

Ultraschalluntersuchungen über die Dimerisation von Essigsäure in Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff*

Von

Gerd Becker und Friedrich Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1971)

Ultrasonic Investigations about the Dimerisation of Acetic Acid in Mixtures with Carbon Tetrachloride

Velocities and absorptions of ultrasonic sound have been measured for the system acetic acid + carbon tetrachloride at 1 and 10 Mc/s for the temperature range 20—40 °C. These results are evaluated together with the results of previous work¹ at 2 and 6 Mc/s. The evaluation follows the lines of *Freedman*², and *Herzfeld* and *Litovitz*³, but takes into account the considerable deviations from ideal behaviour in the pseudoternary system acetic acid monomer + acetic acid dimer + carbon tetrachloride. From the measured data of the ultrasonic relaxation in pure acetic acid the relaxation behaviour of the mixture is calculated and compared with the observed one. The agreement is satisfactory.

Es werden die Geschwindigkeiten und Absorptionen des Ultraschalls für das System Essigsäure + Tetrachlorkohlenstoff bei 1 und 10 MHz für den Temperaturbereich 20—40 °C gemessen und gemeinsam mit den Resultaten einer früheren Arbeit¹, welche bei 2 und 6 MHz durchgeführt wurde, ausgewertet. Die Auswertung folgt den Arbeiten von *Freedman*² sowie *Herzfeld* und *Litovitz*³, berücksichtigt aber zusätzlich die beträchtlichen Abweichungen vom idealen Verhalten im pseudoternären System Essigsäure-Monomeres + Essigsäure-Dimeres + CCl₄. Aus den gemessenen Daten der Schallrelaxation in reiner Essigsäure wird das Relaxationsverhalten in der Mischung berechnet und mit der gefundenen verglichen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurden Geschwindigkeiten und Absorptionskoeffizienten des Ultraschalles im Mischsystem Essigsäure + Tetra-

* Herrn Univ.-Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

chlorkohlenstoff bei 2 und 6 MHz bestimmt und daraus geschlossen, daß das Relaxationsverhalten von Essigsäure qualitativ durch das Gleichgewicht zwischen Monomerem und cyclischem Dimeren erklärt werden kann. Dabei wurde die Auswertung der Ultraschallrelaxation für reine Essigsäure nach *Freedman*² zugrunde gelegt und für den Logarithmus der Assoziationskonstanten K' (in Molenbrüchen ausgedrückt, $K' = x_2/x_1^2$) eine lineare Interpolation zwischen dem Wert in reiner Essigsäure und dem infrarotspektroskopisch bestimmten Wert für unendliche Verdünnung in CCl_4 ⁴ benützt. Bei der quantitativen Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit von Relaxationsfrequenz und Relaxationsbetrag zeigten sich Diskrepanzen zu den experimentellen Werten, welche eine genauere Untersuchung wünschenswert machten.

Vom experimentellen Standpunkt erschien zunächst eine Erweiterung des Frequenzbereichs geboten. Deswegen werden in der vorliegenden Arbeit Geschwindigkeiten und Absorptionskoeffizienten des Ultraschalls im Mischsystem Essigsäure + Tetrachlorkohlenstoff für 1 und 10 MHz mitgeteilt.

Zur Berechnung mußten Aktivitätskoeffizienten im pseudoternären System Essigsäure-Monomeres + Essigsäure-Dimeres + Tetrachlorkohlenstoff abgeschätzt werden, damit eine thermodynamische Assoziationskonstante $K = K' f_2/f_1^2$ formuliert werden kann. Diese Abschätzung konnte auf Grund von Dampfdruckmessungen⁵ vorgenommen werden. Die von *Freedman*² bzw. *Herzfeld* und *Litovitz*³ gegebene Auswertung des Relaxationsverhaltens war dann durch Einführung der Aktivitätskoeffizienten zu korrigieren.

Experimenteller Teil

Die Ultraschallmessungen wurden mit Hilfe eines Interferometers ausgeführt. Die Messung der Geschwindigkeiten wie auch die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten wurden in früheren Arbeiten beschrieben^{1, 6}. Den mittleren Fehler der Geschwindigkeiten setzen wir mit $\pm 0,05\%$, den der Absorptionskoeffizienten mit $\pm 7\%$ an. Für geringe Absorption erhöht sich dieser Fehler, so daß z. B. die CCl_4 -reiche Seite bei niedrigeren Frequenzen nicht gemessen werden kann. Die Molenbrüche der Mischungen sind auf $\pm 0,0001$, die Frequenzen auf $\pm 0,002\%$ genau.

Die Reinigung und Charakterisierung der verwendeten Substanzen wurden ebenfalls in einer früheren Arbeit⁷ beschrieben.

Ergebnisse

Die gemessenen Schallgeschwindigkeiten c sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. In den Tabellen ist auch die Funktion

$$f = \frac{c_{\text{add}} - c}{\gamma_B (1 - \gamma_B)} \quad (1)$$

Tabelle 1. Die Schallgeschwindigkeiten von Essigsäure (A) + Tetrachlorkohlenstoff (B) bei 1,01 MHz und 20°, 30° und 40 °C (in ms⁻¹)

γ_A	c_{20}	$c_{30}-c_{20}$	c_{30}	$c_{40}-c_{30}$	c_{40}	f_{20}	f_{30}	f_{40}
0,0000	936,9	31,0	905,9					
0,0000	937,0	31,0	906,0	31,4	874,6			
0,0000	936,4	31,0	905,4	31,1	874,3			
0,0381	937,4	31,0	906,4	32,1	874,3	196,8	188,6	202,8
0,1199	940,1	31,7	908,4	32,3	876,1	203,6	201,5	201,0
0,2063	943,9	32,1	911,8	32,8	879,0	217,3	214,0	212,8
0,3000	950,1	32,9	917,2	33,2	884,0	232,1	230,4	227,5
0,4155	960,3	33,9	926,4	33,6	892,8	257,1	256,3	251,1
0,5015	971,0	34,0	937,0	34,1	902,9	278,2	274,8	269,0
0,5963	986,9	35,1	951,8	35,8	916,0	303,9	302,4	300,0
0,6955	1006,8	35,5	971,3	35,6	935,7	348,6	345,4	337,4
0,7984	1038,2	37,0	1001,2	37,8	963,4	395,5	396,1	394,1
0,8974	1080,5	38,3	1042,2	38,1	1004,1	455,2	461,7	451,9
0,9554	1113,0	38,7	1074,3	39,0	1035,3	501,8	513,8	504,1
1,0000	1143,7	38,2	1105,5	39,6	1065,9			
1,0000	1143,6	38,8	1104,8	39,6	1065,2			
1,0000	1143,9	38,8	1105,1	40,2	1064,9			

Tabelle 2. Die Schallgeschwindigkeiten von Essigsäure (A) + Tetrachlorkohlenstoff (B) bei 10,01 MHz und 20°, 30° und 40 °C (in ms⁻¹)

γ_A	c_{20}	$c_{30}-c_{20}$	c_{30}	$c_{40}-c_{30}$	c_{40}	f_{20}	f_{30}	f_{40}
0,0000	936,9	31,1	905,8	31,0	874,8			
0,0074	936,7	31,0	905,7	31,1	874,6	230,9	211,9	240,5
0,0142	936,7	31,0	905,7	31,3	874,4	222,5	213,2	238,2
0,0372	937,2	30,6	906,6	32,4	874,2	209,1	193,7	230,8
0,1032	939,4	31,7	907,7	32,2	875,5	208,0	211,3	222,3
0,2024	943,4	32,2	911,2	32,5	878,7	224,6	228,1	234,1
0,3065	950,4	32,6	917,8	33,4	884,4	241,6	244,3	251,6
0,4019	959,3	33,2	926,1	33,8	892,3	256,0	259,7	266,4
0,4978	970,8					281,8		
0,5598	980,7	32,9	947,8	35,4	912,4	303,0	305,2	314,9
0,5970	987,7	34,4	953,3	33,9	919,4	314,1	320,0	325,1
0,6999	1010,6	34,6	976,0	34,2	941,8	354,5	361,3	366,6
0,8004	1041,9	34,8	1007,1	34,5	972,6	403,1	410,8	418,4
0,9027	1087,4	34,6	1052,8	34,1	1018,7	461,6	470,7	476,7
0,9504	1114,6	34,7	1079,9	34,1	1045,8	497,2	511,9	520,8
1,0000	1148,7	34,2	1114,5	33,8	1080,7			
1,0000	1148,9	34,3	1114,6	34,2	1080,4			
1,0000	1148,0	33,8	1114,2					

vermerkt, d. i. die Abweichung der Schallgeschwindigkeit vom Additivwert, dividiert durch das Produkt der formalen Molenbrüche im binären System

Tabelle 3. Ultraschallabsorption von Essigsäure (A) + Tetrachlorkohlenstoff (B) bei 20°, 30° und 40 °C (in 10⁻¹⁷ s²cm⁻¹)

γ_A	$\left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_{20}$	$\left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_{30}$	$\left(\frac{\alpha}{v^2}\right)_{40}$
Für 1,01 MHz:			
0,4155		3 800	
0,5015	4 600	7 300	
0,5963	8 500	11 300	11 400
0,6955	15 000	19 700	18 000
0,7984	21 600	27 100	26 300
0,8974	27 500	37 400	36 900
0,9554	36 800	46 900	46 500
1,0000	37 900	52 300	51 100
1,0000	40 100	50 500	53 200
1,0000	40 500	53 200	50 500
Für 10,01 MHz:			
0,0000	575	550	565
0,0074	575	545	
0,0142	513	575	545
0,0372	525	555	
0,1032	455	470	
0,2024	360	455	
0,3065	310	430	580
0,4019	310	465	820
0,4978	300		
0,5598	355		
0,5970	380	630	1 075
0,6999	460	775	1 380
0,8004	515	825	
0,9027	585	930	1 655
0,9504	610	940	1 715
1,0000	680	1 030	1 775
1,0000	720	990	1 780

(γ_B ist der Molenbruch des Lösungsmittels). Mit Hilfe dieser Funktion können durch graphische Interpolation zuverlässige Werte für die Schallgeschwindigkeit bei beliebigen Molenbrüchen gewonnen werden.

Tab. 3 gibt die Meßergebnisse des Absorptionskoeffizienten, dividiert durch das Quadrat der Frequenz, wieder. Tab. 4, 5 und 6 zeigen die interpolierten Werte für runde Molenbrüche an, welche aus dieser und der vorhergehenden Arbeit gewonnen und der weiteren Auswertung zugrunde gelegt wurden. Um die für die niederfrequentige Relaxation charakteristischen Anteile zu gewinnen, muß nach

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{c}{c_0^2} \pi \frac{\varepsilon}{v_r} \frac{1}{1 + (v/v_r)^2} + B \quad (2)$$

Tabelle 4. Interpolierte Werte für runde Molenbrüche und alle gemessenen Frequenzen bei 20 °C

γ_A	c (ms ⁻¹)				$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ (s ² cm ⁻¹)			
	1,01	2,07	6,15	10,01	1,01	2,07	6,15	10,01 (MHz)
0,0	936,8	936,8	936,7	936,9	—	540	580	575
0,1	938,7	939,4	939,2	939,3	—	560	590	445
0,2	943,5	943,9	943,9	943,4	—	650	600	365
0,3	949,7	950,2	950,3	950,0	—	1 100	625	315
0,4	958,6	959,1	959,4	959,4	2 600	2 130	710	305
0,5	970,9	971,5	972,0	971,8	4 500	3 200	840	315
0,6	987,0	987,9	988,9	988,3	8 700	4 625	940	385
0,7	1 008,1	1 009,5	1 010,7	1 010,6	14 800	6 125	1 075	455
0,8	1 038,4	1 039,8	1 041,7	1 041,7	21 700	7 600	1 225	520
0,9	1 081,9	1 083,3	1 085,4	1 086,0	29 400	9 325	1 380	590
1,0	1 143,7	1 148,0	1 148,6	1 148,5	39 900	11 270	1 540	700

Tabelle 5. Interpolierte Werte für runde Molenbrüche und alle gemeinsamen Frequenzen bei 30 °C

γ_A	c (ms ⁻¹)				$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ (s ² cm ⁻¹)			
	1,01	2,07	6,15	10,01	1,01	2,07	6,15	10,01 (MHz)
0,0	905,8	905,8	905,7	905,8	—	550	580	550
0,1	907,8	907,6	907,8	907,6	—	560	590	475
0,2	911,5	911,5	911,6	911,2	—	650	600	445
0,3	917,1	917,1	917,6	917,3	—	1 100	700	435
0,4	925,3	925,5	925,9	926,2	—	2 130	875	465
0,5	936,8	937,6	938,0	938,2	7 000	3 500	1 100	550
0,6	952,5	953,2	953,9	953,9	11 800	5 500	1 340	640
0,7	972,4	974,4	975,5	976,0	19 400	8 025	1 680	750
0,8	1 001,7	1 004,3	1 006,9	1 007,0	27 200	11 000	2 050	840
0,9	1 043,5	1 047,1	1 051,1	1 051,4	37,800	14 450	2 375	925
1,0	1 105,1	1 111,6	1 114,5	1 114,4	52 000	18 150	2 640	1 010

noch die hochfrequente Absorption B abgezogen werden. Für Essigsäure ist B von *Lamb* und *Pinkerton*⁸ angegeben worden. Werte für Mischungen können nach einer Mischungsformel von *Pinkerton*⁹ berechnet werden.

Die für B verwendeten Werte sind in Abb. 1 zusammen mit den α/ν^2 -Werten für 10 MHz gezeigt.

Die Dispersion der Schallgeschwindigkeit ist durch

$$\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 = 1 - \varepsilon \frac{(\nu/\nu_r)^2}{1 + (\nu/\nu_r)^2} \quad (3)$$

gegeben. Die Gln. (2) und (3) enthalten die für die Relaxation charakteristischen Größen ε (Relaxationsbetrag) und ν_r (Relaxationsfrequenz) sowie die niederfrequente Schallgeschwindigkeit c_0 . Wir haben nun mittels eines Computer-Programms die Summe der mittleren Fehlerquadrate unserer experimentellen Größen c und α/ν^2 für verschiedene vorgegebene Werte von

Tabelle 6. Interpolierte Werte für runde Molenbrüche und alle gemessenen Frequenzen bei 40 °C

γ_A	c (ms ⁻¹)				$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ (s ² cm ⁻¹)		
	1,01	2,07	6,15	10,01	1,01	2,07	10,01 (MHz)
0,0	874,5	874,6	874,5	874,8	—	555	565
0,1	875,8	875,7	875,5	875,4	—	560	540
0,2	879,3	879,0	879,0	878,6	—	650	575
0,3	883,9	883,8	884,4	884,1	—	1 100	615
0,4	891,3	891,6	892,3	892,5	—	2 130	780
0,5	901,9	903,1	904,0	904,1	7 000	4 075	945
0,6	916,7	918,2	919,6	920,0	11 600	6 875	1 115
0,7	936,2	938,8	941,1	941,9	18 400	10 600	1 315
0,8	964,1	968,3	972,3	972,5	26 500	14 575	1 480
0,9	1 005,4	1 010,4	1 016,5	1 017,3	37 600	19 100	1 650
1,0	1 065,3	1 075,0	1 079,8	1 080,6	51 600	23 750	1 780

ϵ und ν_r ermittelt. Dabei wurde zunächst aus jedem c -Wert für die entsprechende Frequenz der niederfrequenten Werte c_0 gebildet und für die weitere Rechnung dann das arithmetische Mittel dieser c_0 -Werte zugrunde gelegt. Dabei zeigte sich, daß trotz der relativ hohen Genauigkeit in c die Dispersionskurven viel unempfindlicher gegen eine Veränderung von ϵ und ν_r sind als die Absorptionskurven. Die durch die Fehlergrenzen normierten Summen der mittleren Fehlerquadrate in α/ν^2 sind in Abb. 2 gezeigt.

Theorie der Relaxation

Der Fall einer Ultraschallrelaxation, verursacht durch die endliche Einstellzeit eines chemischen Gleichgewichts, ist schon von *Freedman* sowie *Herzfeld* und *Litovitz* ausführlich behandelt worden und muß hier nur durch Einführung der Aktivitätskoeffizienten korrigiert werden. Wir geben die Formulierung gleich speziell für das Dimerisationsgleichgewicht der Essigsäure



wobei die Gleichgewichtskonstante gegeben ist durch

$$K = \frac{x_2 f_2}{x_1^2 f_1^2} = K' \frac{f_2}{f_1^2}. \quad (5)$$

Dabei bedeutet x_2 und x_1 den Molenbruch, f_2 und f_1 den Aktivitätskoeffizienten von Dimerem bzw. Monomerem im pseudoternären System, also z. B. $x_2 = n_2/(n_1 + n_2 + n_B)$, wenn n_1 , n_2 und n_B die Molzahlen von Monomerem, Dimerem und Lösungsmittel sind. Die Veränderung der Reaktionslaufzahl ξ von Reaktion (4) ist gegeben durch

$$d\xi = dn_2 = -dn_1/2, \quad (6)$$

die (Netto-)Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$\frac{1}{n_1 + n_2 + n_B} \frac{d\xi}{dt} = \tilde{k} x_1^2 f_1^2 - \bar{k} x_2 f_2 \quad (7)$$

Hierbei ist die Reaktionskonstante im Sinn der Theorie des Übergangszustandes eingesetzt, also z. B.

$$\tilde{k} = \frac{kT}{h} \tilde{K}^\ddagger \frac{1}{f_x}, \quad (8)$$

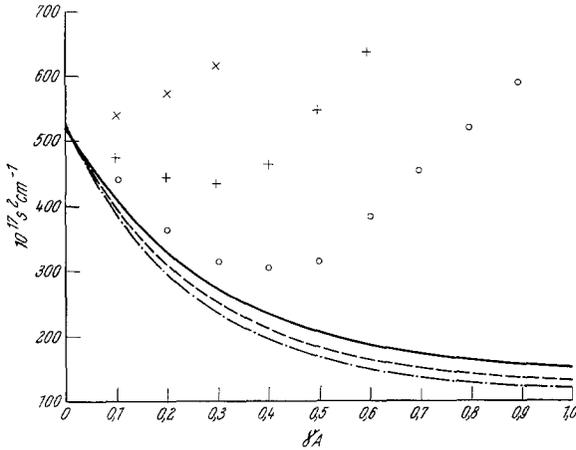


Abb. 1. Die verwendeten Werte von B im Vergleich zu den bei 10,01 MHz gemessenen Werten von α/v^2 bei 20° (— bzw. ○), 30° (--- bzw. + + + +) und 40° C (— · — · — bzw. × × ×)

wenn f_x der Aktivitätskoeffizient des aktivierten Komplexes ist. Wie später gezeigt wird, ändert sich jedoch nichts an der folgenden Ableitung, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in Termen von Molenbrüchen formuliert wird, also Reaktionskonstante $\tilde{k}' = \tilde{k} f_1^2$ usw. eingeführt werden.

Im Gleichgewicht ist die Nettogeschwindigkeit Null; eine kleine Störung des Gleichgewichts, etwa durch ein Schallfeld, ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d\delta\xi}{dt} &= (n_1 + n_2 + n_B) [\delta\tilde{k} \cdot x_1^2 f_1^2 + \tilde{k} \cdot 2 x_1 \delta x_1 f_1 + \\ &+ \tilde{k} x_1^2 \cdot 2 f_1 \delta f_1 - \delta\bar{k} \cdot x_2 f_2 - \bar{k} \cdot \delta x_2 f_2 - \bar{k} x_2 \cdot \delta f_2] = \\ &= -\bar{k} x_2 f_2 \left[\delta\xi \left(\frac{1}{x_2} + \frac{4}{x_1} - 1 \right) - (n_1 + n_2 + n_B) \delta \ln K - \right. \\ &\quad \left. - (n_1 + n_2 + n_B) \delta \ln (f_1^2/f_2) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Der mit $\delta \xi$ zu multiplizierende Klammerausdruck ergibt sich aus der Stöchiometrie der Reaktion; wir kürzen ihn, wie *Herzfeld* und *Litovitz*, mit φ^{-1} ab [*Freedman* benützte $(n_1 + n_2 + n_B)D^{-1}$]. Die Veränderung

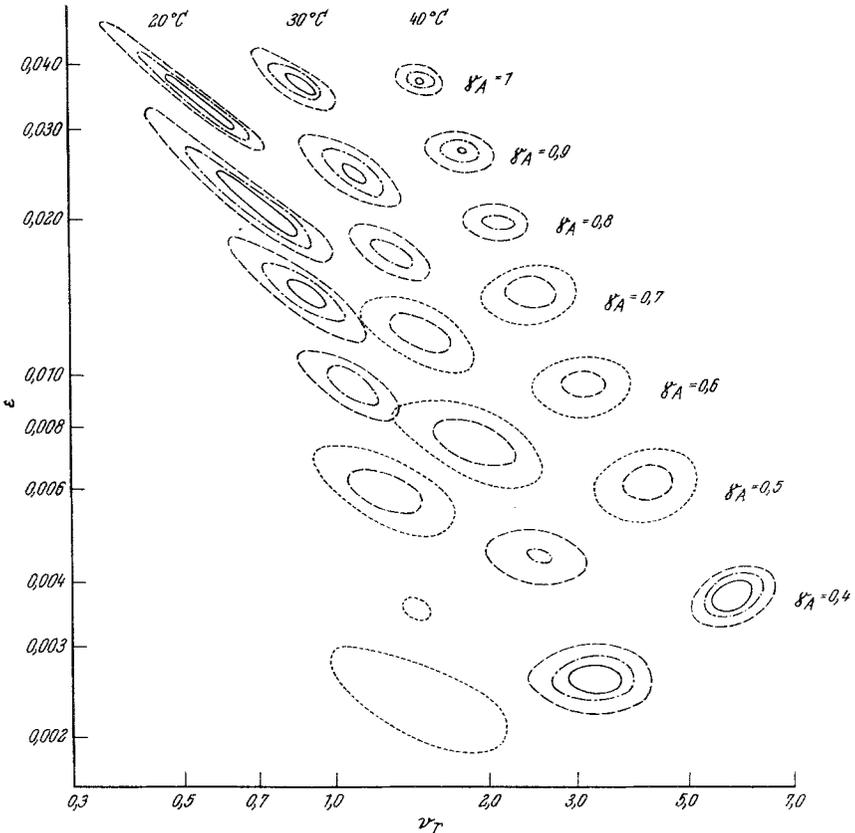


Abb. 2. Die Werte von ϵ und ν_T (in MHz), welche die Werte der Tab. 4—6 befriedigen. Die Kurven entsprechen dem 0,5fachen (—), 1fachen (---), 2fachen (— — —) und 4fachen (.....) des normierten Fehlerquadrates. γ_A ist der Formalmolenbruch an Essigsäure

der Gleichgewichtskonstante kann unter dem Einfluß der Temperatur oder der Druckschwankungen in der Schallwelle erfolgen. Wir nehmen im folgenden an, daß die Druckschwankungen keinen Einfluß auf das Dimerisationsgleichgewicht haben, was für reine Essigsäure experimentell gezeigt werden konnte¹⁰. Es gilt dann

$$\frac{d \delta \xi}{dt} = -\bar{k} x_2 f_2 \left[\delta \xi \varphi^{-1} - (n_1 + n_2 + n_B) \frac{\Delta H}{RT^2} \delta T - \right. \\ \left. - (n_1 + n_2 + n_B) \delta \ln (f_1^2/f_2) \right] \quad (10)$$

Falls die Reaktionsgeschwindigkeit in Termen von Molenbrüchen formuliert wird, so kommt man in analoger Weise statt zu Gl. (9) zu

$$\frac{d \delta \xi}{dt} = -\bar{k}' x_2 [\delta \xi \varphi^{-1} - (n_1 + n_2 + n_B) \delta \ln K'] \quad (9')$$

und weiter zu

$$\frac{d \delta \xi}{dt} = -\bar{k}' x_2 \left[\delta \xi \varphi^{-1} - (n_1 + n_2 + n_B) \frac{\Delta H}{RT^2} \delta T - \right. \\ \left. - (n_1 + n_2 + n_B) \delta \ln (f_1^2/f_2) \right] \quad (10')$$

Die weitere Behandlung von Gl. (10) setzt nun einen Ansatz für $\ln f_1$ und $\ln f_2$ voraus. Für das System Essigsäure + Tetrachlorkohlenstoff haben wir kürzlich folgenden Ansatz benützt¹¹:

$$\ln f_1 = \alpha_{12} x_2^2 + \alpha_{1B} x_B^2 + x_2 x_B (\alpha_{12} + \alpha_{1B} - \alpha_{2B}^\infty) - \\ - \frac{x_2^2 x_B}{x_2 + x_B} (\alpha_{2B}^0 - \alpha_{2B}^\infty) \quad (11)$$

$$\ln f_2 = \alpha_{12} x_1^2 + \alpha_{2B}^\infty x_B^2 + x_1 x_B (\alpha_{2B}^\infty + \alpha_{12} - \alpha_{1B}) - \\ - \frac{x_2^2 x_B}{x_2 + x_B} (\alpha_{2B}^0 - \alpha_{2B}^\infty) + \frac{(2x_B + x_2) x_2 x_B}{(x_2 + x_B)^2} (\alpha_{2B}^0 - \alpha_{2B}^\infty).$$

Dieser Ansatz führt auf

$$(n_1 + n_2 + n_B) \delta \ln (f_1^2/f_2) = 2 \delta \xi \left\{ \alpha_{12} x_1 x_2 \varphi^{-1} + x_B \left[2 \alpha_{12} + \right. \right. \\ \left. \left. + x_B \alpha_{1B} + (1 + x_2) (\alpha_{1B} - \alpha_{2B}^\infty) - (\alpha_{2B}^0 - \alpha_{2B}^\infty) \left(\frac{x_B^2}{(1 - x_1)^3} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{x_2 x_B}{(1 - x_1)^2} + \frac{x_2 (1 + x_2)}{1 - x_1} \right) \right] \right\} \quad (12)$$

Für die Größe $\varphi^{-1} - (n_1 + n_2 + n_B) \cdot \delta \ln (f_1^2/f_2) / \delta \xi$ führen wir im folgenden die Abkürzung ϕ^{-1} ein. Für $x_B = 0$ erhält man

$$\phi^{-1} = \varphi^{-1} (1 - 2 \alpha_{12} x_1 x_2) \quad (13)$$

Im Falle der Mischung Essigsäure + Tetrachlorkohlenstoff erweist sich das mit x_B multiplizierte Glied als unbedeutend, so daß auch dann ϕ^{-1} im wesentlichen durch Gl. (13) gegeben ist.

Setzt man nun die Fluktuationen proportional zu $e^{i\omega t}$ an, also z. B. $\xi = \xi_0 e^{i\omega t}$, so erhält man

$$\left[1 + \frac{i \omega \phi}{k x_2 f_2} \right] \frac{\delta \xi}{\delta T} = (n_1 + n_2 + n_B) \phi \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (14)$$

Daraus folgt für die Relaxationszeit τ

$$\tau = \phi / \bar{k} x_2 f_2 \quad (15)$$

und für den Anteil der Wärmekapazität C_r , welcher auf die chemische Reaktion zurückzuführen ist,

$$C_r = \Delta H \left(\frac{\delta \xi}{\delta T} \right)_{\omega \rightarrow 0} = R (n_1 + n_2 + n_B) \phi \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \quad (16)$$

Die Größen τ und C_r stehen mit den charakteristischen Größen der Relaxation ν_r und ε in folgender Beziehung:

$$\frac{1}{\nu_r} = 2\pi \frac{C_p - C_r}{C_p} \tau \quad (17)$$

$$\varepsilon = \frac{(C_p - C_v) C_r}{C_v (C_p - C_r)}. \quad (18)$$

Auswertung und Diskussion

a) Reine Essigsäure

Die Berechnung von C_r erfolgt aus den experimentell erhaltenen Werten von ε (Abb. 2 und Tab. 7), Literaturdaten¹² von C_p , sowie aus C_v -Werten, welche aus den Literaturdaten von C_p , aus von uns gemessenen Werten der statischen Schallgeschwindigkeit c_0 und aus Dichtemessungen⁷ berechnet werden.

Tabelle 7. ε , ν_r und c_0 für runde Molenbrüche und 20°, 30° und 40 °C

γ_A	ε			ν_r (MHz)			c_0 (ms ⁻¹)		
	20°	30°	40°	20°	30°	40°	20°	30°	40°
0,4	0,0020	0,0026	0,0036	2,00	3,30	5,70	958,5	925,1	891,3
0,5	0,0036	0,0045	0,0062	1,60	2,50	4,18	970,4	936,4	902,0
0,6	0,0061	0,0075	0,0098	1,31	1,91	3,10	985,8	951,0	916,2
0,7	0,0097	0,0117	0,0146	1,07	1,51	2,47	1005,9	970,4	935,5
0,8	0,0143	0,0167	0,0200	0,88	1,29	2,10	1034,2	998,5	963,1
0,9	0,0214	0,0237	0,0270	0,72	1,08	1,79	1073,3	1038,2	1003,2
1,0	0,0333	0,0353	0,0374	0,55	0,90	1,47	1129,6	1094,9	1060,5

Für vorgegebene Werte von α_{12} enthält dann Gl. (16) zwei Unbekannte, nämlich ΔH und x_1 (bzw. die Assoziationskonstante K für die entsprechende Temperatur). Da die Temperaturabhängigkeit von K durch ΔH gegeben ist, genügt ein Wert von C_r bei einer zweiten Temperatur, um K und ΔH auszuwerten. Bestimmungen bei einer dritten Temperatur vermitteln eine Abschätzung über die Unsicherheit in K und ΔH (Abb. 3).

Es bleibt noch die Frage, welche Werte von α_{12} vorzugeben sind. Vom Standpunkt der reinen Essigsäure läßt sich der Bereich von α_{12}

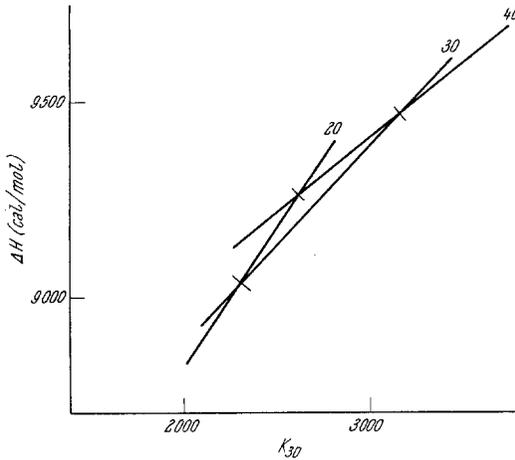


Abb. 3. Gl. (16), in ΔH und K_{30} ausgedrückt, für $\alpha_{12} = -2,0$ und $20^\circ, 30^\circ$ und 40°C aufgetragen

nur durch folgende Gesichtspunkte einengen: 1. Der Molenbruch an Monomerem x_1 soll nicht zu klein werden, da sonst das dielektrische Verhalten⁷ von Essigsäure nicht erklärt werden kann; 2. der Dampfdruck der hypothetischen Monomeren soll in der Größenordnung von Stoffen vergleichbarer Molekülgröße und Polarität liegen, also etwa dem Dampfdruck von Aceton entsprechen.

Ein weiterer Gesichtspunkt zur Wahl des α_{12} läßt sich auf Grund von thermodynamischen Messungen⁵ am Mischsystem Essigsäure + Tetrachlorkohlenstoff gewinnen. Eine entsprechende Anpassung von Wechselwirkungskonstanten an Dampfdruckmessungen ist schon früher¹¹ vorgenommen worden, allerdings noch mit Rücksicht auf die *Freedmansche* Auswertung der Ultraschallmessungen von *Lamb* und *Pinkerton*. Eine Wiederholung der Anpassung auf Grund der hier mitgeteilten Messungen und Auswertungsmethoden führt auf die in Tab. 8 angegebenen Sätze von Wechselwirkungskonstanten. Auf Grund qualitativer Vorstellungen wird man verlangen, daß die Wechselwirkung des polaren Monomeren mit

Tetrachlorkohlenstoff erheblich positiver ist als die des unpolaren Dimeren, daß also $\alpha_{1B} > \alpha_{2B}$. Dieser Gesichtspunkt, ebenso wie die Bedingung, daß für eine Erklärung des dielektrischen Verhaltens von reiner Essigsäure die Monomerenkonzentration nicht zu klein werden darf, verlangt $\alpha_{12} \geq -2$. Andererseits sollte der Dampfdruck des hypothetischen reinen Monomeren in der Größenordnung des Dampfdruckes von Aceton liegen und deswegen $-1,5 \geq \alpha_{12} \geq -2,5$ sein. Deswegen haben wir die nachfolgenden Rechnungen mit $\alpha_{12} = -2$ und mit $\alpha_{12} = -1,5$ sowie den zugehörigen Parametersätzen der Tab. 8 ausgeführt.

Tabelle 8. Die Auswertung von Gl. (16) mit Wechselwirkungskonstanten, welche an die Dampfdruckmessungen⁵ angepaßt wurden

FQU ist das Fehlerquadrat pro Meßpunkt⁵, x_1^0 der Molenbruch an Monomeren in reiner Essigsäure, K und ΔH die Gleichgewichtskonstante (in Aktivitäten ausgedrückt) und die Dimerisationsenthalpie, P_1^0 der Dampfdruck von hypothetischem reinen Monomeren

	α_{12}	α_{1B}	α_{2B}^∞	$\alpha_{2B}^0 - \alpha_{2B}^\infty$	FQU (Torr ²)	x_1^0	K	ΔH (cal/mol)	P_1^0 (Torr)	P_{Aceton} (Torr)
20°	— 1,5	2,35	1,22	— 0,78	0,94	0,0891	1 368	8 520	70,3	180
	— 2,0	1,78	1,23	— 0,77	0,97	0,0786	4 390	9 260	124,2	
	— 2,5	1,21	1,22	— 0,73	0,98				217,9	
	— 3,0	0,65	1,23	— 0,73	1,01	0,0647	42 085	10 520	381,7	
40°	— 1,5	2,17	1,10	— 0,68	1,74	0,1255	537,5	8 520	174,2	425
	— 2,0	1,64	1,11	— 0,66	1,85	0,1126	1 591	9 260	295,2	
	— 2,5	1,12	1,11	— 0,64	1,95				498,1	
	— 3,0	0,53	1,13	— 0,62	2,08	0,0951	13 258	10 520	892,0	

Tabelle 9. Die kinetischen Größen für die Dimerisation von reiner Essigsäure

	$f_x \tilde{k} \cdot 10^{-8}$	$f_x \bar{k} \cdot 10^{-5}$ (s ⁻¹)	$\Delta \tilde{H}^\ddagger$	$\Delta \bar{H}^\ddagger$	$\Delta \tilde{S}^\ddagger$	$\Delta \bar{S}^\ddagger$
			(cal/mol)	(cal/mol)	(cal/mol · grad)	(cal/mol · grad)

Gerechnet mit:

$\alpha_{12} = -2,0$:

20 °C	2,16	0,492	2400	11660	— 12,2	— 27,1
40 °C	2,81	1,77			— 12,3	— 27,2

Gerechnet mit:

$\alpha_{12} = -1,5$:

20 °C	0,802	0,586	3350	11870	— 10,9	— 25,6
40 °C	1,16	2,15			— 11,0	— 25,7

Die Auswertung der Reaktionskonstanten nach Gl. (15) bzw. (17) zeigt Tab. 9. Für die Aktivierungsenthalpie der Assoziationsreaktion $\Delta \tilde{H}^\ddagger$ ergibt sich ein Wert, wie er für Rotationsbarrieren in Flüssigkeiten zu erwarten ist. Der Wert für die Aktivierungsentropie ist beträchtlich, vermutlich weil eine Ringschließung vorbereitet werden muß¹³. Dieser Umstand gibt Anlaß zu dem hohen Wert von τ bzw. der niederen Relaxationsfrequenz und damit zu den hohen Werten von α/ν^2 bei niedrigen Frequenzen. Von diesem Gesichtspunkt aus kann man die Ultraschallabsorption in Mischsystemen mit H-Brücken als selektiv für cyclische Assoziate ansehen.

Bei der numerischen Auswertung von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ist der Aktivitätskoeffizient f_x des aktivierten Komplexes berücksichtigt worden, und zwar wurden dem aktivierten Komplex die thermodynamischen Eigenschaften des Dimeren zugeschrieben. Für die qualitativen Aussagen bei reiner Essigsäure ist dieses Detail unerheblich.

b) Mischsystem Essigsäure + Tetrachlorkohlenstoff

Da C_r nach Gl. (16) für das Mischsystem berechnet werden kann, sollte man in Mischungen experimentelle und berechnete Werte vergleichen können. Die Auswertung experimenteller Werte hängt allerdings nach Gl. (18) von der Kenntnis der Wärmekapazität ab. Für diese haben wir angenommen, daß die spezifische Wärme je g $C_{p\infty}^* = C_p^* - C_r^*$ linear zwischen Essigsäure und Tetrachlorkohlenstoff variiert. Da $C_p/C_v - 1 = c_0^2 \alpha^2 T / C_p^*$ und da Messungen des Ausdehnungskoeffizienten für dieses Mischsystem vorliegen, benötigen wir keine weitere Kenntnis.

Der Vergleich zwischen berechnetem und experimentellem Relaxationsbetrag ist in Abb. 4 für 20 °C gezeigt. Für die übrigen Temperaturen ergibt der Vergleich dasselbe Bild.

Schließlich ist in Tab. 10 noch der Gang der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenthalpien mit der Konzentration gezeigt. Der Aktivitätskoeffizient des aktivierten Komplexes ist wieder wie für ein Dimeres berechnet worden. Das ist hier von Bedeutung, da sich f_x mit der Konzentration beträchtlich ändert.

Die verhältnismäßig gute Konstanz der Werte zeigt, daß der Relaxationsprozeß für steigende Konzentrationen von Tetrachlorkohlenstoff keine wesentlichen Änderungen erfährt. Damit ist das Schallverhalten von Essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff auf der Basis der Dimerisationsreaktion konsistent mit den thermodynamischen Daten. Als unbefriedigend verbleibt lediglich der Umstand, daß für die Wahl der Wechselwirkungsparameter, welche auf die Monomerenkonzentrationen in reiner Essigsäure einen wesentlichen Einfluß haben, ein verhältnismäßig

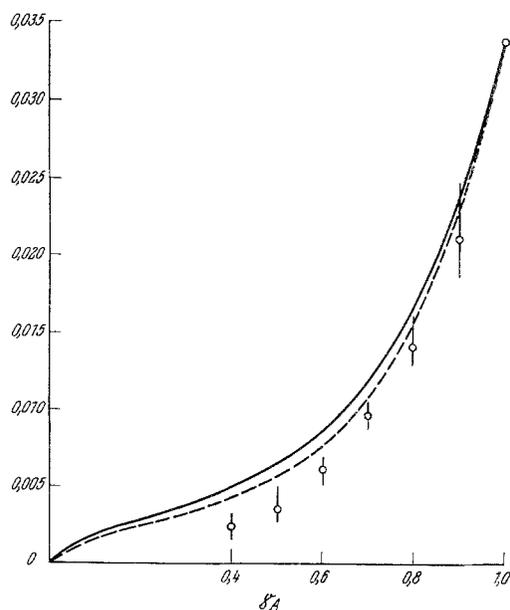


Abb. 4. Der Relaxationsbetrag ε als Funktion des Molenbruches für 20 °C, \circ experimentell, ——— berechnet mit dem Parametersatz entsprechend $\alpha_{12} = -2,0$, - - - - - berechnet mit dem Parametersatz entsprechend $\alpha_{12} = -1,5$

Tabelle 10. Die Reaktionskonstanten (in s^{-1}) und Aktivierungsenthalpien (in cal/mol) für die Dimerisationsreaktion von Essigsäure in Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff

Die Werte beziehen sich auf den Parametersatz mit $\alpha_{12} = -2,0$, die Werte in Klammern auf den Parametersatz mit $\alpha_{12} = -1,5$

γ_A	$f_x \tilde{k}_{20} \cdot 10^{-8}$	$f_x \tilde{k}_{40} \cdot 10^{-8}$	$f_x \bar{k}_{20} \cdot 10^{-5}$	$f_x \bar{k}_{40} \cdot 10^{-5}$	$\Delta \tilde{H}^\ddagger$	$\Delta \bar{H}^\ddagger$
1,0	2,16 (0,802)	2,81	0,492 (0,586)	1,77	2 400	11 660
0,9	2,53 (0,902)	3,21	0,576 (0,659)	2,02	2 170	11 430
0,8	2,66 (0,914)	3,46	0,606 (0,668)	2,17	2 400	11 660
0,7	2,65 (0,885)	3,53	0,604 (0,647)	2,22	2 620	11 880
0,6	2,63 (0,858)	3,72	0,599 (0,627)	2,34	2 920	12 180
0,5	2,62 (0,841)	3,93	0,597 (0,615)	2,47	3 700	12 960
0,4	2,75 (0,870)	4,94	0,626 (0,636)	3,10	5 350	14 610

breiter Spielraum gegeben ist. Auch soll darauf aufmerksam gemacht werden, daß ein Fehler in ε von 10% die Monomerenkonzentration in reiner Essigsäure um 30% verschiebt.

Die Computer-Programme wurden auf einer IBM-Maschine 360/44 des Institutes für Statistik der Universität gerechnet. Für die Überlassung der Rechenzeiten danken wir bestens.

Literatur

- ¹ *H. Posch* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **98**, 1451 (1967).
- ² *E. Freedman*, J. Chem. Physics **21**, 1784 (1953).
- ³ *K. F. Herzfeld* und *T. A. Litovitz*, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. Academic Press. 1959.
- ⁴ *H. E. Affsprung*, *S. D. Christian* und *A. M. Melnick*, Spectrochim. Acta **20**, 285 (1964).
- ⁵ *G. Miksch*, *F. Ratkovics* und *F. Kohler*, J. Chem. Thermodyn. **1969**, 257.
- ⁶ *R. Fischer*, *H. Posch* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **96**, 1865 (1965); *W. Wratschko* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **93**, 374 (1962).
- ⁷ *H. E. Affsprung*, *G. H. Findenegg* und *F. Kohler*, J. Chem. Soc. [London] A **1968**, 1364.
- ⁸ *J. Lamb* und *J. M. M. Pinkerton*, Proc. Roy. Soc. [London] A **199**, 144 (1949).
- ⁹ *J. M. Pinkerton*, Proc. Phys. Soc. [London] B **62**, 129 (1949).
- ¹⁰ *T. A. Litovitz* und *E. Carnevale*, J. Acoust. Soc. Amer. **30**, 134 (1958).
- ¹¹ *F. Kohler*, Mh. Chem. **100**, 1151 (1969).
- ¹² Auf Grund der Arbeiten von *G. S. Parks* und *K. K. Kelley*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2089 (1925), *D. Radulescu* und *O. Jula*, Z. physik. Chem. **B 26**, 390 (1934), *M. R. Neumann*, Z. physik. Chem. A **158**, 258 (1932) haben wir für $C_p^* = 0,469 + 0,0009 \vartheta$ (in cal/g · grad; ϑ in °C) verwendet.
- ¹³ Eine andere Betrachtungsmöglichkeit ist die Kleinheit von \tilde{k} gegenüber dem einer diffusionskontrollierten Reaktion (vgl. z. B. *I. Amdur* und *G. G. Hammes*, Chemical Kinetics, S. 60ff. McGraw-Hill. 1966). Benützt man für den Diffusionskoeffizienten von Essigsäure bei 25 °C den Wert $D = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [vgl. *D. K. Anderson* und *A. L. Babb*, J. Physic. Chem. **66**, 899 (1962)], so ergibt sich für $\tilde{k}_{\text{diff. kontr.}} = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (Konzentration in Molenbrüchen).