

Ultraschallabsorption und Assoziation in Lösungen von Phenol in CCl_4 und C_6H_{12}

Von Wilhelm Maier und Arthur Mez

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg (Brg.)

(Z. Naturforschg. 10a, 167–168 [1955]; eingeg. am 7. Januar 1955)

Mischungen von Phenol und Alkoholen mit CCl_4 , Dekalin und Chlorbenzol zeigen ein Maximum der Ultraschallabsorption bei kleinen Phenol- bzw. Alkoholkonzentrationen^{1, 2, 3}, dessen Ursache in der H-Brücken-Bildung des gelösten Stoffes vermutet wurde^{1, 2}. Um diese Deutung prüfen und präzisieren zu können, haben wir den Absorptionskoeffizienten α an einigen weiteren Systemen gemessen und insbesondere seine Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Messungen erfolgten mit einer verbesserten optischen Apparatur bei $v = 20 \text{ MHz}$ im Temperaturbereich von 15° bis 50° C. Die bei vorgegebener Konzentration als Funktion der Temperatur erhaltenen Werte α/v^2 haben eine Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$. Für CCl_4 -Lösungen z. B. bedeutet dies also eine Streuung von weniger als $\pm 1\%$.

Untersucht wurden: Phenol in CCl_4 , C_6H_{12} (Cyclohexan) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, sowie (zum Vergleich) Toluol in CCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Die Lösungen von Phenol in CCl_4 und C_6H_{12} zeigen ein deutliches Maximum bei einer Phenolkonzentration von 2,5, bzw. 1,5 Molprozent, das mit steigender Temperatur rasch abnimmt und von ca. 40° an verschwunden ist. Bei Phenol-Chlorbenzol findet sich nur eine schwache Andeutung eines solchen Maximums unterhalb 1 Molprozent. Toluol- CCl_4 und Toluol- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ zeigen kein Maximum, sondern nur einen monotonen Abfall des Absorptionskoeffizienten. Die durch die Schubviskosität verursachte sog. „klassische“ Absorption variiert (nach eigenen Messungen) in dem ganzen untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich um weniger als 1% der Gesamtabsorption. Die beobachteten Mischungskurven von α/v^2 sind also praktisch allein durch die nichtklassische Absorption bestimmt, die bei diesen Lösungen mehr als 90% der gesamten Absorption ausmacht.

Zur Deutung dieser Ergebnisse stellen wir uns vor, daß sich die Absorption der Phenollösungen — abgesehen vom klassischen Anteil — additiv aus folgenden zwei Komponenten zusammensetze: 1. Der Hauptteil der Absorption, die „Grundabsorption“ der Lösung, die von der bekannten Schwingungsrelaxation herührt. Im Bereich der kleinen Phenolkonzentrationen, der uns hier in erster Linie interessiert, handelt es sich also praktisch allein um die Absorption des Lösungsmittels, die durch den gelösten Stoff (Phenol) in bekannter Weise verkleinert wird^{4, 5}, so daß die Grundabsorption einen mit der Konzentration monoton verlaufenden Abfall zeigen muß. Im Falle der Toluollösungen ist diese Grundabsorption gleich der gesam-

ten beobachteten Absorption. 2. Bei den Phenollösungen liegt außerdem noch eine zusätzliche Absorption vor, als deren Ursache wir die Relaxation der Assoziationsgleichgewichte des Phenols vermuten. Diese „Zusatzaabsorption“ nimmt mit steigender Konzentration zu; und zwar erfolgt ihr Anstieg anfanglich wesentlich steiler als der oben diskutierte Abfall der Grundabsorption, während letzterer bei größeren Konzentrationen wieder vorherrschend wird, woraus das beobachtete Absorptionsmaximum resultiert.

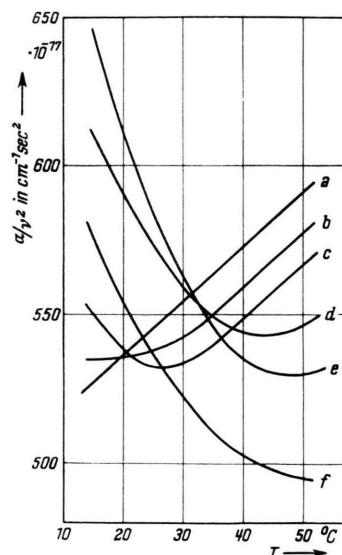


Abb. 1. Phenol in CCl_4 . Temperaturabhängigkeit von α/v^2 für folgende Phenolkonzentrationen (in Molprozent): a) 0,00; b) 0,35; c) 0,65; d) 1,48; e) 2,41; f) 5,01.

Um diese Zusatzaabsorption von der Grundabsorption trennen zu können, muß man den Konzentrationsverlauf der letzteren kennen. Es ist leider nicht möglich, diesen etwa auf der Grundlage der von Bauer⁵ gegebenen Theorie zu berechnen. Wir haben nun aber einen empirischen Weg gefunden, auf dem man aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Absorption wenigstens den am meisten interessierenden Anfang der Grundabsorptionskurve ermitteln kann: In Abb. 1 ist die von uns an den Phenol- CCl_4 -Lösungen gemessene Temperaturabhängigkeit der α/v^2 -Werte für einige der untersuchten Konzentrationen dargestellt. Die Konzentration c) läßt besonders deutlich das charakteristische Verhalten dieser Kurven erkennen: Sie zeigen anfanglich den bekannten negativen Temperaturkoeffizienten assoziierender Flüssigkeiten und gehen bei höheren Temperaturen in Geraden über, die den für die reine Schwingungsrelaxationsabsorption charakteristischen positiven Temperaturkoeffizienten aufweisen. Bemerkenswerterweise ist letzterer bei allen Konzen-

¹ W. Maier u. A. Mez, Z. Naturforschg. 7a, 300 [1952].

² W. Maier u. A. Mez, Physik. Verhandl. 3, 195 [1952].

³ K. Eppler, Naturwiss. 41, 370 [1954].

⁴ D. Sette, Nature, Lond. 166, 114 [1950].

⁵ E. Bauer, Proc. Phys. Soc. (Lond.) A 62, 141 [1949].



trationen derselbe wie beim reinen CCl_4 (a). Diese Kurven lassen also mit ihrem linken, absinkenden Ast das Verschwinden der Assoziation und damit der Zusatzausorption unmittelbar erkennen und zeigen, wie bei höheren Temperaturen schließlich nur noch die Grundausorption übrig bleibt. Die geradlinigen Kurvenäste der letzteren verschieben sich mit steigender Konzentration nach kleineren Ordinaten. Dies ist natürlich nichts anderes als das oben diskutierte monotone Absinken der Grundausorption infolge Zusatzes von Fremdmolekülen. Wir extrapolieren nun diese geradlinigen Kurventeile und erhalten so die Grundausorption für die tieferen Temperaturen, bei denen auch noch die Zusatzausorption vorhanden ist. Daß dieses Verfahren berechtigt ist, zeigen unsere Ergebnisse an den Toluol- CCl_4 -Lösungen, wo man bei analoger Auftragung wie in Abb. 1 nur solche mit steigender Konzentration nach unten verschobene Geraden erhält.

Nach diesem Verfahren haben wir den in Abb. 2 dargestellten Verlauf der Zusatzausorption in dem System Phenol- CCl_4 bestimmt. Um festzustellen, ob diese Zusatzausorption wirklich — wie wir vermuten — auf die Relaxation der Assoziation zurückzuführen ist, haben wir mit Hilfe der von Mecke und Mitarb.⁶ ultrarotspektroskopisch bestimmten Daten (Prozentgehalt an Einermolekülen und Gleichgewichtskonstante der Assoziation) die Konzentrationsabhängigkeit für eine allein durch Relaxation des Einer-Zweier-Gleichgewichts von Phenol bedingte Ausorption berechnet. Für kleine Phenolkonzentrationen, wo höhere Assoziate gegenüber den Zweiermolekülen vernachlässigt werden können, stimmt die Konzentrationsabhängigkeit der Zusatzausorption gut damit überein, während bei höheren Konzentrationen — wie zu erwarten — Abweichungen auftreten.

⁶ W. Lüttke, Diss. Freiburg 1949; R. Mecke, Disc. Faraday Soc. **9**, 161 [1950].

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß die von Eppler³ beobachtete Tatsache, daß das System Phenol-Benzol kein Maximum zeigt, sich aus unseren Vorstellungen heraus damit erklärt, daß der bei diesem System besonders steile anfängliche Abfall der Grundausorption schon bei den kleinsten Konzentrationen gegenüber dem Anstieg der hier wegen der schwachen Assoziation von Phenol in Benzol nur geringen Zusatzausorption vorherrscht, so daß sich kein Maximum ausbildet.

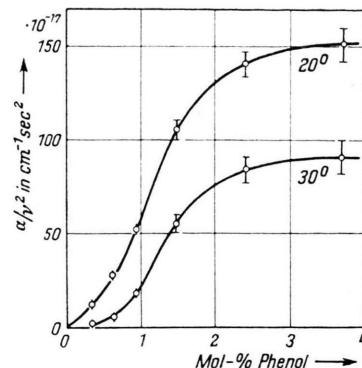


Abb. 2. Phenol in CCl_4 . Konzentrationsabhängigkeit der Zusatzausorption bei 20 und 30°C.

Eine ausführliche Veröffentlichung der hier mitgeteilten Untersuchungen erscheint demnächst.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg (Brg.) ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Professor Dr. W. Gentner, wir für seine großzügige Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts sehr zu danken haben. Weiterhin danken wir Herrn Dr. W. Lüttke (Physikalisch-chemisches Institut) für viele freundliche Beratungen und anregende Diskussionen.

Der Zerfall von Ti^{51}

Von Th. Mayer-Kuckuk und H. Daniel

Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforsch. **10a**, 168—170 [1955]; eingeg. am 10. Januar 1955)

Über den Zerfall des β^- -Strahlers Ti^{51} ($5,8 \text{ min}^{1,2}$) lagen einander zum Teil widersprechende Angaben vor. Mateosian³ fand β -Spektren von 1,7 und 1,35 MeV, das letztere in Koinzidenz mit γ -Strahlung von 0,32 MeV. Hammond u. a.⁴ beobachteten ein β -Spektrum von 1,8 MeV. In einer früheren Arbeit unseres Insti-

tutes⁵ wurde demgegenüber als Grenzenergie des komplexen β -Spektrums 2,2 MeV angegeben. Außerdem wurde die mittlere γ -Energie pro β -Zerfall zu 0,35 MeV gemessen. Die Zahl der γ -Quanten pro Zerfall sollte etwas mehr als 1 betragen. Eine γ -Linie von 0,32 MeV wurde von Mateosian⁶, Koester u. a.⁵ und Bunker u. a.⁷ nachgewiesen. Bunker u. a. fanden außerdem eine schwache γ -Strahlung von 0,91 MeV.

Die Präparate für die vorliegende Messung mit Szintillations- und Linsenspektrometer wurden im Heidelberger Zyklotron hergestellt. Es wurden entweder reine, aber ziemlich schwache Präparate von Ti^{51} verwendet, das aus Neutronen-bestrahltem V_2O_5 chemisch

¹ B. W. Sargent, L. Yaffe u. A. P. Gray, Canad. J. Phys. **31**, 235 [1953].

² Nichtexistenz eines 72^{d} -Isomers: W. Forsling u. A. Ghosh, Ark. Fys. **4**, 331 [1952].

³ E. der Mateosian, unpubliziert; mitgeteilt bei J. M. Hollander, I. Perlmann u. G. T. Seaborg, Rev. Mod. Phys. **25**, 469 [1953].

⁴ W. R. Hammond, D. N. Kundu u. M. L. Pool, Phys. Rev. **90**, 157 [1953].

⁵ L. Koester, H. Maier-Leibnitz, Th. Mayer-Kuckuk, K. Schmeiser u. G. Schulze-Pillot, Z. Phys. **133**, 319 [1952].

⁶ E. der Mateosian, Phys. Rev. **88**, 223 [1951].

⁷ M. E. Bunker u. J. W. Starner, unpubliziert; mitgeteilt wie unter³.