A. Gero, J. Markham, J. org. Chem., **16**, 1835, 1951
91. J. Hine, M. Hine, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5266, 1952
92. D. A. McCaulay, A. P. Lien, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2013, 1951
93. G. Thomas, Chemiker Zeitung., **85**, 567, 1961
94. Autorenkollektiv, „Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum“, Editor
H. G. O. Becker, 16. bearbeitete Auflage, Verlag der Wissenschaften, S. 657, 1986
95. W. Brügel, „Einführung in die Ultrarotspektroskopie“, 2. neubearbeitete Auflage,
Steinkopff Verlag, Darmstadt, S. 182, 1957
96. C. S. Caldwell, Rev. Sci. Instr., **28**, 816, 1957
97. E. D. Becker, Spectrochimica Acta, **17**, 436, 1961
98. J. Brandmüller, K. Seevogel, Spectrochimica Acta, **20**, 453, 1964,
99. A. Kolbe, J. Mendel, A. Mögel, Advances in Molecular Relaxation and Processes, **11**,
9, 1976
100. Z. Dunken, H. Fritzsche, Z. Chem., **1**, 249, 1961
101. K. Szczepaniak, M. Falk, Spectrochimica Acta, **26A**, 884, 1970
102. UCL-Database, 1997

103. W. Lüttke, R. Mecke, Zeitschrift für Elektrochemie, **53**, 2 41, 1949
104. M. Horak, J. Pliva, Spectrochemica Acta, **21**, 911, 1965
105. A. N. Fletcher, C. A. Heller, J. Phys. Chem., **71**, 3742, 1967
106. J. Bruneaux-Pouille, L. Bosio, M. Dupont, J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol., **76**, 333, 1979
107. M. Monkenbusch, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, 1699, Januar 1981

8. Anhang

Anlagenverzeichnis

8.1.	Die Spektren der unassoziierten Alkohole, Ausschnitt im Bereich der OH- und OD-Valenzschwingungsbanden	I
8.1.1.	Die Alkohole im Lösungsmittel Toluol	I
8.1.2.	Die Alkohole im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff	III
8.2.	Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	IV
8.2.1.	Die aliphatischen Alkohole	IV
8.2.2.	Die aromatischen Alkohole	V
8.2.3.	Die deuterierten Alkohole	VII
8.2.4.	Die Assoziate der Alkohole mit Toluol in Tetrachlorkohlenstoff	X
8.3.	Die Korrelationskurven	XI

8.1 Die Spektren der unassozierten
Alkohole,
Ausschnitte im Bereich der OH- und OD-
Valenzschwingungsbanden

8.1.1. Die Alkohole im Lösungsmittel Toluol

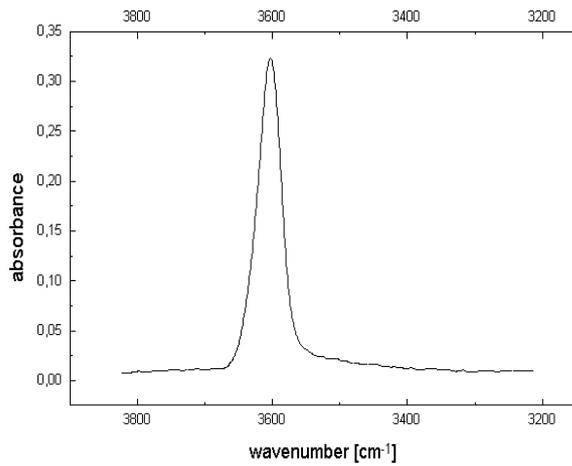


Bild 36: Spektrenausschnitt n-Butanol

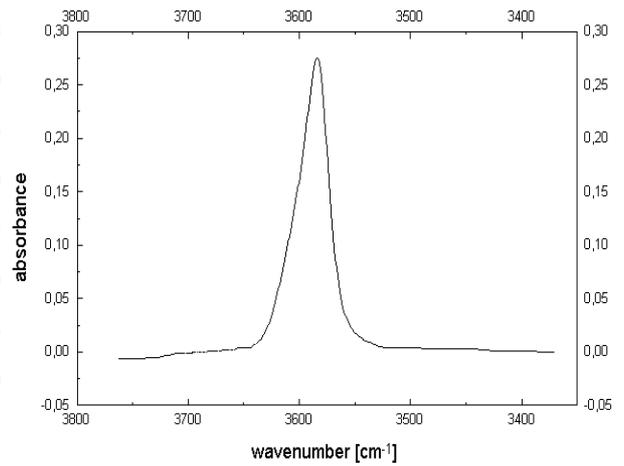


Bild 37: Spektrenausschnitt t-Butanol

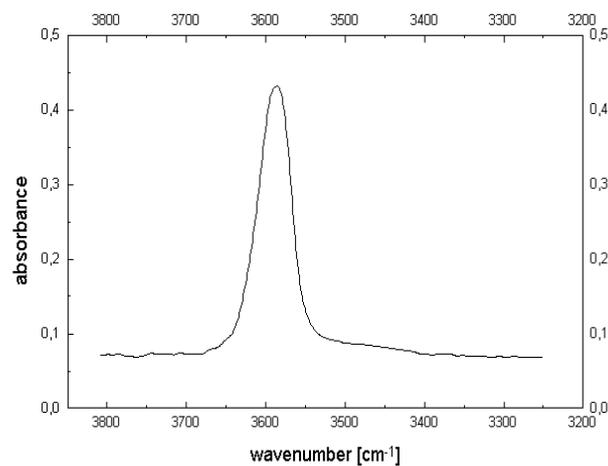


Bild 38: Spektrenausschnitt Benzylalkohol

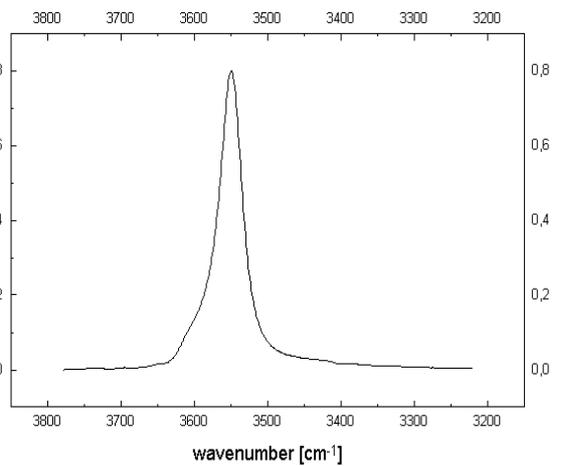


Bild 39: Spektrenausschnitt Phenol

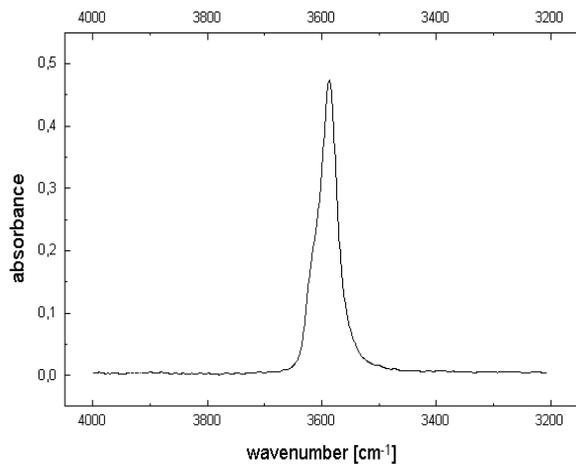


Bild 40: Spektrenausschnitt 2,4,6-Mesitol

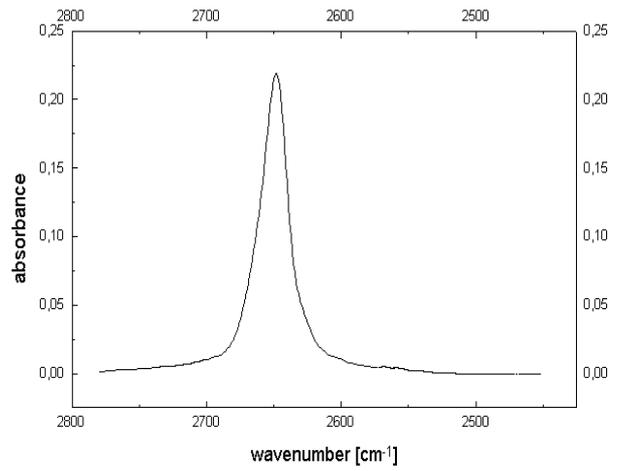


Bild 41: Spektrenausschnitt t-Butanol-d₁

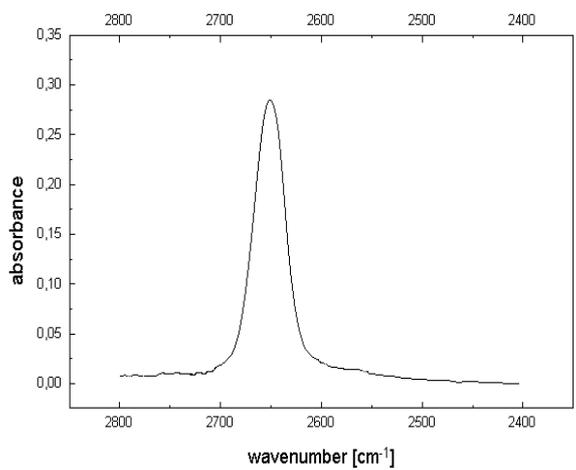


Bild 42: Spektrenausschnitt Benzylalcohol-d₁

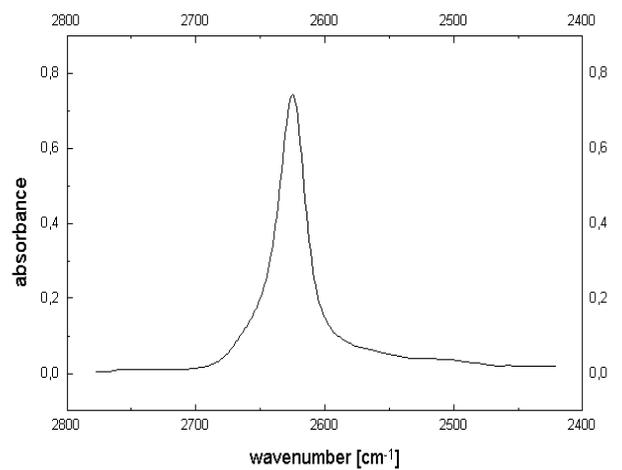


Bild 43: Spektrenausschnitt Phenol-d₁

8.1.2. Die Alkohole im Lösungsmittel CCl₄

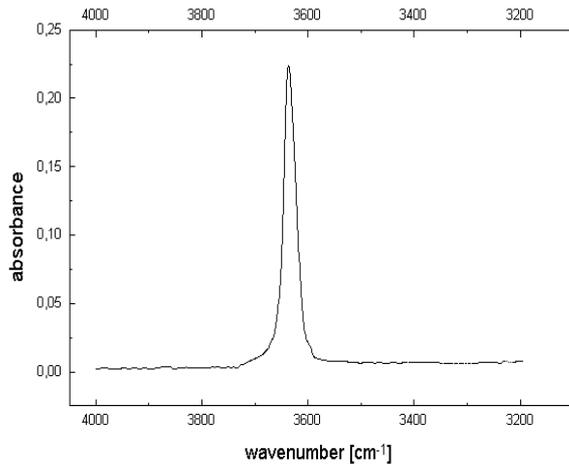


Bild 44: Spektrenausschnitt n-Butanol

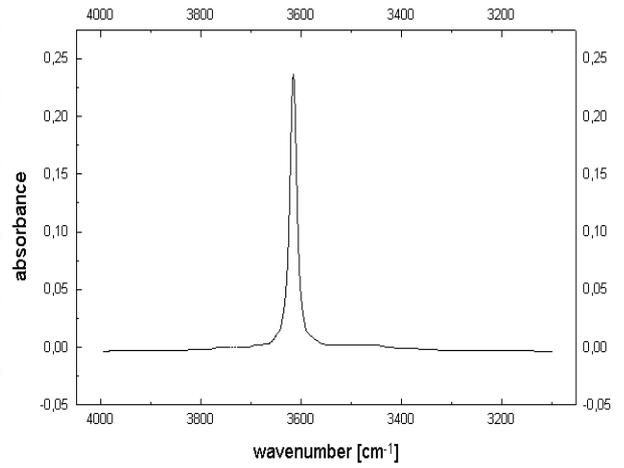


Bild 45: Spektrenausschnitt t-Butanol

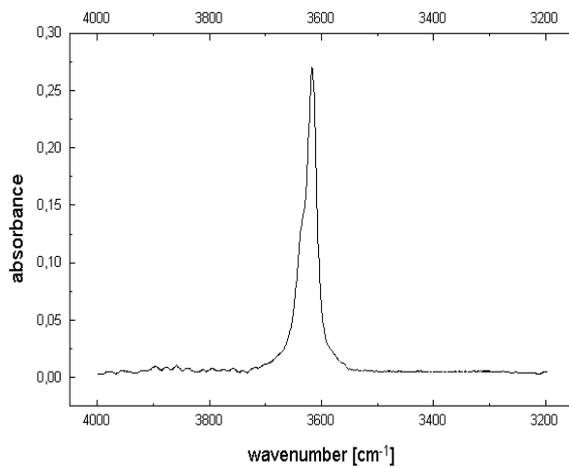


Bild 46: Spektrenausschnitt Benzylalkohol

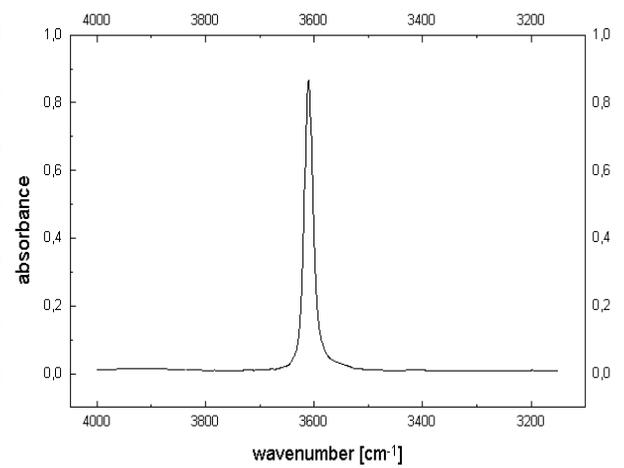


Bild 47: Spektrenausschnitt Phenol

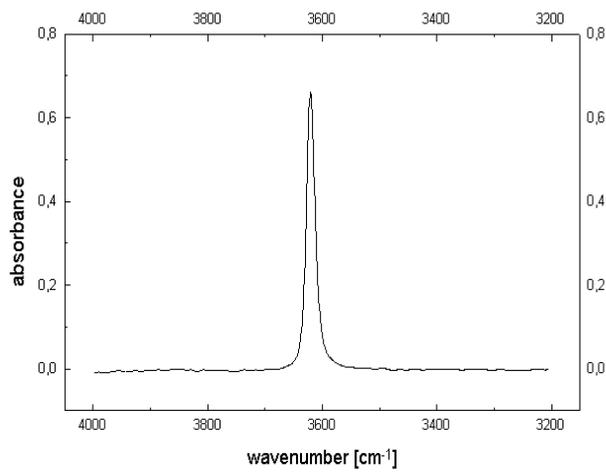


Bild 48: Spektrenausschnitt 2,4,6-Mesitol

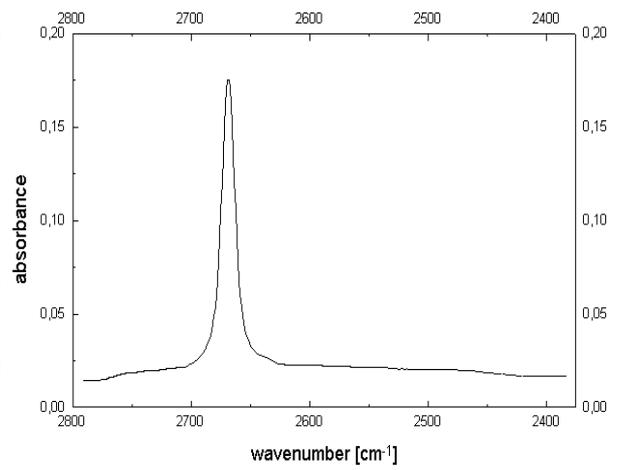


Bild 49: Spektrenausschnitt t-Butanol-d₁

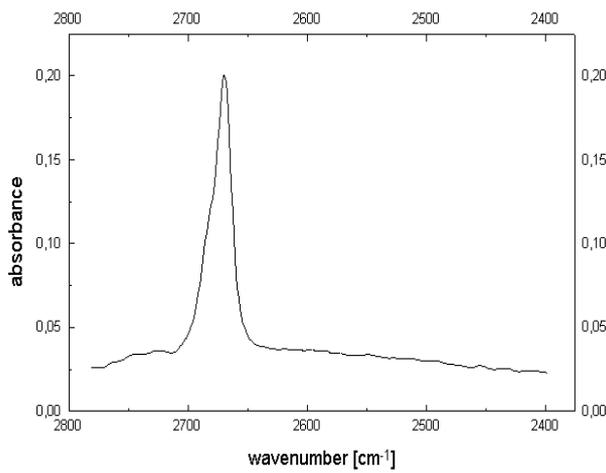


Bild 50: Spektrenausschnitt Benzylalkohol-d₁

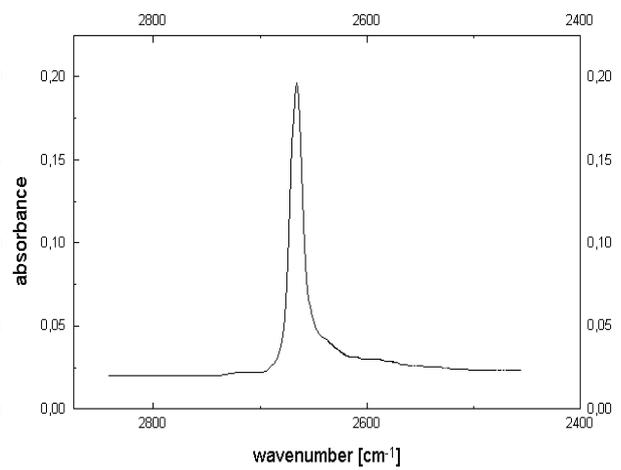


Bild 51: Spektrenausschnitt Phenol-d₁

8.2. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

8.2.1. Die aliphatischen Alkohole

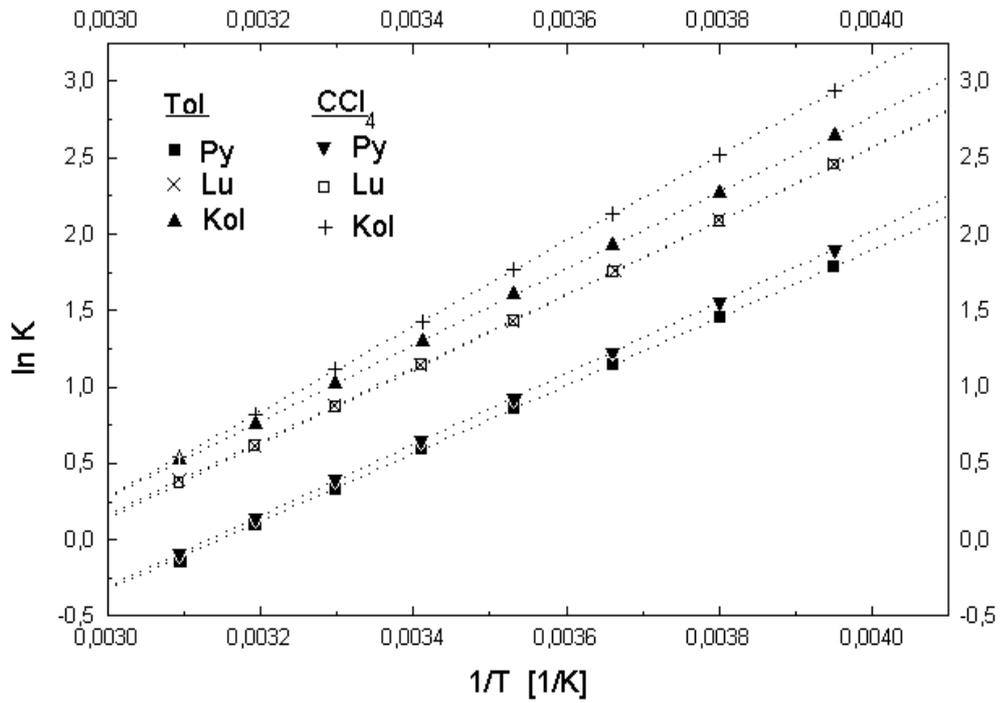


Bild 52: Die Alkohol-Amin-Assoziat des n-Butanol in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

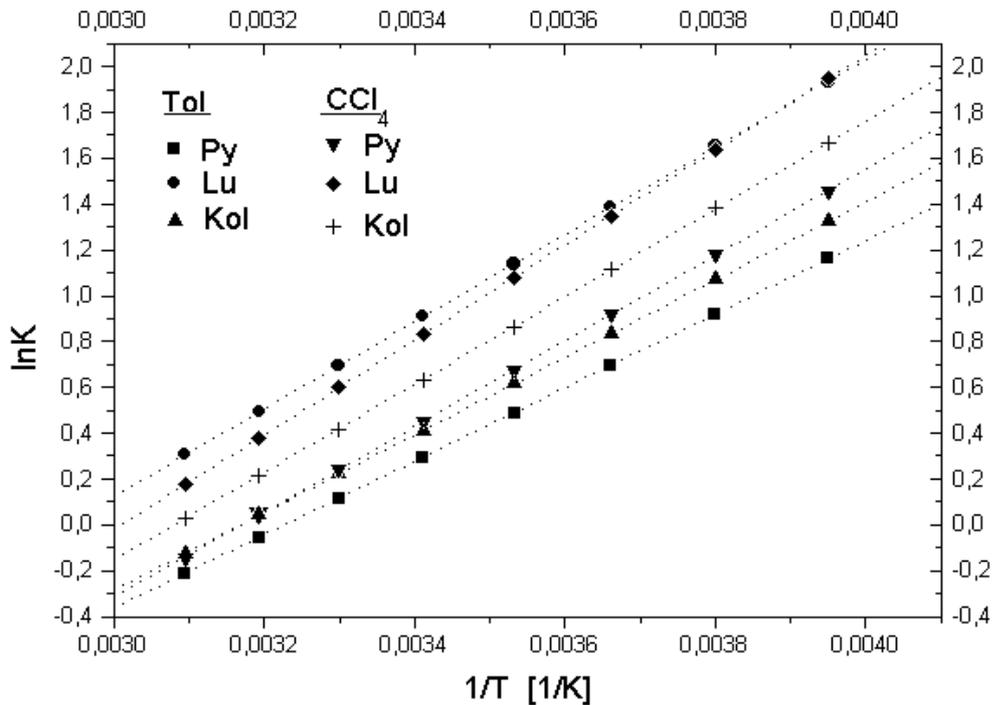


Bild 53: Die Alkohol-Amin-Assoziat des t-Butanol in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

8.2.2. Die aromatischen Alkohole

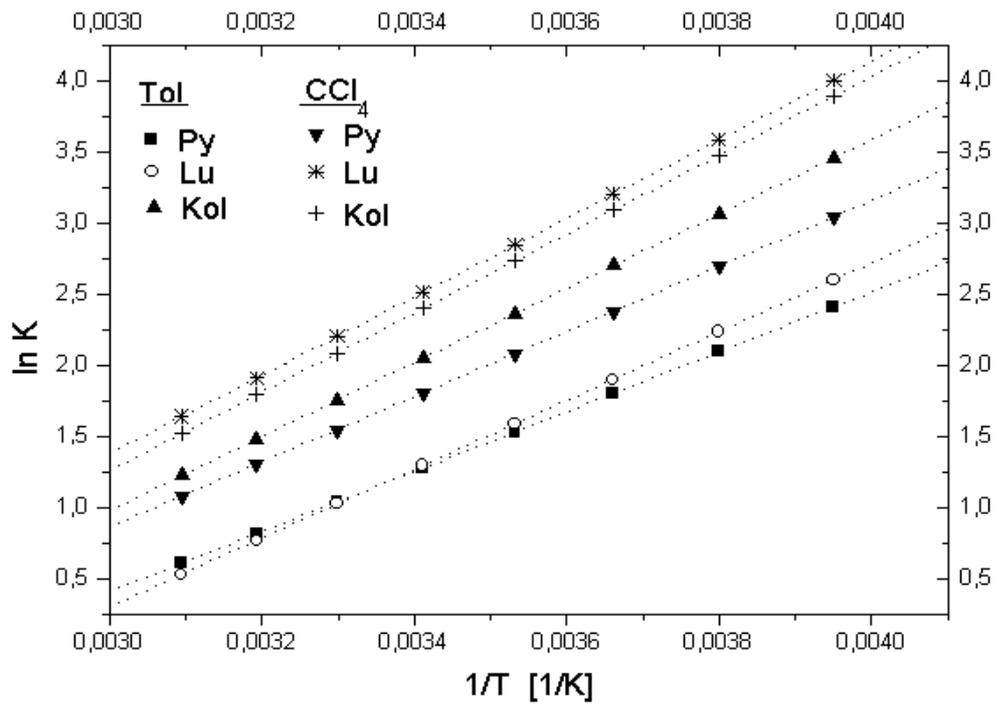


Bild 54: Die Alkohol-Amin-Assoziat des Benzylalkohol in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

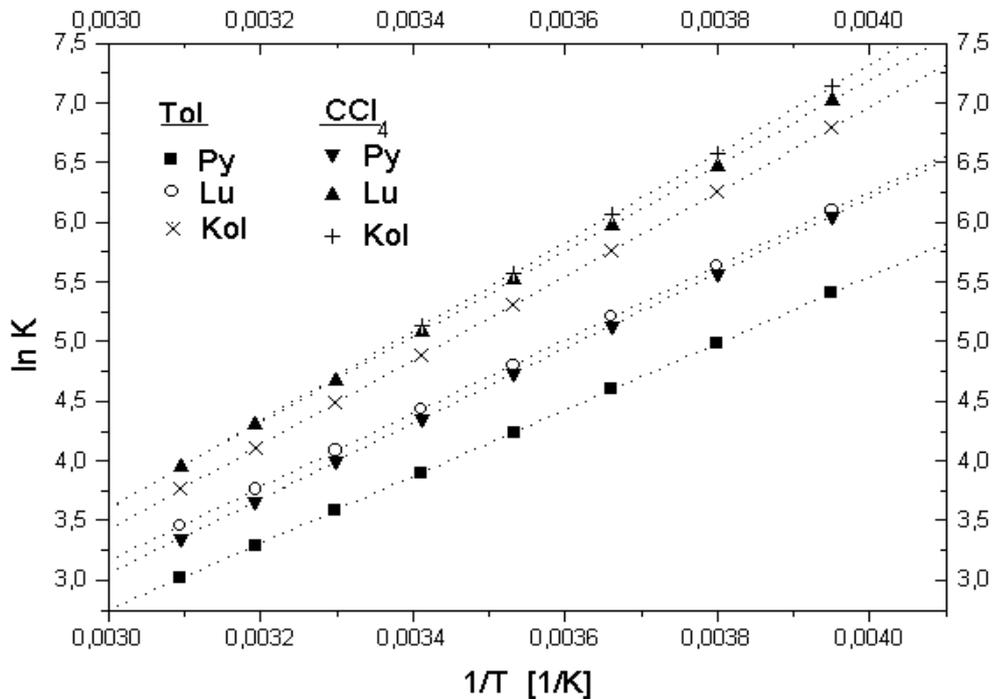


Bild 55: Die Alkohol-Amin-Assoziat des Phenol in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

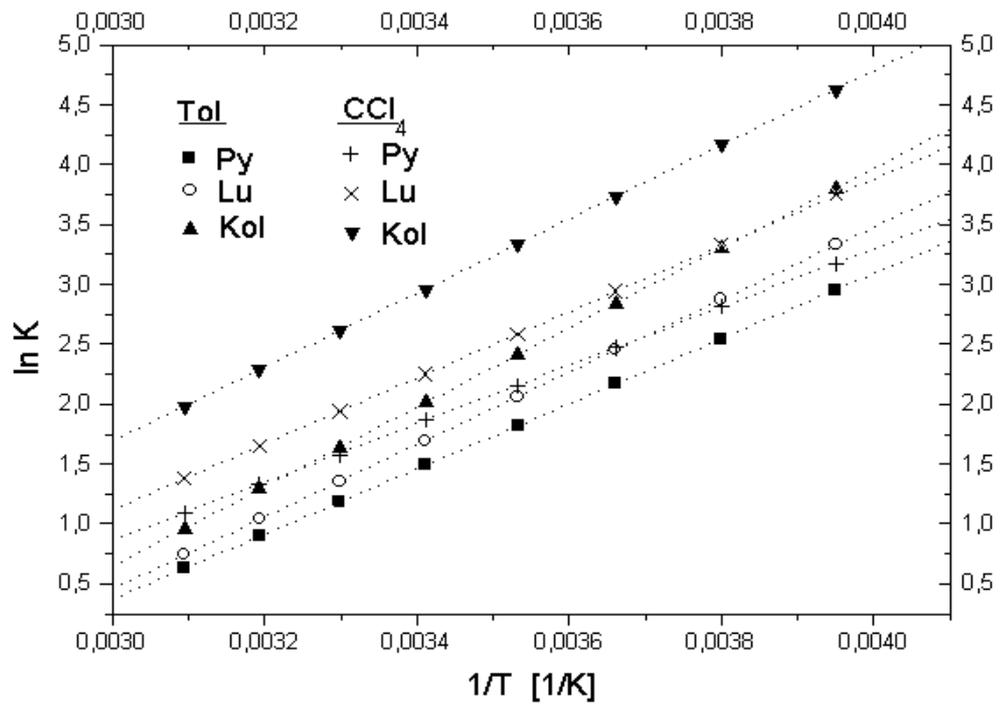


Bild 56: Die Alkohol-Amin-Assoziat des 2,4,6-Mesitol in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

8.2.3. Die deuterierten Alkohole

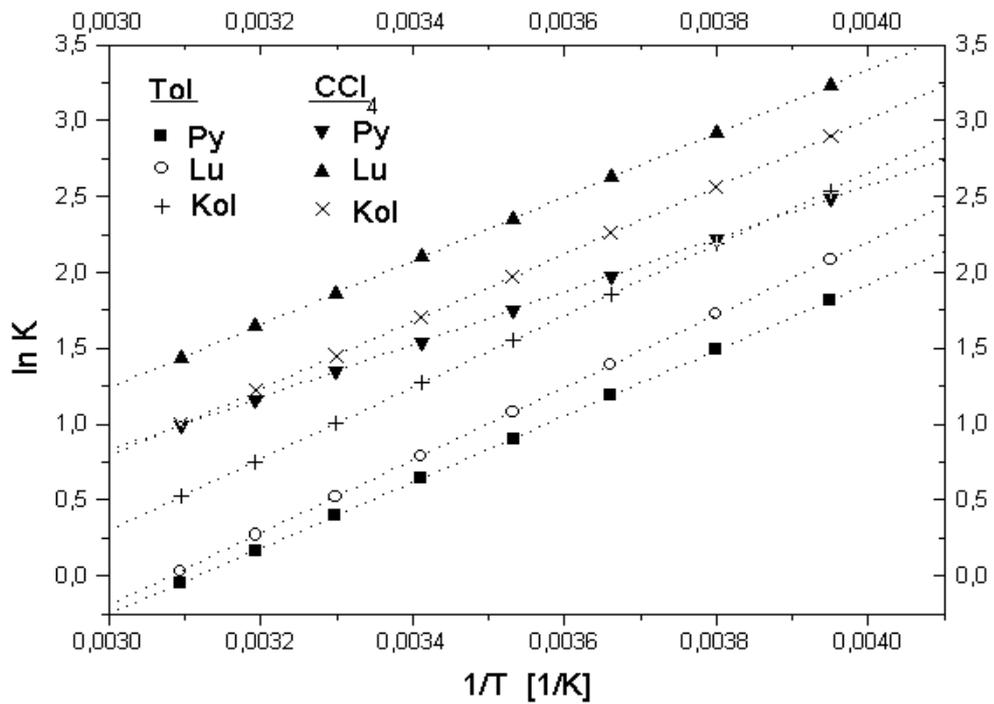


Bild 57: Die Alkohol-Amin-Assoziat des t -Butanol- d_1 in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

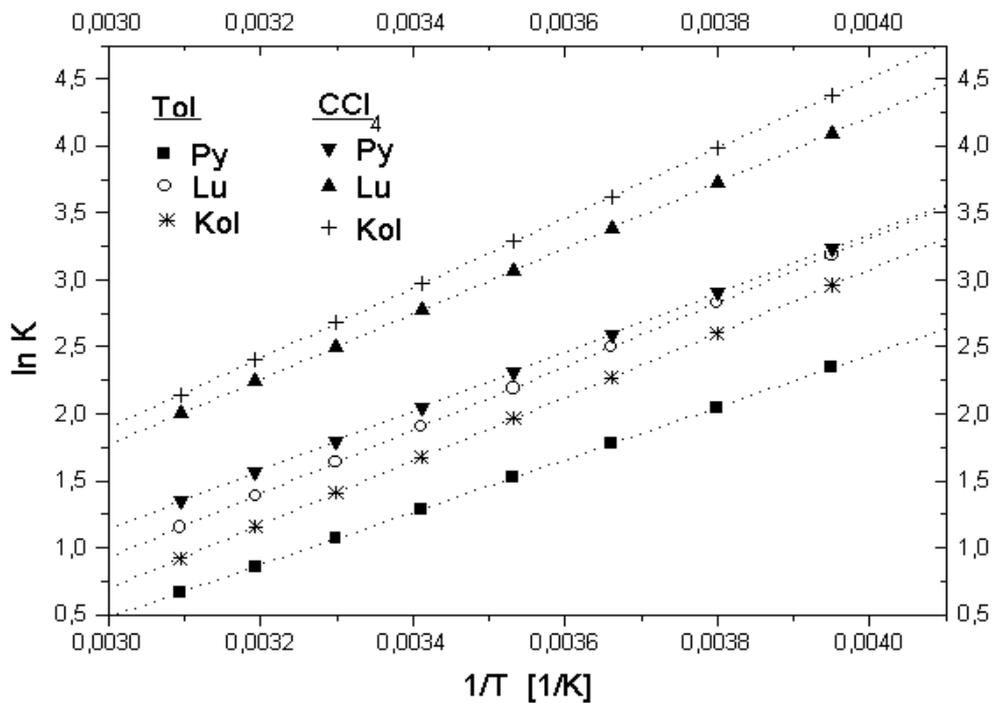


Bild 58: Die Alkohol-Amin-Assoziat des Benzylalcohol- d_1 in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

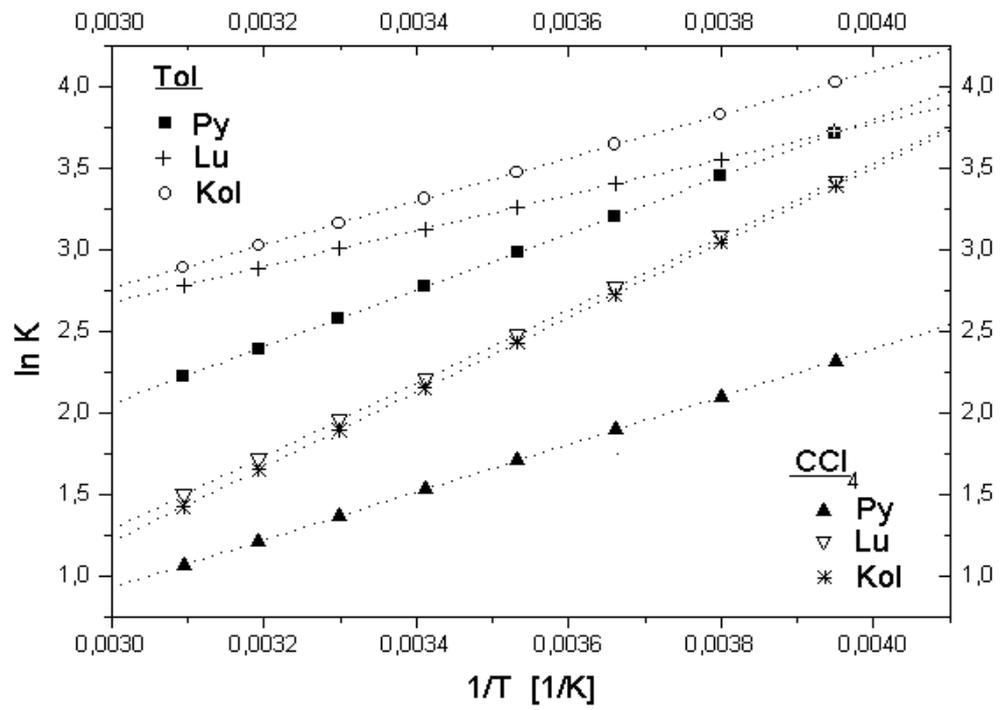


Bild 59: Die Alkohol-Amin-Assoziat des Phenol in den Lösungsmitteln Toluol und CCl_4

8.2.4. Die Assoziat der Alkohole mit Toluol in Tetrachlorkohlenstoff

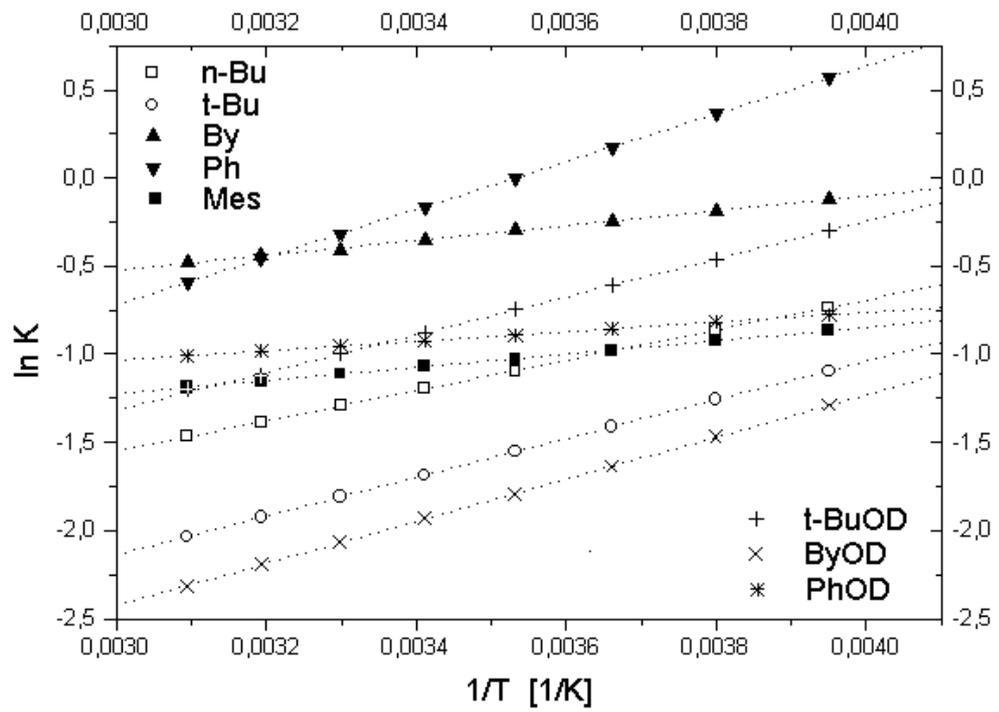


Bild 60: Die Alkohol-Toluol-Assoziat der untersuchten Alkohole im Lösungsmittel CCl_4

8.3. Die Korrelationskurven

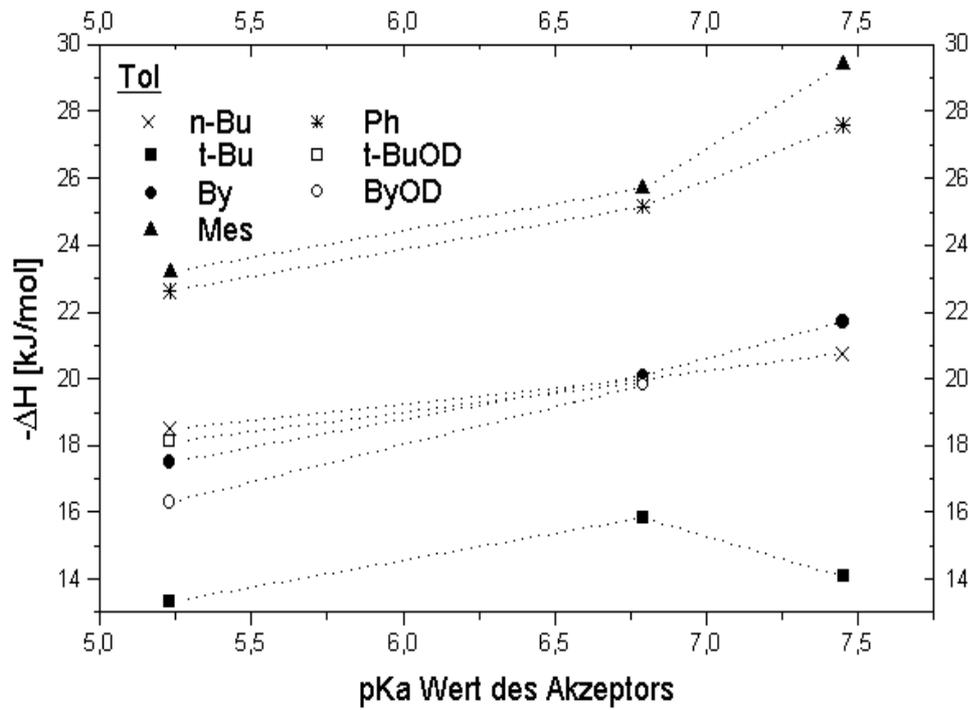


Bild 61: Zusammenhang von Enthalpie und pKa Wert der Akzeptorbase im Lösungsmittel Toluol

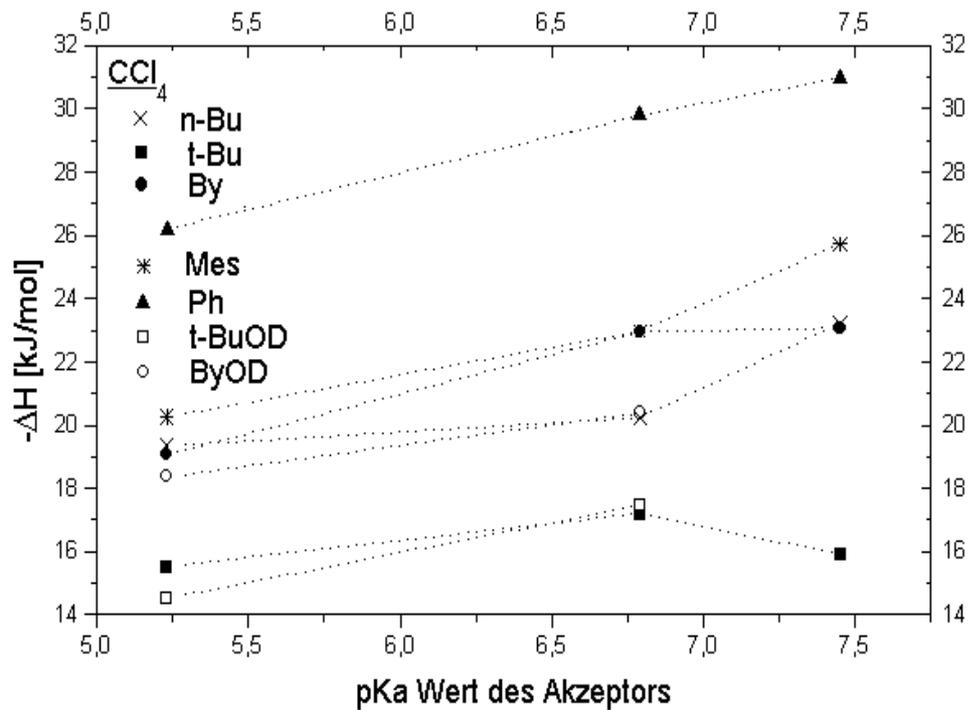


Bild 62: Zusammenhang von Enthalpie und pKa Wert der Akzeptorbase im Lösungsmittel CCl₄

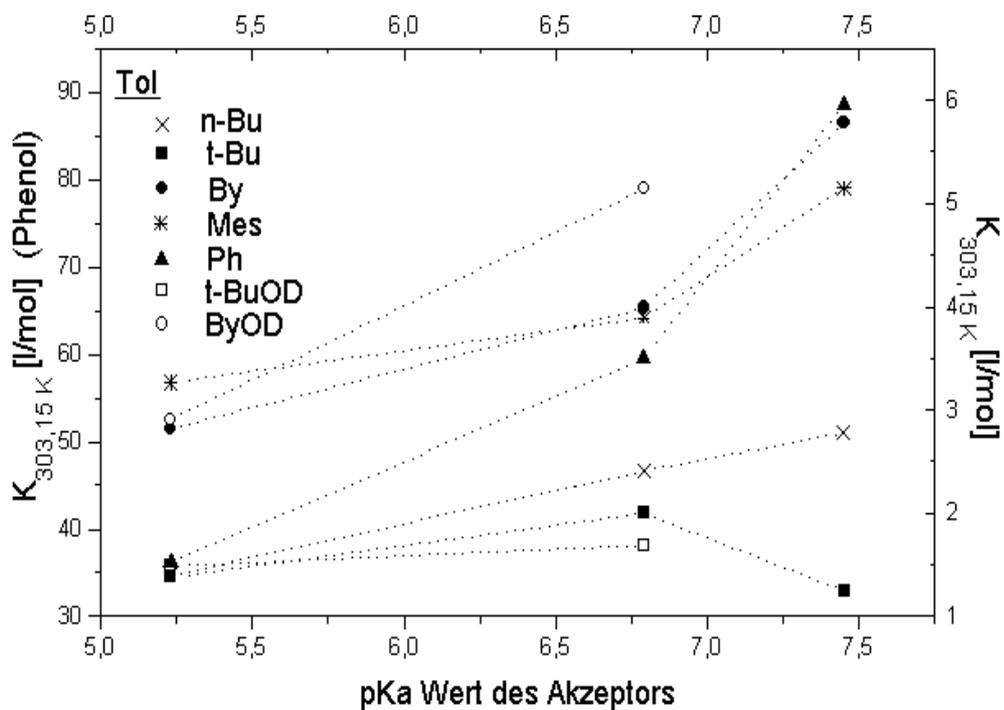


Bild 63: Zusammenhang von Gleichgewichtskonstante und pKa Wert des Akzeptors in Toluol bei T = 303,15 K

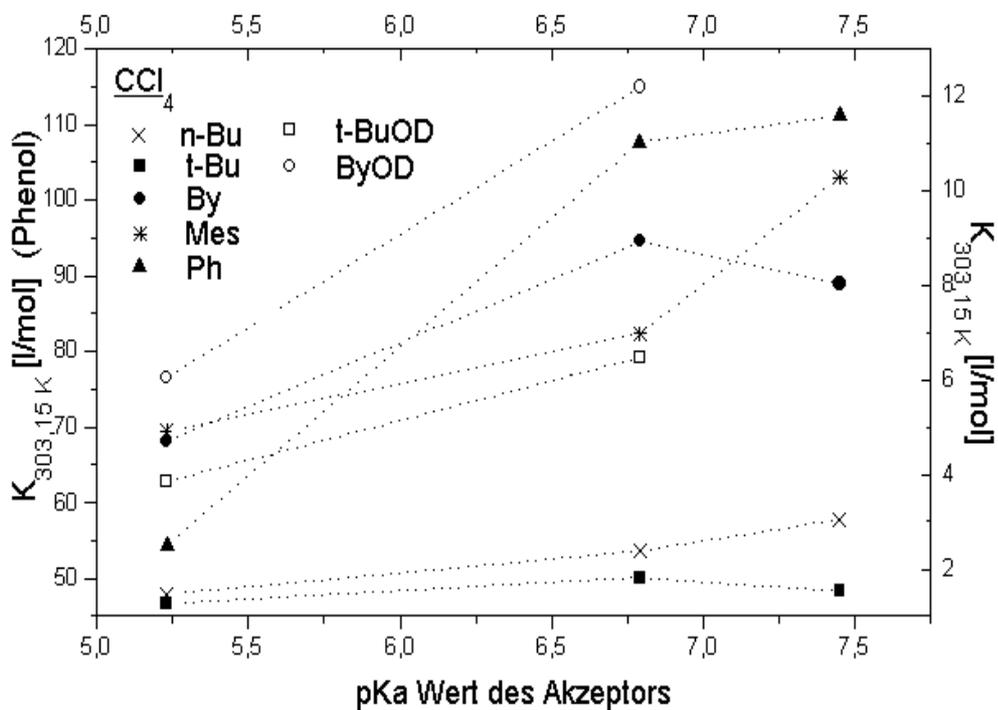


Bild 64: Zusammenhang von Gleichgewichtskonstante und pKa Wert des Akzeptors in CCl₄, bei T = 303,15 K

Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Halle, den 16.07.1998

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1995 bis April 1998 am Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. rer. nat. habil. A. Kolbe für die Überlassung des interessanten Themas und für die stets gewährte Unterstützung. Weiterhin möchte ich Frau Dr. rer. nat. M. Plass für die helfenden fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie der Arbeitsgruppe „Schwingungsspektroskopie“ für das positive Arbeitsklima danken.

Herr Dr. rer. nat. W. Frank danke ich für die Unterstützung bei den Viskositätsmessungen.

Der Werkstatt des Fachbereichs Chemie danke ich für die Anfertigung der speziellen Glasgeräte und Diffusionskapillaren.

Ich danke der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalt, die durch die Gewährung eines Stipendiums diese Arbeit ermöglicht hat.

Lebenslauf

Name: Gröbel
Vorname: Angela
Geburtstag: 25.11.1971
Geburtsort: Nordhausen

Schulbildung: 1978 bis 1980 Besuch einer Polytechnischen Oberschule in Nordhausen,
1980 bis 1988 Besuch der Polytechnischen Oberschule in Krimderode,
1988 bis 1990 Besuch der Erweiterten Oberschule „Wilhelm von Humboldt“ in Nordhausen,

Studium: 1990 bis 1995 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
1994 bis 1995 Anfertigung der Diplomarbeit unter dem Thema „Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Polymeren und Polymerblends“,

Promotionsstudium: ab 1995 Promotionsstudium zum Thema „Über den Einfluß von H- und D-Brücken auf die Diffusion von Alkoholen“,