

Ultraschalluntersuchungen über die Dimerisation von Essigsäure in Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff¹

Von

H. Posch und Friedrich Kohler^{2*}

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. April 1967)

In einer früheren Arbeit³ wurde das volumetrische und dielektrische Verhalten von Essigsäure in Mischungen mit unpolaren Lösungsmitteln auf Grund von zwei Voraussetzungen diskutiert: 1. Die Interpretation von *Freedman*⁴, welcher das Dimerisationsgleichgewicht von Essigsäure als die Ursache der Ultraschallrelaxation bei niederen Frequenzen ansah und danach Dimerisationskonstanten in reiner Essigsäure berechnete, wird als korrekt angesehen. 2. Für die Konzentrationsabhängigkeit der Dimerisationskonstanten K in Mischungen wird näherungsweise angenommen, daß $\ln K$ linear mit der Konzentration der Essigsäure geht. In dieser Arbeit werden Ultraschallgeschwindigkeiten für das binäre System Essigsäure— CCl_4 bei 2 und 6 MHz und bei 20, 30 und 40° C mitgeteilt. Weiters wurde die Schallabsorption bei 20° C und beiden Frequenzen gemessen. Auf Grund der experimentellen Resultate kann die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsfrequenz und des Relaxationsbetrages abgeschätzt werden. Sie ist konsistent mit den beiden oben angegebenen Voraussetzungen. Eine Kritik⁵ der *Freedmanschen* Interpretation auf Grund von Messungen an sehr verdünnten Essigsäuremischungen scheint daher nicht berechtigt zu sein.

* Herrn Prof. *Wessely* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der American Chemical Society in Miami Beach, Florida, am 14. April 1967.

² Derzeit als Gastprofessor am Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Okla.

³ *H. E. Affsprung*, *G. H. Findenegg* und *F. Kohler*, eingereicht bei J. Chem. Soc. [London].

⁴ *E. Freedman*, J. Chem. Physics **21**, 1784 (1953).

⁵ *J. E. Piercy* und *J. Lamb*, Trans. Faraday Soc. **52**, 930 (1956).

Die außerordentlich starke Konzentrationsabhängigkeit der Dimerisationskonstanten in Essigsäure— CCl_4 -Mischungen zeigt deutlich, wie empfindlich Assoziationsgleichgewichte gegenüber Änderungen in der molekularen Umgebung bzw. Änderungen in der Dielektrizitätskonstanten sind.

In a previous paper³, the volumetric and dielectric behaviour of acetic acid and its mixtures with nonpolar solvents has been discussed on the basis of two assumptions: (1) The interpretation of *Freedman*⁴, explaining the low frequency ultrasonic relaxation of pure acetic acid on the basis of a monomer-dimer equilibrium and resulting in values of the dimerisation constant, is correct; (2) The variation of the dimerisation constant K with concentration of the mixture may be approximated by a linear behaviour of $\ln K$. In this paper, ultrasonic sound velocities are presented at 2 and 6 Mc per sec for the binary system acetic acid— CCl_4 at 20, 30, and 40° C, resp. Also absorption values are given for 20° C at both frequencies. From these data, the concentration dependence of the relaxation frequency and the relaxation amount can be estimated. It is consistent with the two assumptions cited above. Therefore, criticism⁵ on *Freedman's* interpretation, made on the basis of measurements in very dilute acetic acid mixtures, seem to be invalid. The rapid variation of the dimerisation constant in the mixture of acetic acid with carbon tetrachloride demonstrates very clearly, how sensitive association equilibria are to changes in the molecular surrounding, or to changes in the dielectric constant, resp.

Einleitung

Für die Untersuchung des Assoziationsgleichgewichtes von Essigsäure in Mischungen mit unpolaren Lösungsmitteln bietet Tetrachlorkohlenstoff den Vorteil, daß verlässliche Werte der Dimerisationskonstanten für unendliche Verdünnung aus infrarotspektroskopischen Messungen zur Verfügung stehen. Die Werte sind: $K^\infty = 45\,120$ bei 20° C, $\Delta H = -10\,700$ cal/mol⁶. Hier bedeutet K^∞ die Dimerisationskonstante für unendliche Verdünnung, ausgedrückt in Molenbrüchen. Für reine Essigsäure sind wir ausschließlich auf *Freedmans* Interpretation der Ultraschallmessungen von *Lamb* und *Pinkerton*⁷ angewiesen. Diese ergibt $K^\infty = 62$ bei 20° C, $\Delta H = -6\,210$ cal/mol.

Die *Freedmansche* Interpretation wurde von *Piercy* und *Lamb* kritisiert⁵, welche den Relaxationsprozeß in verschiedenen Mischungen bei hohen Verdünnungen von Essigsäure studierten und zu dem Schluß kamen, daß er nicht die Konzentrationsabhängigkeit zeigte, die für ein Dimerisationsgleichgewicht zu erwarten wäre. Jedoch haben *Piercy* und

⁶ *H. E. Affsprung, S. D. Christian und A. M. Melnick, Spectrochim. Acta* **20**, 285 (1964).

⁷ *J. Lamb und J. M. M. Pinkerton, Proc. Roy. Soc. [London]* **199 A**, 114 (1949).

Lamb nicht mit einer Konzentrationsabhängigkeit der Dimerisationskonstante gerechnet.

Demgegenüber konnten wir in einer früheren Arbeit zeigen, daß mit *Freedmans* Werten für reine Essigsäure und mit der Annahme einer linearen Konzentrationsabhängigkeit von $\ln K$ das volumetrische und dielektrische Verhalten von Essigsäuremischungen mit unpolaren Lösungsmitteln gut erklärt werden kann. Jetzt soll gezeigt werden, daß sich auch der Konzentrationsgang des Relaxationsprozesses gut in dieses Bild einfügt. Tatsächlich ist dies für höhere Essigsäurekonzentrationen — soweit sich unsere Messungen auswerten lassen — der Fall. Es zeigt sich jedoch eine Tendenz, als ob K zu höheren K^∞ -Werten streben würde als durch die infrarotspektroskopischen Messungen bestimmt wurden. Falls der Schallrelaxationsprozeß wirklich durch höhere K -Werte (bei hoher Verdünnung) zu beschreiben wäre, ließe sich jegliche Diskrepanz zu den Messungen von *Piercy* und *Lamb* beseitigen. Doch dazu sind noch zusätzliche Messungen bei hohen Verdünnungen erforderlich, welche mit einer empfindlicheren Technik ausgeführt werden müssen.

Die lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Dimerisationskonstante, zusammen mit den oben gegebenen Werten von K° und K^∞ , bedeutet etwa eine Verdopplung der Dimerisationskonstante, wenn die Konzentration an Tetrachlorkohlenstoff um 10 Mol% erhöht wird.

Experimenteller Teil

Die Interferometertechnik zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeiten in Mischungen wurde schon früher beschrieben⁸. Die Absorptionskoeffizienten wurden aus den Spannungsmaxima und Minima abgeleitet, welche am Schwingquarz auftreten, wenn der Reflektor langsam vom Quarz wegbewegt wird. Der Amplitudenabsorptionskoeffizient des flüssigen Mediums ist gegeben durch

$$\alpha_m = \frac{1}{2(l_2 - l_1)} \ln \frac{g_2 + (g_2^2 + G^2)^{1/2}}{g_1 + (g_1^2 + G^2)^{1/2}} \quad (1)$$

Dabei bedeutet $g_1 = (1/E_0) u_{\max} u_{\min} / (u_{\max} - u_{\min})$, wenn u_{\max} und u_{\min} die aufeinanderfolgenden Extremwerte der Spannung bei einer mittleren Distanz l_1 zwischen Quarz und Reflektor bezeichnen. E_0 ist die Spannung des Oszillators, an welchen über einen Kopplungswiderstand R_k der Schwingquarz mit einem dazu parallel liegenden Resonanzkreis angekoppelt ist. G ist eine Konstante, welche von den Eigenschaften von Quarz, Medium und der Schaltung abhängt⁹:

$$G = \rho_m v_m l_c^2 / (8R_k A H^2) \quad (2)$$

Hier bezeichnet ρ_m bzw. v_m Dichte bzw. Schallgeschwindigkeit im Medium, l_c die Dicke des Quarzkristalls, R_k den Kopplungswiderstand, mit dem der

⁸ *R. Fischer, H. Posch und F. Kohler, Mh. Chem. 96, 1865 (1965); W. Wratschko und F. Kohler, Mh. Chem. 93, 374 (1962).*

⁹ Wegen Details siehe die Dissertation *H. Posch, Universität Wien 1967.*

Quarz und der dazu parallele Resonanzkreis an den Oszillator gekoppelt sind, A die effektive Oberfläche der schwingenden Quarzscheibe und H die effektive piezoelektrische Elastizitätskonstante. Ein Teil unserer Messungen war ausgeführt worden, bevor wir die beschriebene Auswertungsmethode benützten. Für diese Messungen mußte die Konstante G empirisch bestimmt werden. Deshalb sehen wir unsere Absorptionsmessungen als vorläufig an. Der so ermittelte Absorptionskoeffizient α_m muß noch korrigiert werden, um die Beugung der Schallwellen an den Begrenzungen des Emitters zu berücksichtigen¹⁰.

Die Reinigung und Charakterisierung der verwendeten Substanzen wurde ebenfalls in einer früheren Arbeit³ beschrieben.

Ergebnisse

Die Messungen der Schallgeschwindigkeit sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Dabei liegt der Meßfehler zwischen $\pm 0,3$ m/sec und

Tabelle 1. Essigsäure—Tetrachlorkohlenstoff

Gemessene Schallgeschwindigkeiten bei 2,07 MHz und 20°, 30° und 40° C sowie deren Abweichung von der Additivität, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche

α_1	v_{m20} m/sec	v_{m30} m/sec	v_{m40} m/sec	f_{20} m/sec	f_{30} m/sec	i_{40} m/sec
0,0000	936,8	905,5	874,3	—	—	—
0,0000	936,6	905,9	874,9	—	—	—
0,0000	937,0	905,9	—	—	—	—
0,0000	936,8	905,7	—	—	—	—
0,0000	936,8	—	—	—	—	—
0,0004	—	905,5	—	—	—	—
0,0039	936,9	905,8	874,5	188,7	209,2	221,8
0,0115	937,1	906,0	—	191,7	188,8	—
0,0133	937,1	906,0	—	193,6	192,6	—
0,0163	936,9	905,9	—	208,5	202,9	—
0,0489	937,6	906,4	874,6	206,0	202,6	210,9
0,1086	—	907,5	875,8	—	213,0	212,7
0,1746	942,5	—	877,5	216,5	—	222,4
0,1764	942,7	910,8	878,2	215,7	215,1	218,2
0,3077	950,8	917,7	—	239,3	241,4	—
0,4480	—	930,6	896,5	—	272,3	274,3
0,5513	979,1	944,4	—	299,8	302,3	—
0,6720	1002,3	967,6	—	347,1	346,7	—
0,7349	—	983,5	947,6	—	377,1	381,5
0,8615	1064,4	1028,6	—	456,2	456,3	—
0,9691	1125,0	1088,9	1051,6	549,3	543,7	573,9
1,0000	1148,2	1111,4	1075,0	—	—	—
1,0000	1148,1	1111,8	1075,0	—	—	—
1,0000	1147,8	—	—	—	—	—

¹⁰ H. Seki, A. Granato und R. Truell, J. Acoust. Soc. Amer. **28**, 230 (1956).

Tabelle 2. Essigsäure—Tetrachlorkohlenstoff

Gemessene Schallgeschwindigkeiten bei 6,15 MHz und 20°, 30° und 40° C sowie deren Abweichung von der Additivität, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche

x_1	v_{m20} m/sec	v_{m30} m/sec	v_{m40} m/sec	f_{20} m/sec	f_{30} m/sec	f_{40} m/sec
0,0000	936,9	905,9	874,6	—	—	—
0,0000	936,7	905,6	874,3	—	—	—
0,0000	936,7	905,6	—	—	—	—
0,0000	936,5	—	—	—	—	—
0,0000	936,9	—	—	—	—	—
0,0046	936,7	—	—	221,2	—	—
0,0108	936,7	905,5	—	217,1	230,8	—
0,0114	936,7	905,4	874,2	220,7	236,1	229,0
0,0183	936,6	905,3	—	—	—	—
0,0183	936,7	905,4	—	219,3	230,5	—
0,0458	937,3	906,2	874,5	209,8	207,2	214,5
0,0591	937,7	906,7	874,6	206,7	204,5	214,7
0,1462	941,1	909,1	876,8	213,9	217,4	221,9
0,1808	943,0	—	—	216,8	—	—
0,2533	947,2	914,7	881,5	228,7	232,1	237,5
0,3301	953,3	919,6	—	241,7	248,6	—
0,3994	958,7	925,8	—	261,7	263,8	—
0,3994	—	925,7	—	—	—	—
0,5431	978,8	944,2	909,8	294,6	301,8	306,9
0,6801	1005,9	971,3	936,2	345,0	354,2	358,1
0,8814	1076,1	1041,4	1006,8	454,6	462,5	465,4
0,9475	1112,7	1078,8	—	500,6	496,7	—
1,0000	1149,0	1114,6	1080,0	—	—	—
1,0000	1148,6	1114,4	1079,5	—	—	—
1,0000	1148,8	—	—	—	—	—

$\pm 0,5$ m/sec für die stark absorbierenden Mischungen. In die Tabellen ist auch die Funktion $f = (v - v_{add})/x_S(1 - x_S)$ aufgenommen, d. i. die Abweichung der Schallgeschwindigkeit vom Additivwert, dividiert durch das Produkt der Molenbrüche (x_S ist der Molenbruch des Lösungsmittels). Mit Hilfe dieser Funktion können durch graphische Interpolation zuverlässige Werte für die Schallgeschwindigkeit bei beliebigen Molenbrüchen gewonnen werden. Abb. 1 zeigt die Meßergebnisse des Absorptionskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat der Frequenz, bei 20° C. Die Werte von *Lamb* und *Pinkerton*⁷ für reine Essigsäure sind zu Vergleichszwecken eingetragen. Der Meßfehler beträgt etwa 7% und ist ebenfalls in der Abbildung vermerkt.

Bei sehr hohen Verdünnungen von Essigsäure lagen unsere Meßwerte für die Schallgeschwindigkeit bei 6 MHz ein wenig tiefer als diejenigen bei 2 MHz. Da diese Differenzen weit innerhalb der Meßfehler lagen, war

es uns trotz einer Anhäufung von Meßpunkten nicht möglich festzustellen, ob sie als reell anzusehen sind.

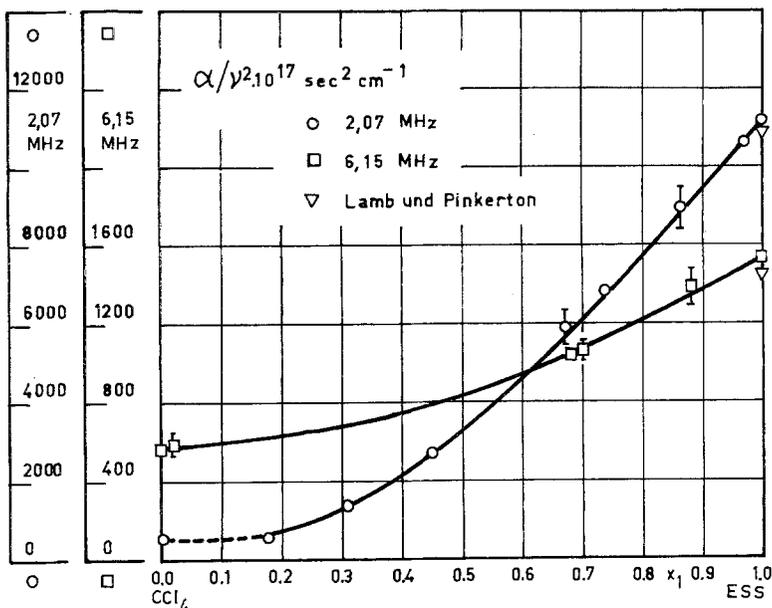


Abb. 1. Die Schallabsorption im System Essigsäure — Tetrachlorkohlenstoff bei 2,07 MHz und 6,15 MHz und 20° C

Diskussion

Hier soll die Auswertung der Meßergebnisse für die Konzentrationsabhängigkeit der charakteristischen Parameter des Relaxationsprozesses besprochen werden. Die Berechnung der Relaxationsfrequenz ν_r erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden. Die erste Methode benützt die Differenz der Schallgeschwindigkeiten bei zwei verschiedenen Frequenzen, welche nicht sehr genau gemessen werden kann, ist aber im übrigen voraussetzungsfrei¹¹:

$$\nu_r = \frac{2\pi(v_2 - v_1)}{(a_2 - a_1)v_1^2} \quad (3)$$

Dabei bedeutet $a_i = \alpha/\nu_i^2$ und v_i die Schallgeschwindigkeit bei der Frequenz ν_i .

Die zweite Methode stützt sich nur auf Absorptionsdaten; hier ist eine Annahme hinsichtlich des relativ unbedeutenden Terms B der Gleichung

$$a_i = B + \frac{A}{1 + (\nu_i/\nu_r)^2} \quad (4)$$

¹¹ Nur die Größe $2(v_2 - v_1)/v_1$ ist gegenüber Eins vernachlässigt.

erforderlich. B beschreibt die klassische Absorption und die Absorptionsbeiträge, welche durch Relaxationsprozesse mit sehr hohen charakteristischen Frequenzen verursacht werden. Setzen wir $a_i - B = a_i'$, so erhalten wir für die Relaxationsfrequenz

$$\nu_r^2 = \frac{\nu_1^2 (a_1'/a_2') - \nu_2^2}{1 - (a_1'/a_2')} \quad (5)$$

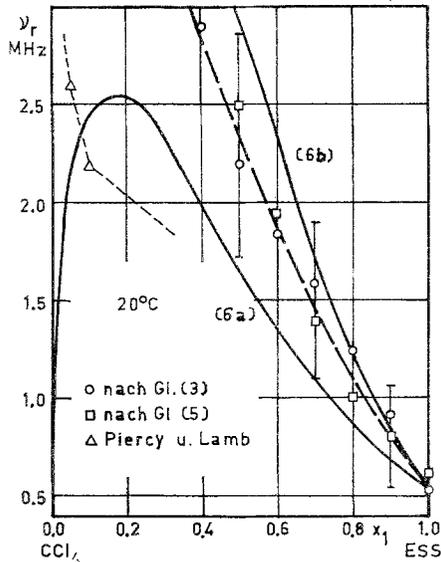


Abb. 2. Die Relaxationsfrequenz ν_r im System Essigsäure — Tetrachlorkohlenstoff

Näherungsweise kann B bei großen Molenbrüchen der Essigsäure als konstant angenommen und der Zahlenwert gleich dem in reiner Essigsäure gesetzt werden. Beide Methoden führen zu praktisch identischen Ergebnissen, welche in Abb. 2 dargestellt sind. Um sie mit der Theorie zu vergleichen, wäre eine Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für Assoziation und Entassoziaton erforderlich¹². Für einen vorläufigen Vergleich haben wir angenommen, daß die Änderung der Gleichgewichtskonstanten in der Mischung nur auf einer Änderung der Reaktionskonstanten für die Assoziation beruht. Diese Annahme der Konstanz der Reaktionskonstanten für die Entassoziaton bedeutet, daß sich die Energieniveaus von Monomerem und aktiviertem Komplex in der Mischung gleichmäßig verschieben. Für die Änderung der Gleichgewichtskonstanten wurden zwei Versionen gerechnet:

$$\log K = x_S \log K^\infty + (1 - x_S) \log K^\circ \quad (6a)$$

¹² Für die Ableitung unserer Gleichungen s. *K. F. Herzfeld* und *T. A. Litovitz*, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press 1959, insbesondere Section 28.

$$\log K = x_S \log K^\infty + (1 - x_S) \log K^\circ + 2 x_S (1 - x_S) \quad (6b)$$

Dabei bedeutet x_S den Molenbruch des Lösungsmittels (hier CCl_4). Abb. 2 vergleicht nun unsere Resultate mit der theoretischen Erwartung. Ferner sind in Abb. 2 einige Punkte von *Piercy* und *Lamb* eingetragen, um die Diskrepanzen zu zeigen, welche diese Autoren bei dem System Essigsäure—Chlorbenzol gefunden hatten. Innerhalb der relativ großen Unsicherheiten der Meßwerte sowie unserer Annahme über die Geschwindigkeits-

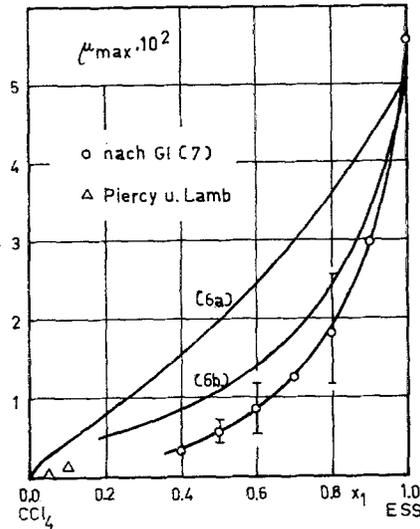


Abb. 3. Die maximale Absorption pro Wellenlänge im System Essigsäure—Tetrachlorkohlenstoff

konstanten erscheinen beide Versionen (6a) und (6b) möglich, obwohl (6b) vorzuziehen wäre.

Als Maß für den Relaxationsbetrag haben wir die Maximalabsorption pro Wellenlänge μ_{\max} berechnet. Diese Größe läßt sich genauer bestimmen, und ihr theoretischer Wert hängt nur von der Gleichgewichtskonstanten, nicht aber von den Geschwindigkeitskonstanten ab. Die Auswertung erfolgte nach

$$\mu_{\max} = \frac{\nu_r^3}{2(\nu_2^2 - \nu_1^2)} \cdot [1 + (\nu_1/\nu_r)^2][1 + (\nu_2/\nu_r)^2](a_1 - a_2) \quad (7)$$

Der theoretische Wert von μ_{\max} ist gegeben durch¹²

$$\mu_{\max} = (\pi/2)(\kappa - 1) C' / (C_P^\circ - C') \quad (8)$$

Dabei bezeichnet κ das Verhältnis der Molwärmern C_P/C_V , C' den Beitrag zur Molwärme, welcher von der Störung des Dimerisationsgleichgewichtes herrührt (berechnet nach *Herzfeld* und *Litovitz*¹²). C_P° ist das C_P der Mischung für ein Mol Teilchen. Es ist $C_P^\circ = C_P(1 + \xi_2)$, wenn C_P die

spezifische Wärme für ein Formalmol der Mischung bedeutet, d. h., die Essigsäure nur als Monomeres vorliegen würde. ξ_2 ist der Molenbruch des Dimeren in der Mischung. Die Größen C_P , κ und ΔH (Reaktionswärme der Dimerisation; sie geht in C' ein) wurden über den Konzentrationsbereich der Mischung additiv angesetzt. Für $\log K$ (welches den Gang von C' im wesentlichen bestimmt) wurden wieder beide Versionen (6a) und (6b) gerechnet.

Die Resultate sind in Abb. 3 veranschaulicht. Qualitativ gibt die Theorie die Konzentrationsabhängigkeit von μ_{\max} recht gut wieder. Mit Version (6b) ist sogar die quantitative Übereinstimmung recht gut. Es hat den Anschein, als ob die experimentellen Resultate darauf hinweisen, daß auch bei geringen Essigsäurekonzentrationen K weiter stark ansteigt, wie dies bei (6b) für die ersten Zusätze von Tetrachlorkohlenstoff der Fall ist. Das würde bedeuten, daß die Schallrelaxation bei hohen Verdünnungen ein K mißt, welches um ein bis zwei Größenordnungen größer ist als die infrarotspektroskopisch gemessene Dimerisationskonstante. In dieses Bild würden sich auch die μ_{\max} -Werte von *Piercy* und *Lamb* (welche sich auf Essigsäure—Chlorbenzol beziehen) einfügen. Doch sind noch ausgedehnte Untersuchungen bei geringen Essigsäurekonzentrationen notwendig, um über diese Verhältnisse Klarheit zu bekommen.