

Ultraschallabsorption in binären flüssigen Gemischen mit dimer assoziierender Komponente

Von Wilhelm Maier
und Heinz Dieter Rudolph

Physikalisches Institut der Universität
Freiburg (Br.)

(Z. Naturforschg. **10a**, 588—589 [1955]; eingegangen am 31. Mai 1955)

Lösungen von assoziierenden Stoffen in unpolaren Lösungsmitteln zeigen — verglichen mit Lösungen nicht assoziierender Substanzen — eine charakteristische zusätzliche Ultraschallabsorption¹. Wir haben den Temperaturverlauf derselben in einem speziellen Falle, nämlich in einer Lösung der nur dimer assoziierenden Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff, experimentell untersucht in der Hoffnung, hierin eine weitere Stütze für unsere Hypothese zu finden, daß die zusätzliche Absorption auf die verzögerte Einstellung des Assoziationsgleichgewichts im schnell veränderlichen Schallfeld zurückzuführen sei.

Verhält sich die Mischung hinreichend ideal und ist ferner — was hierzu ohnehin meist erforderlich ist — die Konzentration des assoziierenden Stoffes gering, so liefert die Theorie² speziell für den Fall einer nur dimer assoziierenden Substanz

$$2A \rightleftharpoons A_2$$

für die Abhängigkeit der Zusatzabsorption von Konzentration, Frequenz und Temperatur folgenden Ausdruck:

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{2\pi^2}{v_0} \cdot \frac{c_p^0 - c_v^0}{c_p^0 c_v^0} R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{n^*}{M} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{k_d^2} \left(\frac{n^*}{n_L} \right)^2} \cdot \frac{K_N}{k_d (4 + K_N)^2 (1 - W)^2} \quad (1)$$

$$\text{mit} \quad W = W \left(\frac{n^*}{n_L}, K_N \right) = \sqrt{\frac{K_N}{(4 + K_N) \left(\frac{n^*}{n_L} \right)^2 - 4}}.$$

Hierin bedeuten: v_0 Schallgeschwindigkeit, c_p^0, c_v^0 die (statischen) spezifischen Wärmen, n_A, n_{A_2}, n_L Molzahlen, Index L kennzeichnet das Lösungsmittel,

$$n^* = n_A + 2 n_{A_2} + n_L;$$

M Gesamtmasse der Lösung, ΔH Reaktionsenthalpie der Assoziation, $k_a(T), k_d(T)$ spezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten,

$$K_N = k_d/k_a = \frac{n_{A_2}}{n_A (n_A + n_{A_2} + n_L)}.$$

Für $K_N \ll \varepsilon \ll 1$ [$\varepsilon = (n^*/n_L) - 1$] läßt sich (1) durch folgende Näherungsformel ersetzen:

$$\frac{\alpha}{v^2} = B \cdot \frac{\frac{1}{k_a}}{1 + \frac{1}{k_a k_d} \cdot \frac{\omega^2}{8\varepsilon}} \quad (2)$$

¹ W. Maier u. A. Mez, Z. Naturforschg. **7a**, 300 [1952]; K. Eppler, Naturwiss. **41**, 370 [1954].

² Die nachfolgenden theoretischen Aussagen sind der Dissertation des einen von uns (H.D.R.) entnommen. Es wurde dabei von der durch E. Freedman, J. Chem.

$$\text{mit} \quad B = \frac{2\pi^2}{v_0} \cdot \frac{c_p^0 - c_v^0}{c_p^0 c_v^0} R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{n^*}{M} \frac{1}{16}.$$

Dieser Fall liegt bei einer verdünnten Lösung von Benzoesäure in CCl_4 vor ($\varepsilon \approx 10^{-2}, K_N \approx 10^{-4}$; s. Anm. ³).

Wir haben nun bei fester Frequenz und verschiedenen Konzentrationen die erfahrungsgemäß sehr deutliche Temperaturabhängigkeit der Zusatzabsorption untersucht. Da der Faktor B in einem kleineren Temperaturbereich nur schwach veränderlich ist (seine Änderung mit der Konzentration ist auch gering), muß der zweite Faktor für den Temperaturgang von α/v^2 wesentlich verantwortlich sein; B kann demgegenüber als konstant angenommen werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten wählen wir den einfachen Ansatz⁴

$$k_i(T) = C_i \cdot \exp(-\Delta F_i/RT)$$

($i = a, d$; C_i Konstanten, ΔF_i Energiewerte, im betrachteten Temperaturintervall konstant angenommen).

Dieser Ansatz trägt der starken Temperaturabhängigkeit von α/v^2 Rechnung. Bei tieferen Temperaturen ($1/k_a k_d \cdot \omega^2/8\varepsilon \gg 1$) folgt

$$\frac{\alpha}{v^2} \approx B \frac{8\varepsilon}{\omega^2} \cdot k_d. \quad (3)$$

α/v^2 wächst also proportional zu k_d mit steigender Temperatur. Bei höheren Temperaturen ($1/k_a k_d \cdot \omega^2/8\varepsilon \ll 1$) gilt

$$\alpha/v^2 \approx B/k_a, \quad (4)$$

d. h. α/v^2 fällt wie $1/k_a$ mit zunehmender Temperatur. α/v^2 hat ein Maximum für

$$1/k_a k_d \cdot \omega^2/8\varepsilon = \Delta F_a/\Delta F_d. \quad (5)$$

Der qualitative Temperaturverlauf der Zusatzabsorption (2) ist in Abb. 1 dargestellt.

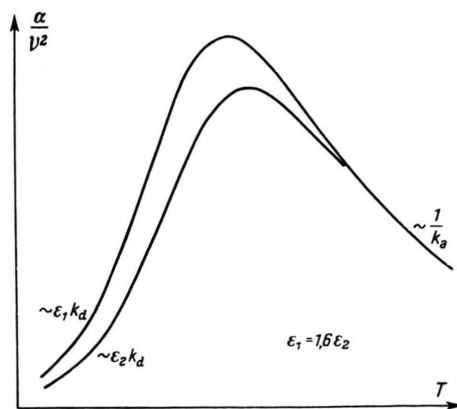


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Zusatzabsorption bei fester Frequenz für zwei verschiedene Konzentrationen ε , berechnet nach (2).

Phys. **21**, 1784 [1953], gegebenen Theorie ausgegangen.
³ J. T. Harris u. M. A. Hobbs, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1419 [1954].

⁴ S. Glasstone, Theory of Rate Processes, New York 1941.



Bei unseren früheren Messungen an Phenol- CCl_4 ⁵ befanden wir uns auf der rechten Flanke dieses Maximums; bei unseren jetzigen Messungen ($\nu = 20$ MHz) am System $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}-\text{CCl}_4^*$ wurde, wie Abb. 2 zeigt, das Maximum von α/ν^2 und die nach tieferen Temperaturen hin gelegene Flanke des Absorptionsmaximums erfaßt.

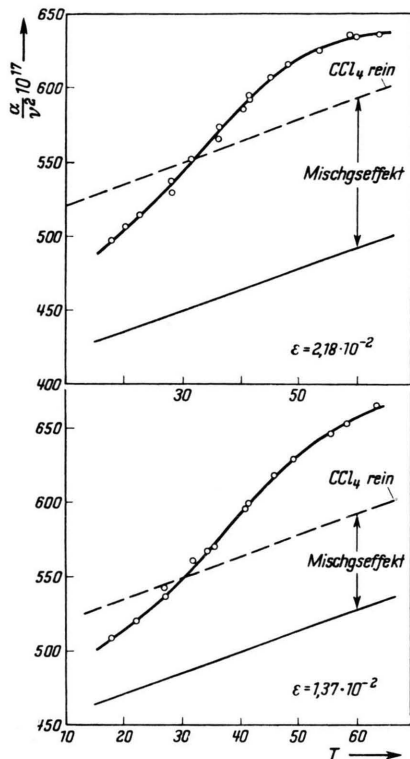


Abb. 2. Ultraschallabsorption einer Lösung von Benzoesäure in CCl_4 bei $\nu = 20$ MHz.

Die Trennung der Zusatzabsorption von der durch den Mischungseffekt erniedrigten Absorption des Lösungsmittels nach dem vor kurzem angegebenen Prinzip⁵ war besonders schwierig, da die Messungen nicht auf so tiefe Temperaturen ausgedehnt werden konnten, daß jenes Verfahren⁵ unmittelbar anwendbar geworden wäre. Es wurde trotzdem versucht, den Mischungseffekt wenigstens annähernd richtig zu berücksichtigen, indem eine Parallele zur Absorption des Lösungsmittels in einem solchen Abstand gezogen wurde, daß am Tieftemperaturende des durchgemessenen Temperaturintervalls sowohl die Zusatzabsorption nach (3) als auch der Mischungseffekt der Konzentration ϵ proportional sind, während am oberen Temperaturende

die Zusatzabsorptionen auch bei (nicht zu sehr) verschiedenen Konzentrationen ungefähr gleiche Größe haben, wie es (4) verlangt (vgl. auch Abb. 1). Proportionalität von Mischungseffekt und Konzentration stellt eine brauchbare Annäherung an den üblichen Verlauf der Mischungskurven bei kleinen Konzentrationen dar.

Man ermittelt nach (2) aus den Meßwerten bei zwei verschiedenen Konzentrationen aber derselben Temperatur $[(\alpha/\nu^2)_{\epsilon_1} = y_1, (\alpha/\nu^2)_{\epsilon_2} = y_2]$:

$$B \cdot k_d = \frac{\omega^2}{8} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) / \left(\frac{1}{y_2} - \frac{1}{y_1} \right), \quad (6)$$

$$k_a/B = \frac{1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \left(\frac{\epsilon_1}{y_1} - \frac{\epsilon_2}{y_2} \right).$$

Trägt man Bk_d und k_a/B logarithmisch gegen $1/T$ auf, so sollten sich — falls die Annahmen richtig und die Näherungen nicht zu grob sind — Geraden ergeben, die unter einer zu ΔF_d bzw. ΔF_a proportionalen Steigung verlaufen. Das ist der Fall. Damit lassen sich ΔF_d und ΔF_a bestimmen:

$$\Delta F_a \approx 4,95 \text{ kcal/Mol,}$$

$$\Delta F_d \approx 10,45 \text{ kcal/Mol.}$$

Wegen $K_N = C_N \cdot \exp(-\Delta H/RT) = k_d/k_a$ ergibt sich:

$$\Delta H = \Delta F_d - \Delta F_a \approx 5,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser Wert stimmt mit der bekannten Reaktionsenthalpie bei der Wasserstoffbrückenbildung der Assoziation gut überein⁶. Die zur Kontrolle dienende Formel (5) liefert ebenfalls hinlänglich gute Übereinstimmung. Mit ΔF_a , ΔF_d , ΔH sind die relativen Werte von k_a , k_d , K_N bekannt. Da jetzt der Faktor B nur zugängliche Größen enthält, sind auch die absoluten Werte von k_a , k_d , K_N sowie die Relaxationszeit prinzipiell berechenbar. (In unserem Falle wurde hierauf allerdings verzichtet, da Messungen zur Bestimmung der in B enthaltenen Größen nicht durchgeführt werden konnten.)

Die vorliegende Untersuchung dürfte eine weitere Stütze für die Ansicht darstellen, daß die Ultraschallzusatzabsorption in verdünnten Lösungen assoziierender Stoffe wirklich auf die Relaxation des Assoziationsgleichgewichts zurückzuführen ist. Der qualitative, im Rahmen der Näherungen sogar der quantitative Temperaturgang der Zusatzabsorption stimmt mit dieser Vorstellung überein. Bemerkenswert erscheint uns, daß hier ein Weg gefunden ist, Reaktionsdaten sehr schnell verlaufender Reaktionen aus Messungen bei einer einzigen Frequenz abzuschätzen.

Herrn Professor Dr. W. Gentner haben wir für seine freundliche Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts sehr zu danken. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Meßgeräten.

⁵ W. Maier u. A. Mez, Z. Naturforsch. **10a**, 167 [1955].

* Eine ausführliche Veröffentlichung hierüber erscheint demnächst.

⁶ E. Freedman, l. c.².