

Interferometrische Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in binären flüssigen Mischungen von Nichtelektrolyten, 2. Mitt.:

Von

R. Fischer, H. Posch und Friedrich Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1965)

Es werden die Schallgeschwindigkeiten in den Systemen Chlorex®*—Cyclohexan, 1,2-Dibromäthan—Benzol und 1,1,2,2-Tetrachloräthan—Diäthylketon bei etwa 2 MHz bei 20° und 30° C mitgeteilt. Die Messungen erfolgten mit einem früher beschriebenen¹ registrierenden Ultraschallinterferometer. Der Schwingquarz wurde außerhalb des Meßraumes angebracht, indem er mit einer planparallelen Metallplatte optimaler Dicke verklebt wurde (Verbundschwinger), welche den Boden des Meßgefäßes abschließt.

The velocities of ultrasonic sound have been determined at about 2 Mc/sec of the binary systems chlorex®*—cyclohexane, 1,2-dibromoethane—benzene, and 1,1,2,2-tetrachloroethane—diethylketone at 20° and 30° C, resp. The measurements have been made by means of a registrating interferometer, which has been described previously¹. Now the quartz has been arranged outside of the liquid under investigation, by glueing it onto a plan-parallel metal plate of optimal thickness, which tightens the bottom of the interferometer.

In Fortführung unserer Untersuchungen über die thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Nichtelektrolytmischungen haben wir die Schallgeschwindigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit in den binären Systemen

* β, β' -Dichlordiäthyläther.

¹ W. Wratschko und F. Kohler, Mh. Chem. **93**, 374 (1962).

- A. Chlorex(1)—Cyclohexan
 B. 1,2-Dibromäthan(1)—Benzol
 C. 1,1,2,2-Tetrachloräthan(1)—Diäthylketon

gemessen. System A zeigt stark positive Abweichungen vom idealen Verhalten; das Verhalten von System B (schwach positiv) ist durch das *trans*—*gauche*-Gleichgewicht in Dibromäthan sowie die Stabilisierung der *gauche*-Form durch Benzol bestimmt; System C wurde als Beispiel eines Systems mit negativen Abweichungen vom idealen Verhalten bei ungefähr gleicher Molekülgröße der Komponenten gewählt.

Bei allen Komponenten wurde das reinste im Handel erhältliche Produkt noch weiteren Reinigungsprozessen unterworfen.

Chlorex wurde im Stickstoffstrom fraktioniert destilliert (darunter ist hier und im folgenden verstanden, daß eine Kolonne von ca. 25 theoret. Böden verwendet wurde, daß das Rücklaufverhältnis über 25:1 lag, und daß die Siedetemp. durch Vorgabe eines geeigneten Unterdrucks unter 100° C gehalten wurde). Als Brechungsindex wurde $n_D^{20} = 1,4572$ gemessen, in Übereinstimmung mit der Literatur^{2, 3}.

Cyclohexan wurde zweimal fraktioniert destilliert und über Na-Draht aufbewahrt. Der Brechungsindex war $n_D^{20} = 1,4262$, in Übereinstimmung mit der Literatur^{4, 5}.

Benzol und Dibromäthan mußten mehrfach fraktioniert kristallisiert werden, um die erforderliche Konstanz von Schallgeschwindigkeit bzw. Schmelzpunkt zu erhalten. Die Brechungsindizes waren $n_D^{20} = 1,5010$ (Benzol) bzw. $n_D^{20} = 1,5388$ (Dibromäthan), der Schmp. von Dibromäthan war $10,05 \pm \pm 0,05^\circ \text{C}^6$.

Für Tetrachloräthan, das fraktioniert destilliert wurde, ergab sich ein Brechungskoeffizient⁷ $n_D^{20} = 1,4943$. Diäthylketon wurde erst mit fester KOH unter Rückfluß gekocht und dann fraktioniert destilliert. Der Brechungsindex war^{8, 9} $n_D^{20} = 1,3922_5$.

Die Mischungen wurden in einem Spezial-Wägeglas¹⁰ eingewogen und unter Überdruck in die Meßzelle gepumpt. Zur genauen Berechnung des Molen-

² A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. **88**, 925 (1957).

³ A. I. Vogel, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 616.

⁴ A. Neckel und F. Kohler, Mh. Chem. **87**, 176 (1956).

⁵ A. P. Forziati und F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Standards **36**, 129 (1946).

⁶ A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. **89**, 754 (1958), geben für n_D^{20} die Werte 1,5011 (Benzol) und 1,5388 (Dibromäthan), für den Schmp. von Dibromäthan $9,95 \pm 0,05^\circ \text{C}$ an.

⁷ A. I. Vogel, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 1850; $n_D^{20} = 1,49437$ (Tetrachloräthan).

⁸ D. M. Cowan, G. H. Jeffery und A. I. Vogel, J. Chem. Soc. [London] **1940**, 174; $n_D^{20} = 1,3922$ (Diäthylketon).

⁹ R. R. Dreisbach und R. A. Martin, Ind. Engng. Chem. **41**, 2876, (1949); $n_D^{20} = 1,3924$ (Diäthylketon).

¹⁰ F. Kohler und E. Rott, Mh. Chem. **85**, 703 (1954).

bruches wurden auch die im Dampfraum des Wägeglasses verbliebenen Substanzmengen berücksichtigt¹¹.

Die Meßresultate sind in den Tab. 1—3 sowie den Abb. 1, 2, 3 und 4 dargestellt. Der Verlauf der Schallgeschwindigkeit mit dem Molenbruch

Tabelle 1. Cyclohexan—Chlorex®

Gemessene Schallgeschwindigkeiten (2 MHz) bei 20° und 30° C und deren Abweichung von der Additivität, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche (Fehlergrenzen in Tab. 4)

x_{Chlorex}	v_{20} m/sec	v_{30} m/sec	$v_{20}-v_{30}$ m/sec	f_{20} m/sec	f_{30} m/sec
0,0000	1279,1	1229,5	49,6		
0,0302	1273,8	1225,1	48,7	248,9	231,9
0,0481	1271,6	1222,6	49,0	233,6	233,6
0,0974	1266,6	1218,8	47,8	215,1	208,2
0,1804	1260,7	1214,8	45,9	204,4	194,8
0,2631	1259,3	1215,1	44,2	191,3	180,5
0,4727	1267,7	1226,6	41,1	170,1	160,1
0,6484	1287,0	1247,6	39,4	151,8	143,0
0,7460	1301,4	1262,7	38,7	140,9	132,5
0,8392	1316,0	1278,9	37,1	134,9	120,1
0,8889	1325,3	1287,9	37,4	122,5	112,4
0,9420	1334,7	1298,1	36,6	113,6	93,5
1,0000	1344,7	1307,7	37,0		
0,0000	1279,3	1229,7	49,6		
0,8503	1318,0	1280,7	37,3	131,2	119,4
0,9010	1327,3			119,9	
0,9019	1327,2	1290,1	37,1	122,0	110,7
0,9228	1330,5	1293,3	37,2	124,9	115,1
0,9515	1335,6	1298,8	36,8	121,3	106,1
0,9710	1339,1	1302,3	36,8	120,8	103,0
1,0000	1344,4	1307,5	36,9		
0,0000	1379,5	1230,4	49,1		
0,5075	1272,1	1231,0	41,1	162,9	155,0
0,8493	1318,5	1281,1	37,4	129,7	118,3
0,9155	1329,6	1293,2	36,4	126,6	105,5
0,9440	1334,8	1297,8	37,0	121,9	109,0
0,9728	1340,0	1303,0	37,0	117,0	105,4
1,0000	1344,9	1307,9	37,0		
6 MHz:					
1,0000	1344,7	1308,5	36,2		

¹¹ Um eine raschere Gleichgewichtseinstellung im Dampfraum des Wägeglasses zu erreichen, wurde bei hohen Konzentrationen der flüchtigen Komponente diese zur weniger flüchtigen Komponente dazupipettiert, während bei geringen Konzentrationen der flüchtigen Komponente diese in die weniger flüchtige Komponente injiziert wurde.

Tabelle 2. Benzol—1,2-Dibromäthan

Gemessene Schallgeschwindigkeiten (2 MHz) bei 20° und 30° und deren Abweichung von der Additivität, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche (Fehlergrenzen in Tab. 4)

x Dibrom- äthan	v_{20} m/sec	v_{30} m/sec	$v_{20}-v_{30}$ m/sec	f_{20} m/sec	f_{30} m/sec
0,0000	1323,6	1275,8	47,8		
0,0572	1283,1			411,3	
0,1062	1253,1	1209,4	43,7	389,7	372,9
0,1990	1203,7	1163,7	40,0	358,2	339,4
0,3203	1151,9			324,3	
0,4431	1110,9	1077,1	33,8	295,0	281,7
0,5692	1077,4	1045,9	31,5	271,2	260,6
0,6331	1063,6	1032,8	30,7	259,2	251,4
0,7354	1044,2	1014,6	29,6	242,6	240,5
0,7948	1032,4			247,1	
0,8116	1031,3	1003,4	27,9	236,1	233,5
0,9058	1018,2	991,2	27,0	227,4	240,3
0,9446	1013,3	987,1	26,1	231,3	254,2
1,0000	1007,9	984,2	23,7		

Tabelle 3. Diäthylketon—1,1,2,2-Tetrachloräthan

Gemessene Schallgeschwindigkeit (2 MHz) bei 20° und 30° C und deren Abweichung von der Additivität, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche (Fehlergrenzen in Tab. 4)

x Tetrachlor- äthan	v_{20} m/sec	v_{30} m/sec	$v_{20}-v_{30}$ m/sec	f_{20} m/sec	f_{30} m/sec
0,0000	1238,7	1197,4	41,3		
0,0203	1234,4	1193,6	40,9	141,9	130,6
0,0565	1227,4	1188,0	39,4	136,6	110,8
0,1277	1215,2	1176,6	38,6	128,7	115,8
0,2525	1197,8	1161,1	36,7	121,2	109,6
0,3876	1183,2	1148,7	34,6	117,3	104,6
0,5244	1173,5	1140,2	33,3	111,6	99,9
0,6512	1168,3	1135,3	33,0	105,7	96,7
0,7502	1166,4	1134,0	32,4	100,8	91,8
0,8261	1165,5	1133,1	32,3	100,4	93,2
0,8340	1166,1	1133,5	32,6	95,6	90,2
0,9180	1166,7	1134,3	32,5	87,6	87,4
0,9760	1167,2	1135,2	32,1	84,8	90,5
1,0000	1167,5	1135,8	31,7		

ist in allen drei Systemen unteradditiv¹². Als empfindliche Darstellung des Konzentrationsverlaufes ist in den Abb. 2, 3 und 4 die Funktion f ,

¹² Alle bisher untersuchten Systeme verhielten sich hinsichtlich der Schallgeschwindigkeit unteradditiv; dies sei hervorgehoben, weil in der früheren Arbeit¹ das Vorzeichen der Funktion f falsch eingetragen wurde.

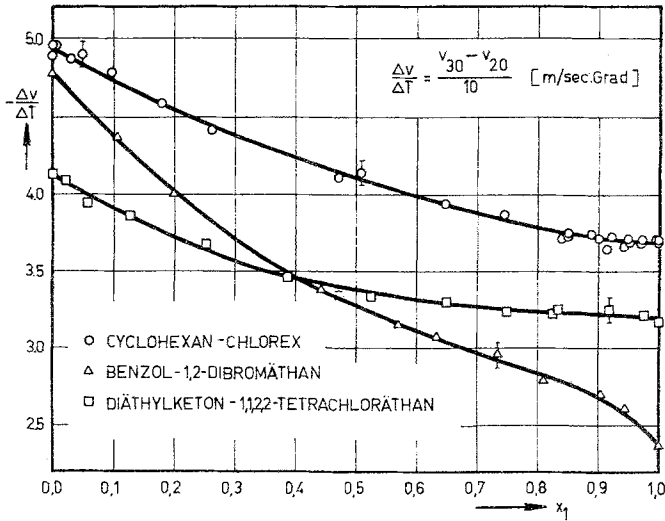


Abb. 1. Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit vom Molenbruch der Komponente mit höherer Verdampfungsenergie

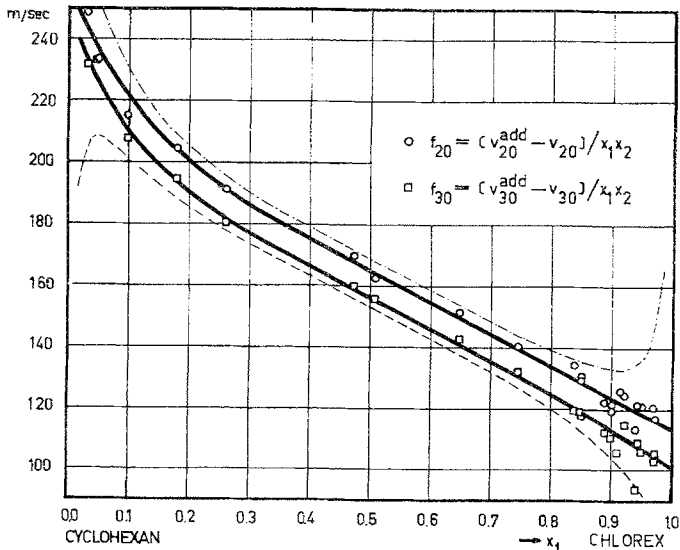


Abb. 2. System: Cyclohexan—Chlorex. Abweichung der Schallgeschwindigkeit vom Additivwert bei 20° und 30° C, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche

d. i. die Abweichung der Schallgeschwindigkeit vom Additivwert, dividiert durch das Produkt der beiden Molenbrüche, für 20° und 30° C aufgetragen:

$$f = (v^{add} - v) / (x_1 x_2)$$

Im Gegensatz zu den in einer früheren Arbeit¹ behandelten stark positiven Systemen konnte bei Chlorex—Cyclohexan keine Anomalie im Konzentrationsgang von f gefunden werden, ebensowenig wie bei den beiden anderen Systemen, bei denen allerdings prinzipiell verschiedene Verhältnisse vorliegen.

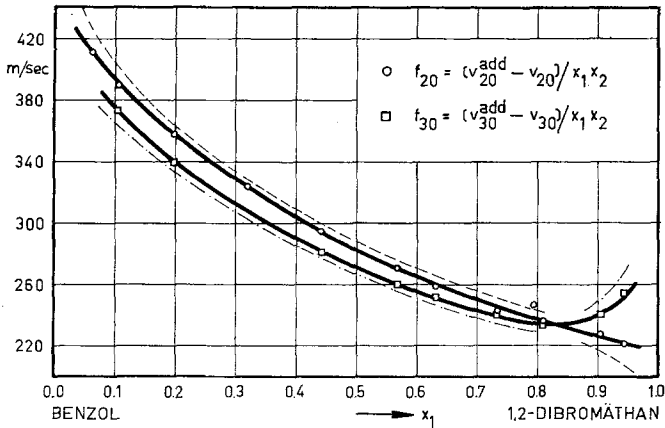


Abb. 3. System: Benzol—1,2-Dibromäthan. Abweichung der Schallgeschwindigkeit vom Additivwert bei 20° und 30° C, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche

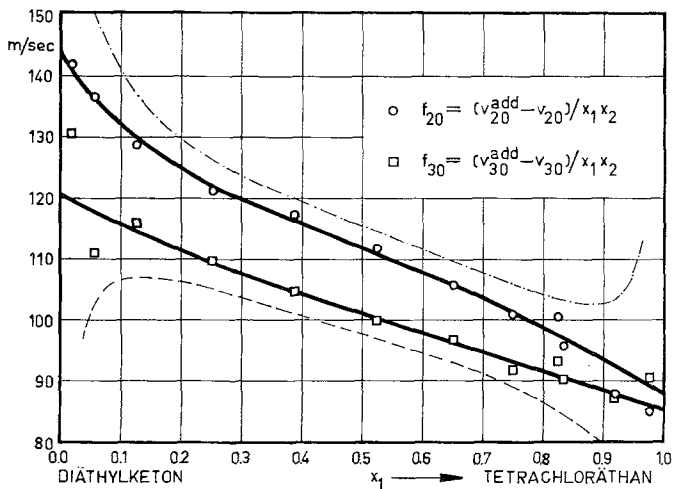


Abb. 4. System: Diäthylketon—1,1,2,2-Tetrachloräthan. Abweichung der Schallgeschwindigkeit vom Additivwert bei 20° und 30° C, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche

Experimentelle Methodik

Die wesentlichen Eigenschaften des verwendeten Interferometers sowie des Senders wurden bereits beschrieben¹. In dieser Arbeit wurden an Stelle der früheren Quarzhalterung Verbundschwinger verwendet.

Bei dem Verbundschwinger dient als Abschluß des Meßgefäßes eine Metallplatte (vgl. Abb. 5) aus Edelstahl oder Reinnickel, deren Dicke einem kleinen Vielfachen der halben Schallwellenlänge entspricht. Auf die Rückseite dieser Metallplatte wird der Quarz mit Araldit aufgeklebt (s. später). Dort, wo die Metallplatte an die Berandung des Meßgefäßes angepreßt wird, ist von jeder Seite der Platte die Dicke $\lambda_p/4$ (λ_p = Schallwellenlänge in der Platte) abgenommen. Damit wird erreicht, daß den festliegenden Punkten der Platte Knoten der stehenden Schallwelle entsprechen.

Das Anpressen der Metallplatte an die Berandung des Meßgefäßes muß gleichzeitig das Meßgefäß nach unten abdichten. Zunächst wurde zwischen Platte und Gefäßberandung eine Teflon-Envelope, welche vorher in organischen Lösungsmitteln ausgekocht worden war, eingelegt. Da jedoch eine gewisse Gefahr des Verspannens der Platte bestand, wurden schließlich die

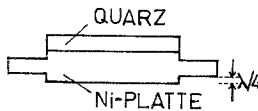


Abb. 5.

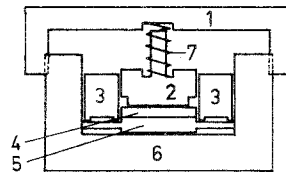


Abb. 6.

Abb. 5. Verbundschwinger
Abb. 6. Klebepresse für Verbundschwinger

beiden Gegenflächen präzise plan geschliffen und eine Teflonfolie als Dichtung verwendet.

Vor Herstellung des Verbundschwingers wurden der Quarz und die geschliffene Verbundplatte entfettet. Das Gemisch aus Bindemittel und Härter wurde warm und in dünner Schicht auf die vorgewärmten Werkstücke aufgetragen; Luftbläschen konnten so leicht entfernt werden. Die Verbundplatte (5) wurde mit dem zentrisch aufgesetzten Quarz (4) in die Klebepresse eingebracht (vgl. Abb. 6). Ein Teflonring (3) verhindert ein Verrutschen des Quarzes und ein Ankleben an die Wände. Ein Messingblock (2) wird durch eine Feder (7) auf die Quarzplatte gepreßt, wodurch während der Härtung ein guter Kontakt gewährleistet ist.

Bei der Erprobung verschiedener Ausführungsformen von Verbundschwingern mußte bei der interferometrischen Aufnahme jedes einzelne der ca. 130 Stromminima, welche Vielfachen von $\lambda/2$ entsprechen, ausgemessen werden, um unzuverlässige Meßpunkte sicher ausscheiden zu können. Eine ungleichmäßige Schallabstrahlung braucht sich nämlich nicht notwendigerweise durch Satelliten bemerkbar zu machen¹³, es können vielmehr auch bei Abwesenheit von Satelliten in gewissen Entfernungen des Reflektors vom Quarz plötzliche Schwankungen der Abstände aufeinanderfolgender Minima eintreten (Abb. 7 a). Es wurden daher für jeden Meßpunkt Diagramme gezeichnet, welche der Abb. 7 analog sind. Darin bedeutet a_n den für das n . Minimum an der Mikrometerschraube abgelesenen Zahlenwert in mm ($n = 1, 2, 3 \dots$). Aus der Form der Funktion $a_n = a_1 - (n - 1) \cdot c$ kann über die Brauchbarkeit einer Messung entschieden werden. c ist eine Konstante, deren Wert sich nur wenig von $\lambda/2$ unterscheidet. Messungen wie in Abb. 7 a wurden verworfen und nur solche wie in Abb. 7 b ausgewertet.

¹³ J. F. W. Bell, Proc. Phys. Soc. [London] **63** B, **11**/958 (1950).

Vergleicht man Verbundschwinger mit den in der früheren Arbeit¹ verwendeten Quarzen, welche in Dreipunkthalterung frei schwingen, so ist als einziger Nachteil der Verbundschwinger ihre geringere Verstimmbarkeit zu werten. Bei so dünnen Quarzplättchen, wie sie für höhere Frequenzen benötigt werden, um sie in der Grundschwingung zu erregen, erscheinen Verbundschwinger als einzige experimentelle Lösung, wenn die Planparallelität von

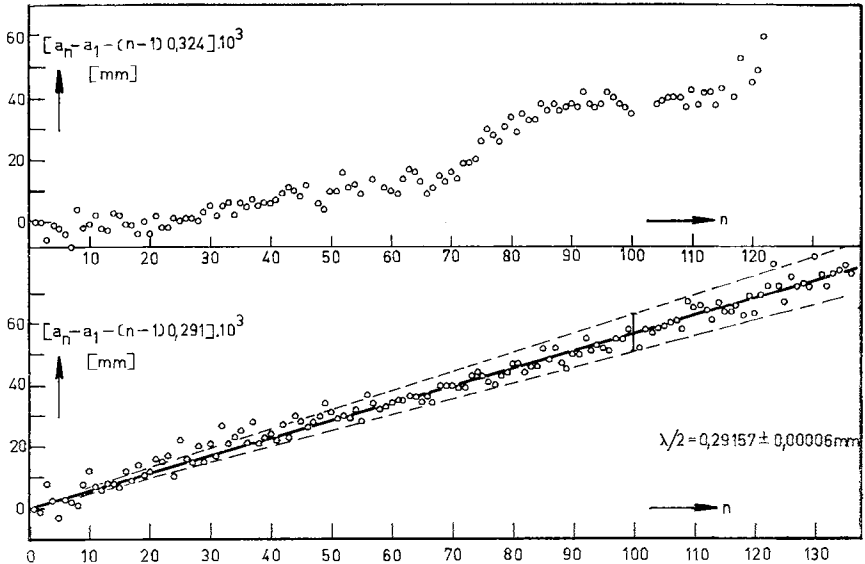


Abb. 7. Funktion der Lage der vermessenen Minima zur Bestimmung der halben Wellenlänge (Erklärung im Text)

Quarz und Reflektor durch Anpressen erreicht werden soll. Es ist jedoch zu beachten, daß auch einwandfrei geklebte Verbundschwinger durch Alterung der Klebestelle nach längerem Gebrauch Ungleichmäßigkeiten der Schallabstrahlung zeigen, was sich im Auftreten von Satelliten äußert.

Um eine thermische Beeinflussung der Meßflüssigkeiten durch die Schallenergie auszuschließen, wurde die abgestrahlte Schallintensität möglichst klein gehalten. Sie betrug bei einer Spannung V_{ss} am Quarz von 4 V weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm².

Wie aus Abb. 7 b hervorgeht, ist aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden die Wellenlänge bis auf einen Fehler von $\pm 0,02\%$ ablesbar. Die Frequenz des geeichten Senders, die mit einem digitalen Frequenzmesser kontrolliert wurde, ist um eine Größenordnung besser bekannt und ihr Fehler somit vernachlässigbar. Die Meßtemperatur ist auf $\pm 0,02^\circ\text{C}$ bekannt, was einem Fehler in v von $\pm 0,01\%$ entspricht. Somit folgt für den maximalen Fehler der Schallgeschwindigkeit ein Wert von $\pm 0,4$ m/sec ($\pm 0,03\%$) (Vgl. Tab. 4).

Der Fehler im Molenbruch ist mit $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ so gering, daß er bei der Berechnung des maximalen Fehlers der Funktion f_{20} und f_{30} vernachlässigt werden kann:

$$\Delta f \approx \frac{1}{x_1 x_2} \cdot (\Delta v^{\text{add}} + \Delta v) \approx \frac{2 \cdot \Delta v}{x_1 x_2} = \pm \frac{0,8}{x_1 x_2} \text{ m/sec}$$

Diese Fehler sind in den Abb. 2, 3 und 4 eingezeichnet, der Übersichtlichkeit halber bei jeder Funktion nur nach einer Seite hin. Auf die Besonderheit von System B (*trans—gauche*-Gleichgewicht in Dibromäthan) sei noch einmal hingewiesen.

Tabelle 4. Fehlergrenzen

$$\Delta x_1 = \pm 0,0001$$

$$\Delta v_{20} = \pm 0,4 \text{ m/sec}$$

$$\Delta v_{30} = \pm 0,4 \text{ m/sec}$$

$$\Delta (v_{20} - v_{30}) = \pm 0,8 \text{ m/sec}$$

$$\Delta f_{20} \approx \pm 0,8/x_1 x_2 \text{ m/sec}$$

$$\Delta f_{30} \approx \pm 0,8/x_1 x_2 \text{ m/sec}$$