

Ultraschallabsorption und Assoziation in Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und Chlorbenzol*

Von ARTHUR MEZ und WILHELM MAIER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. 10a, 997—1005 [1955]; eingegangen am 18. September 1955)

Verdünnte Lösungen von Phenol und Alkoholen in bestimmten organischen Lösungsmitteln zeigen eine zusätzliche Ultraschallabsorption, die durch das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht des gelösten Stoffes verursacht sein dürfte. Es wird ein Verfahren angegeben, nach welchem man diese zusätzliche Absorption empirisch von der gemessenen Gesamtabsorption der Lösung abtrennen kann. Dasselbe wird auf Messungen des Ultraschallabsorptionskoeffizienten bei 20 MHz im Temperaturbereich von 15° bis 50° C an Lösungen von Phenol in CCl_4 , C_6H_{12} und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ angewandt. Die auf diese Weise bestimmte „Zusatzabsorption“ der Assoziations-Dissoziations-Reaktion zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit, die im Bereich genügend kleiner Konzentrationen in befriedigender Weise mit einer für Monomer-Dimer-Assoziation abgeleiteten theoretischen Beziehung übereinstimmt. Weiterhin wird über ergänzende Schallgeschwindigkeits- und Viskositätsmessungen sowie über Absorptionsmessungen an Lösungen von Toluol in CCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ berichtet.

Verdünnte Lösungen assoziierender Stoffe wie Phenol¹, Alkohole^{2, 3} und Carbonsäuren⁴ in Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff¹, Dekalin und Chlorbenzol³ zeigen eine zusätzliche Ultraschallabsorption, als deren Ursache wir die Assoziations-Dissoziations-Reaktionen des gelösten Stoffes annehmen. Um diese Deutung quantitativ nachprüfen zu können, ist es notwendig, diese „Zusatzabsorption“ aus dem der direkten Messung allein zugänglichen Gesamtabsorptionskoeffizienten der Lösung herauszuanalysieren. Das in der Ultrarot- und Ultraviolettspektrographie in solchen Fällen mögliche Verfahren, die gewünschte Absorption des gelösten Stoffes einfach als Differenz zwischen dem Absorptionskoeffizienten der Lösung und dem des reinen Lösungsmittels zu bestimmen, ist hier aus folgenden Gründen leider nicht anwendbar: Der Ultraschallabsorptionskoeffizient α dieser Lösungen setzt sich aus vier Anteilen zusammen, nämlich der durch die Viskosität⁵ verursachten sog. „klassischen“ Absorption α_0 , der molekularen Absorption durch die Lösungsmittelmoleküle α_L , der molekularen Absorption durch die gelösten Moleküle bzw. durch deren Assoziationskomplexe α_G und der oben genannten Zusatzabsorption α_Z . Unter „molekularer Absorption“ sei hierbei diejenige Ultraschallabsorption ver-

standen, die durch die Relaxation der Energieverteilung auf die inneren Freiheitsgrade der Moleküle verursacht ist. Sie scheint nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse bei Flüssigkeiten wie CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, C_6H_{14} usw. der einzige im Frequenzbereich zwischen 1 und 50 MHz wirksame Absorptionsprozeß zu sein. $\alpha_0 + \alpha_L + \alpha_G$ nennen wir die „Grundabsorption“ der Lösung⁶. Sie ist auch bei sehr kleinen Konzentrationen, bei denen man α_G gegen α_L vernachlässigen kann, keineswegs gleich der reinen „Lösungsmittelabsorption“, d. h. der durch das reine Lösungsmittel verursachten Absorption. Der Grund hierfür ist bekannt: Der Energieaustausch zwischen Translations- und Schwingungsfreiheitsgraden der Lösungsmittelmoleküle wird durch die Anwesenheit von Fremdmolekülen schon bei sehr kleinen Konzentrationen der letzteren wesentlich beschleunigt, so daß sich das Relaxationsgebiet zu höheren Frequenzen verschiebt, woraus bei den üblichen Meßfrequenzen eine merkliche Verringerung der Absorption des Lösungsmittels resultiert. In Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen sinkt α_L vom Wert des reinen Lösungsmittels ausgehend zunächst also immer ab. Dieser Effekt kann in allen Fällen direkt beobachtet werden, bei denen keine zusätzliche Absorption durch starke Assoziations-

* A. Mez, Dissertation Freiburg (Brg.) 1955.

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

² W. Lefrank, Staatsexamensarbeit Freiburg (Brg.) 1953.

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

⁴ K. Eppler u. H. Dieter, Naturwiss. 42, 122 [1955];

W. Maier u. H. D. Rudolph, Z. Naturforschg. 10a, 588 [1955].

⁵ Die durch die Wärmeleitung verursachte Absorption kann bei Flüssigkeiten gegenüber der durch die Viskosität bedingten bekanntlich vernachlässigt werden.

⁶ Es kann selbstverständlich auch Lösungen geben, bei denen diese „Grundabsorption“ einen gewissen Anteil an Strukturrelaxations-Absorption enthält.



bildung zu erwarten ist⁷. Handelt es sich um Mischungen höherer Konzentration, bei denen α_G nicht mehr vernachlässigt werden kann, dann gilt die analoge Verringerung auch für diesen Absorptionsanteil. Es ist also keinesfalls möglich, α_L und α_G aus den an den reinen Substanzen gemessenen Absorptionskoeffizienten unter Berücksichtigung der in der Lösung vorliegenden Konzentration zu berechnen. Einzig und allein der „klassische“ Anteil α_0 , der aber nur eine untergeordnete Rolle spielt, kann berechnet werden, sofern Viskosität, Schallgeschwindigkeit und Dichte der Lösung bekannt sind.

Man könnte nun daran denken, die von Bauer⁸ und Sette⁷ gegebene Theorie der molekularen Absorption binärer Mischungen anzuwenden und nach ihr die gesuchten Anteile α_L und α_G zu berechnen. Im Falle der hier interessierenden Lösungen, bei denen der eine Partner assoziiert, ist dieser Weg aber nicht gangbar, weil die molekulare Absorption der Einermoleküle und der verschiedenen Assoziationskomplexe unbekannt ist und keinesfalls aus den Daten der assoziierten reinen Substanz entnommen werden kann.

Wir glauben nun eine empirische Methode gefunden zu haben, nach der man in vielen Fällen die gewünschte Abtrennung der zusätzlichen Assoziationsabsorption vornehmen kann. Es ist hierzu nur notwendig, den Absorptionskoeffizienten der betreffenden Lösungen bei fester Frequenz über einen möglichst großen Temperaturbereich hinweg zu messen. Wir wollen diese Methode im folgenden an Ergebnissen erläutern, die wir an Lösungen von Phenol in CCl_4 , C_6H_{12} und C_6H_5Cl erhalten haben, und über die hiermit gleichzeitig berichtet werden soll⁹.

Experimentelles

Die Messungen erfolgten nach dem bekannten optischen Verfahren, bei welchem die Intensität der ersten Ordnung des an dem Phasengitter einer fortlaufenden Ultraschallwelle gebeugten Lichtes als Maß für die Ultraschallintensität genommen wird¹⁰. Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung der benutzten Apparatur. Derartige Apparaturen sind in der Literatur mehrfach beschrieben¹¹, so daß wir uns auf die Angabe folgender Verbesserungen be-

schränken können, mit denen eine gewisse Steigerung der Meßgenauigkeit erreicht werden kann: Störendes Streulicht ist nach dem von Tamme¹² angegebenen Verfahren durch Modulation der Ultraschallwelle mit 10 kHz und Benutzung eines auf diese Frequenz abgestimmten Resonanzverstärkers eliminiert, so daß das Lichtmarkengalvanometer G nur die Intensität der 1. Ordnung anzeigt. Um von Nichtlinearitäten des Verstärkers und des Gleichrichters unabhängig zu sein, wird die Messung dadurch vorgenommen, daß mittels eines dem Verstärker vorgesetzten geeichten Dämpfungsgliedes immer ein geeignet gewählter fester Ausschlag des Galvanometers eingestellt wird. Der Meßvorgang besteht also darin, daß man die Küvette um bekannte Strecken verschiebt und die dabei eintretende Änderung im Multiplierstrom mit dem Dämpfungsglied kompensiert. Da letzteres logarithmisch geteilt ist (in Dezibel), erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Verschiebung der Küvette und abgelesener Dämpfung, aus dessen Steigung man den Absorptionskoeffizienten 2α (α = Amplituden-Absorptionskoeffizient) unmittelbar ablesen kann.

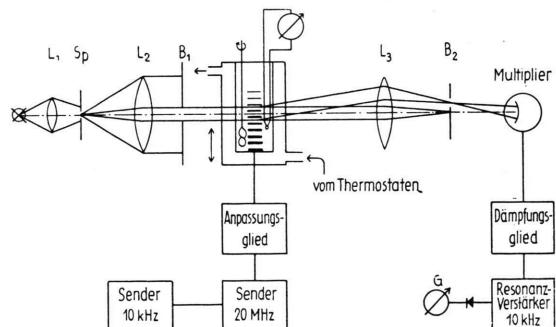


Abb. 1. Schema der Apparatur.

Diese Methode setzt nur voraus, daß der Multiplierstrom exakt proportional der auffallenden Lichtintensität ist und daß die Intensität der ersten Beugungsordnung exakt proportional der Schallintensität ist. Beide Bedingungen haben wir experimentell sorgfältig geprüft und eingehalten. Die Meßmethode wird außerdem noch durch die Güte des linearen Zusammenhangs zwischen Logarithmus des Multiplierstromes und Küvettenverschiebung kontrolliert. Da die Intensität der ersten Ordnung stark vom Winkel φ zwischen Schallwellenfronten und Richtung

⁷ D. Sette, J. Chem. Phys. **18**, 1592 [1950].

⁸ E. Bauer, Proc. Phys. Soc., Lond. (A) **62**, 141 [1949].

⁹ Eine kurze Mitteilung hierüber erschien schon in Z. Naturforschg. **10a**, 167 [1955].

¹⁰ D. Sette, Nuovo Cim. **7**, 55 [1950].

¹¹ s. z. B. L. Bergmann, Der Ultraschall, 6. Aufl., S. 452 ff., Hirzel, Stuttgart 1954.

¹² G. Kurtze u. K. Tamme, Acustica **3**, 33 [1953].

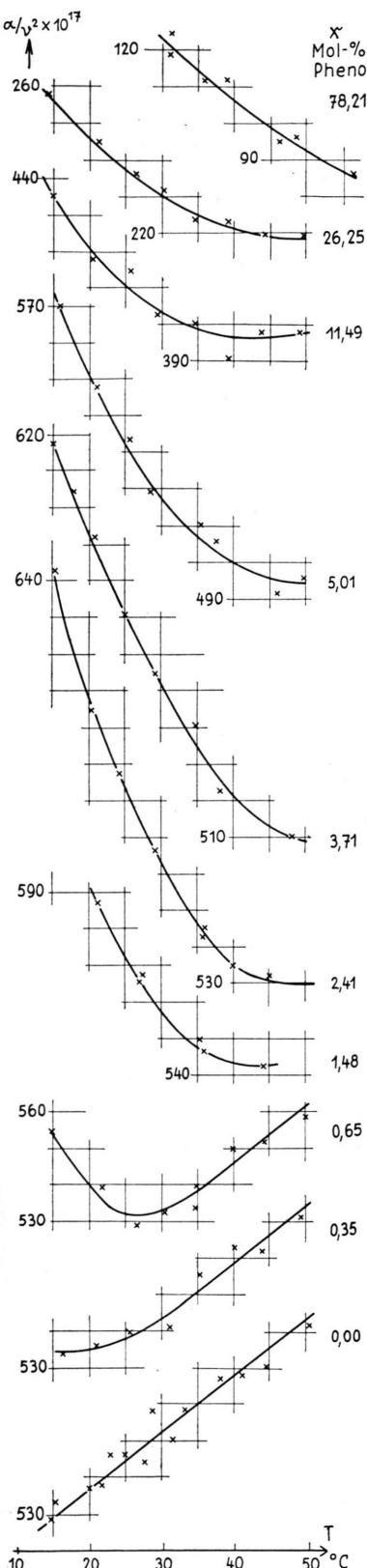


Abb. 2. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff. Temperaturabhängigkeit der Ultraschallabsorption bei verschiedenen Konzentrationen.

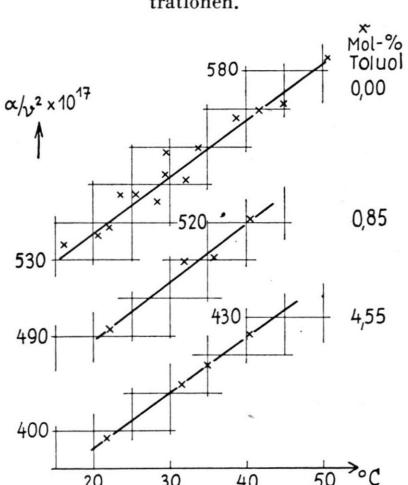


Abb. 5. Toluol in Tetrachlorkohlenstoff. Temperaturabhängigkeit der Ultraschallabsorption bei verschiedenen Konzentrationen.

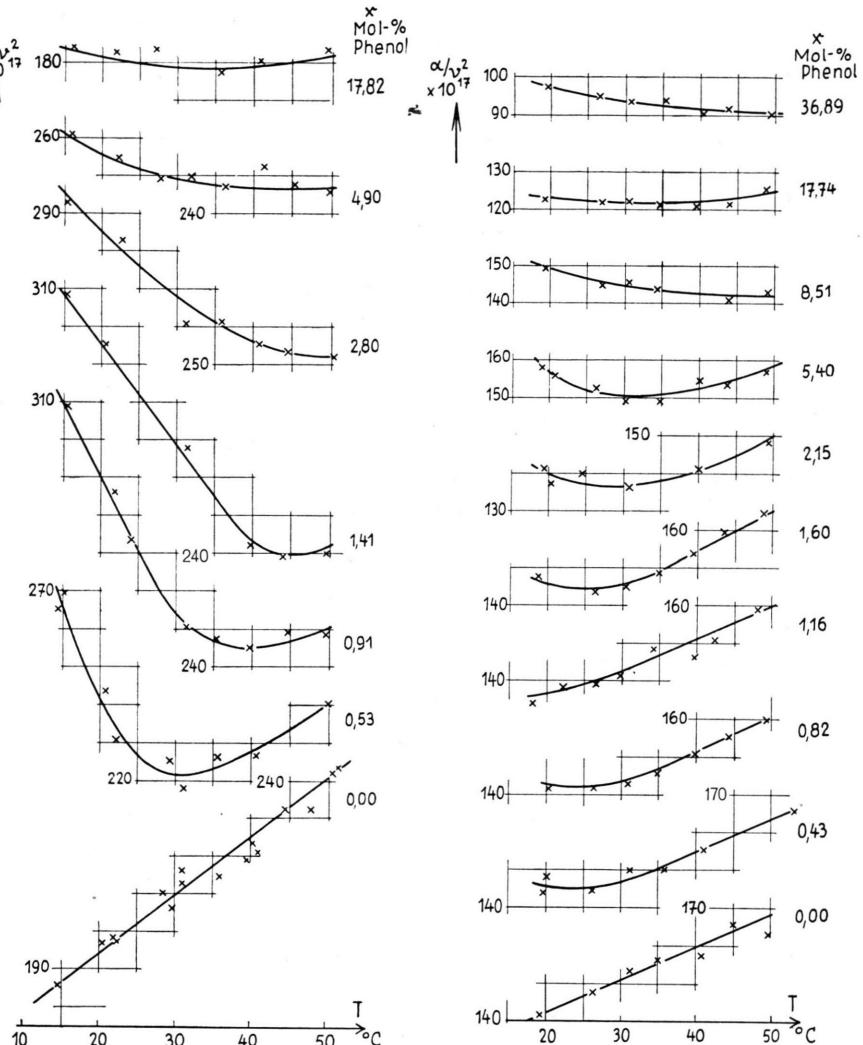


Abb. 4. Phenol in Chlorbenzol. Temperaturabhängigkeit der Ultraschallabsorption bei verschiedenen Konzentrationen.

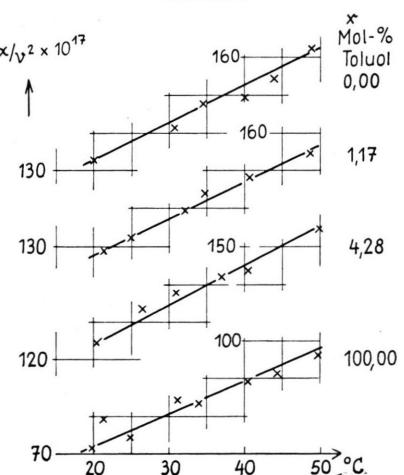


Abb. 6. Toluol in Chlorbenzol. Temperaturabhängigkeit der Ultraschallabsorption bei verschiedenen Konzentrationen.

des einfallenden Lichtes abhängt, sind exakte Parallelverschiebung der Küvette und Fehlerfreiheit der Küvettenfenster sehr wichtig. Um diese Fehlerquelle zusätzlich noch möglichst unschädlich zu machen, ist es zweckmäßig, die Intensität der ersten Ordnung in Abhängigkeit von φ aufzunehmen und die Apparatur so zu justieren, daß man in einem Extremwert der Intensität arbeitet.

Die Absorptionsmessungen erfolgten bei einer Frequenz von 20,15 MHz. Sie wurden in der Weise ausgeführt, daß ein je nach Absorption geeignet gewählter Verschiebungsbereich von 5 bis 15 mm in mindestens 10 Intervallen wenigstens dreimal in jeder Richtung durchfahren wurde. Die Messungen der Schallgeschwindigkeit wurden mit einer optischen Apparatur bei einer Frequenz von 9 MHz mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ durchgeführt. Die Viskositäten wurden mit einem Kapillarviskosimeter gemessen. Die Temperaturmessungen geschahen mit Thermoelementen und sind auf $\pm 0,2^\circ$ genau.

Ergebnisse

Wir haben zunächst den Absorptionskoeffizienten an einigen Lösungen von Phenol in CCl_4 bei $\nu = 12$, 20, 28 und 36 MHz gemessen¹³ und fanden keine die Streuung dieser Messungen (etwa $\pm 5\%$) übersteigenden Unterschiede in den α/ν^2 -Werten. Es schien uns daher ausreichend, bei einer festen Frequenz (20,15 MHz) die Absorptionskoeffizienten mit größtmöglicher Genauigkeit zu untersuchen. Die Abb. 2 bis 4 geben für die Lösungen von Phenol in CCl_4 , C_6H_{12} und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ den Verlauf der Absorption mit der Temperatur für einen Teil der gemessenen Konzentrationen wieder. Zur Vermeidung eines systematischen Ganges ging die Reihenfolge der Meßpunkte nicht monoton mit der Temperatur. Bei diesen Kurven liegt die Streuung im allgemeinen innerhalb $\pm 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$. Das bedeutet bei CCl_4 eine Genauigkeit von 1% und bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ immer noch 4%. Abb. 5 und 6 zeigen die zum Vergleich gemessenen entsprechenden Kurven für Lösungen einer nicht assoziierenden Substanz, nämlich Toluol, in CCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Abb. 7 gibt einen Überblick über den gesamten Konzentrationsverlauf der Ab-

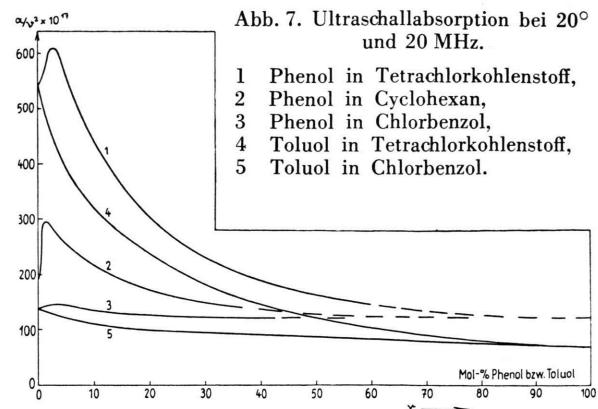


Abb. 7. Ultraschallabsorption bei 20° und 20 MHz.
1 Phenol in Tetrachlorkohlenstoff,
2 Phenol in Cyclohexan,
3 Phenol in Chlorbenzol,
4 Toluol in Tetrachlorkohlenstoff,
5 Toluol in Chlorbenzol.

sorption bei 20° C. Bei dieser Temperatur sind die Mischungen mit hohem Phenolgehalt nicht mehr flüssig; die entsprechenden Kurventeile sind durch Extrapolation von höheren Temperaturen gewonnen. Abb. 8 und 9 stellen für den besonders interessanten Bereich kleiner Konzentrationen die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption mit der Temperatur als Parameter dar. Die Reproduzierbarkeit der Absorptionskoeffizienten bei Änderung der Konzentration ist natürlich geringer, da durch Reinigung, Füllung und Neustellung der Küvette jedesmal neue Versuchsbedingungen entstehen; die Streuung liegt aber immer noch innerhalb $\pm 10 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$. Für Phenol in Chlorbenzol ist wegen der Klein-

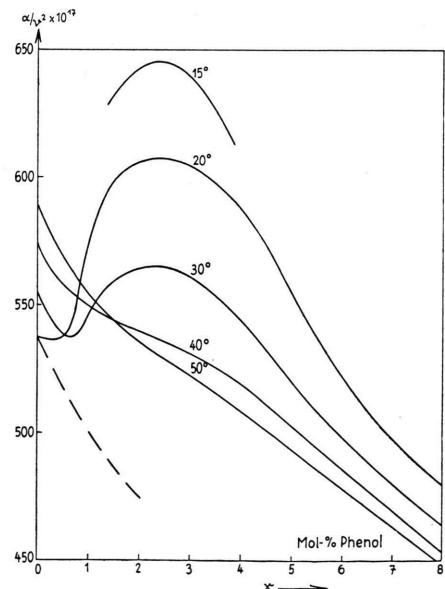


Abb. 8. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff. Ultraschallabsorption bei kleinen Konzentrationen. (--- Grundabsorption bei 20° C.)

¹³ Herrn Prof. Dr. E. Meyer und Herrn Dr. K. Tam, Göttingen, möchten wir auch an dieser Stelle sehr herzlich dafür danken, daß sie uns ihre Apparaturen für diese Messungen zur Verfügung stellten.

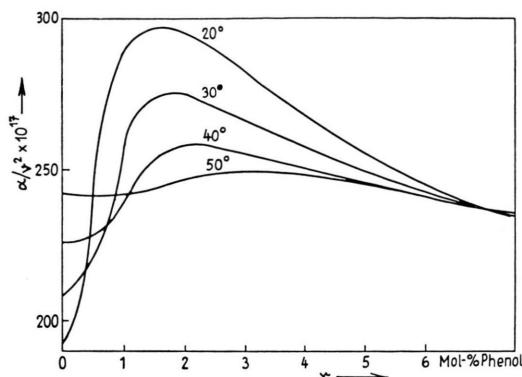


Abb. 9. Phenol in Cyclohexan. Ultraschallabsorption bei kleinen Konzentrationen.

heit der Zusatzabsorption eine Darstellung wie in Abb. 8 oder 9 nicht mehr sinnvoll.

Zur Berechnung von α_0 wurden Viskosität, Dichte und Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen gemessen; die Ergebnisse sind in den Tab. 1–3 zusammengefaßt.

x Mol-%	T °C	η cP	ϱ g cm ⁻³	v m sec ⁻¹	$\alpha_0/v^2 \cdot 10^{17}$ cm ⁻¹ sec ²
0,00	20	0,970	1,593	941	19,2
	30	0,840	1,574	909	18,7
	40	0,732	1,555	878	18,3
	50	0,648	1,536	846	18,3
0,70	20	0,973	1,591	942	19,3
	30	0,842	1,572	911	18,7
	40	0,734	1,553	880	18,3
	50	0,650	1,534	848	18,3
1,62	20	0,984	1,587	944	19,4
	30	0,846	1,568	913	18,7
	40	0,741	1,548	882	18,4
	50	0,652	1,529	851	18,2
3,92	20	1,018	1,575	948	20,0
	30	0,875	1,556	917	19,2
	40	0,755	1,537	886	18,6
	50	0,665	1,518	856	18,4
5,56	20	1,046	1,566	952	20,4
	30	0,892	1,548	921	19,4
	40	0,770	1,529	891	18,7
	50	0,676	1,510	861	18,5
8,29	20	1,105	1,554	960	21,1
	30	0,934	1,536	930	19,9
	40	0,804	1,517	899	19,2
	50	0,698	1,498	868	18,8
13,20	20	1,226	1,533	975	22,7
	30	1,030	1,515	944	21,2
	40	0,880	1,497	914	20,3
	50	0,762	1,479	883	19,7

Tab. 1. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff.
Viskositätsanteil α_0 des Absorptionskoeffizienten.

x Mol-%	T °C	η cP	ϱ g cm ⁻³	v m sec ⁻¹	$\alpha_0/v^2 \cdot 10^{17}$ cm ⁻¹ sec ²
0,00	20	0,953	0,779	1282	15,3
	30	0,798	0,769	1233	14,6
	40	0,682	0,760	1184	14,2
	50	0,590	0,750	1134	14,2
1,24	20	0,955	0,781	1280	15,3
	30	0,796	0,772	1232	14,5
	40	0,676	0,762	1184	14,1
	50	0,582	0,753	1135	13,9
2,32	20	0,996	0,784	1278	16,0
	30	0,820	0,774	1231	14,9
	40	0,699	0,765	1183	14,5
	50	0,599	0,755	1136	14,2
5,97	20	1,010	0,793	1279	16,0
	30	0,835	0,783	1232	15,0
	40	0,705	0,774	1184	14,4
	50	0,606	0,764	1137	14,2
18,18	20	—	0,824	1287	—
	30	1,006	0,815	1241	17,0
	40	0,827	0,805	1196	15,8
	50	0,700	0,796	1151	15,2

Tab. 2. Phenol in Cyclohexan.
Viskositätsanteil α_0 des Absorptionskoeffizienten.

x Mol-%	T °C	η cP	ϱ g cm ⁻³	v m sec ⁻¹	$\alpha_0/v^2 \cdot 10^{17}$ cm ⁻¹ sec ²
0,00	20	0,801	1,107	1290	8,9
	30	0,708	1,096	1252	8,7
	40	0,633	1,085	1214	8,6
	1,96	0,815	1,106	1293	9,0
6,40	20	0,721	1,095	1256	8,7
	30	0,643	1,084	1218	8,6
	40	0,648	1,105	1298	9,2
	10,72	0,744	1,094	1262	8,9
10,72	20	0,661	1,083	1226	8,7
	30	0,908	1,103	1304	9,8
	40	0,789	1,092	1269	9,3
	40	0,694	1,082	1233	9,0

Tab. 3. Phenol in Chlorbenzol.
Viskositätsanteil α_0 des Absorptionskoeffizienten.

Diskussion

a) Abtrennung der Zusatzabsorption

Im Bereich kleiner Konzentrationen unter 10 Mol-Prozent liegt die absolute Änderung der klassischen Absorption innerhalb der Fehlergrenze der Gesamtabssorption (Tab. 1 bis 3). Sie kann also für die weitere Behandlung jeweils als konstanter Absorptionsbetrag abgezogen werden.

Betrachtet man den Temperaturgang der Absorption, so bietet sich folgende Überlegung zur Trennung von Grund- und Zusatzabsorption an: Bei den

Toluol-Lösungen (Abb. 5 und 6), bei denen nur Grundabsorption vorliegt (keine Assoziation), erhält man über den ganzen Temperaturbereich hinweg einen linearen Verlauf der Absorption mit positivem Temperaturkoeffizienten, wie man ihn bei rein molekularer Absorption gewohnt ist (reines CCl_4 , C_6H_6 usw.). Die Verschiebung der Geraden zu kleineren Absorptionen bei steigender Konzentration ist die bekannte Abnahme der Absorption durch Zusatz von Fremdmolekülen. Dagegen findet man bei den Phenollösungen (Abb. 2 bis 4) einen linearen Verlauf mit positivem Temperaturkoeffizienten nur bei sehr kleinen Konzentrationen und höheren Temperaturen, während bei tiefen Temperaturen eine anfänglich höhere, mit steigender Temperatur abnehmende Absorption auftritt. Die Kurven für 0,35 und 0,65 Mol-% in Abb. 2 sind hierfür charakteristische Beispiele. Bemerkenswert ist, daß der Temperaturkoeffizient des linearen rechten Kurventeiles innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe wie der des reinen Lösungsmittels ist. Je höher im übrigen die Konzentration ist, bei um so höheren Temperaturen liegt der Übergang in den linearen Ast. All dies legt folgende Deutung nahe: Im Bereich der linearen Temperaturabhängigkeit mit positivem Temperaturkoeffizient ist die gemessene Absorption reine Grundabsorption, α_z ist nicht vorhanden. Sobald aber (mit sinkender Temperatur) die mit der Assoziation oder Dissoziation verknüpfte Zusatzabsorption einsetzt, weichen die Kurven von diesem linearen Verlauf ab. Durch die Extrapolation des linearen Astes nach tieferen Temperaturen muß man daher in sehr einfacher Weise die Zusatzabsorption als Differenz zwischen der gemessenen Gesamtabsorption und dieser extrapolierten Geraden bestimmen können (s. Abb. 10). Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß nicht die mit größerer Unsicherheit behafteten Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten

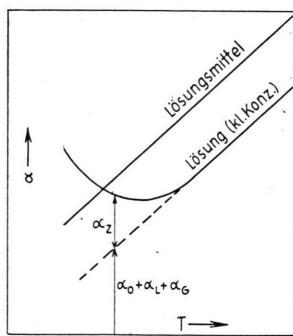


Abb. 10. Abtrennung der Zusatzabsorption.

eingehen, sondern nur der relativ gut zu messende Temperaturgang. Allerdings versagt es bei höheren Konzentrationen, weil dort die Temperatur nicht mehr erreicht wird, bei welcher der lineare Verlauf beginnt. Bei CCl_4 können wir in dieser Weise nur bis zur Konzentration 1 Mol-%, bei Chlorbenzol bis 2 Mol-% und bei Cyclohexan bis etwa 1 Mol-% auswerten. Um die Zusatzabsorption auch noch bei etwas höheren Konzentrationen zu bestimmen, sind wir folgendermaßen verfahren: Wir tragen die nach dem obigen Verfahren natürlich ebenfalls gewonnene Grundabsorption in die Kurven der Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 8 und 9) ein und extrapoliieren dieselbe, soweit es möglich ist, nach höheren Konzentrationen. Die Differenz zwischen der gemessenen Absorption und dieser Grundabsorptionskurve ist dann die gesuchte Zusatzabsorption. Die Unsicherheit der Extrapolation nimmt mit steigender Konzentration natürlich rasch zu, so daß man α_z keinesfalls weiter als bis etwa 5 Mol-% bestimmen kann.

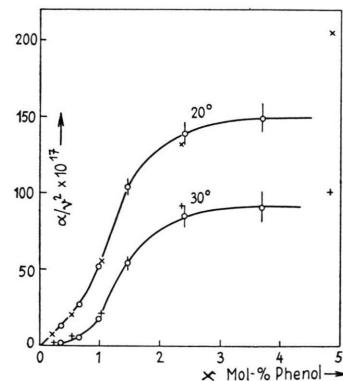


Abb. 11. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff. Zusatzabsorption. ○ experimentelle Werte, + × berechnete Werte.

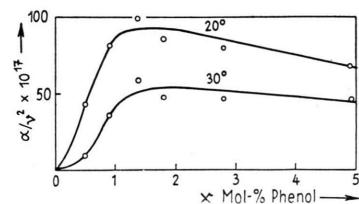


Abb. 12. Phenol in Cyclohexan. Zusatzabsorption.

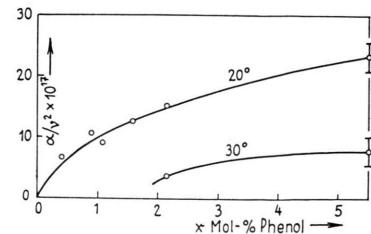


Abb. 13. Phenol in Chlorbenzol. Zusatzabsorption.

Die aus Abb. 2 bis 4 sich in der geschilderten Weise ergebenden Zusatzabsorptionen sind in Abb. 11 bis 13 dargestellt. Das oben beschriebene Verfahren zur Abtrennung der Zusatzabsorption setzt natürlich voraus, daß die durch die Assoziationskomplexe verursachte Senkung der Grundabsorption dieselbe sei wie die durch die Einermoleküle bedingte. Wie weit diese Voraussetzung tatsächlich erfüllt ist, läßt sich schwer sagen. Es erscheint aber sehr unwahrscheinlich, daß durch diesen Umstand eine wesentliche Verfälschung in der Bestimmung der Zusatzabsorption eintritt, weil sowohl die Messungen an den Toluollösungen (Abb. 5 u. 6) wie diejenigen an den Phenollösungen kleiner Konzentration (Abb. 2 bis 4) zeigen, daß der Temperaturkoeffizient der Mischungen genau derselbe ist wie der des reinen Lösungsmittels. Da nun für die Senkung der Lösungsmittelabsorption durch Fremdmoleküle in erster Linie die Zahl der Stöße zwischen Lösungsmittelmolekülen und gelösten Molekülen maßgebend ist, und da weiterhin der Stoßquerschnitt der Assoziationskomplexe im großen und ganzen etwa das entsprechende Vielfache des Stoßquerschnitts der Einermoleküle ist (bei höheren Polymeren gilt dies natürlich nicht mehr), erscheint es doch sehr wahrscheinlich, daß unsere Extrapolation des linearen Teiles der Temperaturabhängigkeit nahezu korrekt sein wird.

b) Deutung der Zusatzabsorption

Um nun zu prüfen, ob der so erhaltene Verlauf der Zusatzabsorption mit der Konzentration durch die Relaxation des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichtes von Phenol erklärt werden kann, muß ein Ausdruck für die Ultraschallabsorption durch einen solchen Mechanismus gewonnen werden. Die Assoziation von Phenol erfolgt bekanntlich¹⁴ über Wasserstoffbrücken zu Ketten, die man sich schrittweise nach der Reaktionsgleichung



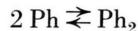
entstanden denken kann. Es kommen also in einer Phenollösung im allgemeinen alle möglichen Gleichgewichte zwischen Einer- und Mehrfachmolekülen verschiedener Zähligkeit vor mit prinzipiell verschiedenen Gleichgewichtskonstanten. Jedes dieser Gleichgewichte wird zu einem Relaxationsvorgang Anlaß geben und die Rechnung würde außerordentlich kompliziert, wenn man alle berücksichtigen

¹⁴ R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 269 [1948].

¹⁵ L. Liebermann, Phys. Rev. 76, 1520 [1949].

¹⁶ Diese Annahme ist zulässig, da unsere Betrachtungen

müßte. Da wir nun die Zusatzabsorption sowieso nur für kleine Konzentrationen ($< 5 \text{ Mol-}\%$) mit einiger Sicherheit bestimmen können, beschränken wir die nachfolgenden theoretischen Rechnungen auf solche Konzentrationsbereiche, in denen im wesentlichen nur Einer- und Zweiermoleküle vorliegen, so daß man sich in einer ersten Näherung auf das Gleichgewicht



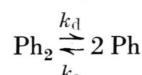
beschränken kann.

Die Berechnung der durch dieses Reaktionsgleichgewicht hervorgerufenen Absorption kann ganz entsprechend wie bei Liebermann¹⁵ durchgeführt werden. Man erhält als allgemeine Formel für die Ultraschallabsorption infolge eines Relaxationsvorganges

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{2 \pi^2}{v_0} \left\{ \frac{C_v'}{C_{v0}} - \frac{C_p'}{C_{p0}} + \frac{\beta'}{\beta_0} \right\} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad (1)$$

v_0 Schallgeschwindigkeit bei niederen Frequenzen, C_{p0} , C_{v0} statische Werte der spezifischen Wärmen, C_p' , C_v' partielle spezifische Wärmen des der Relaxation unterworfenen Prozesses, β_0 statische isotherme Kompressibilität, β' partielle isotherme Kompressibilität des der Relaxation unterworfenen Prozesses, τ Relaxationszeit, v Schallfrequenz.

Diese Formel gilt unter der Voraussetzung, daß $C_p' \ll C_{p0}$ und $C_v' \ll C_{v0}$. Die für einen bestimmten Relaxationsmechanismus charakteristischen Größen C_p' , C_v' , β' und τ sind nun für den speziellen Fall der Relaxation des Gleichgewichtes



herzuleiten, und zwar soll sich der Vorgang in einem relaxationsfrei gedachten Lösungsmittel abspielen. Wir setzen für die weitere Rechnung voraus, daß obiges Gleichgewicht dem Massenwirkungsgesetz gehorche¹⁶, so daß folgendes gilt:

$$\frac{dN_1}{dt} = k_d N_2 - k_a N_1^2;$$

N_1 , N_2 = Molenbrüche der Monomeren bzw. Dimeren,

k_a , k_d = Geschwindigkeitskonstanten für Assoziation bzw. Dissoziation.

Die Gleichgewichtskonstante erhält man aus

$$dN_1/dt = 0$$

als

$$K \equiv \frac{k_d}{k_a} = \frac{(N_1^0)^2}{N_2^0},$$

wobei der Index 0 die Gleichgewichtswerte andeutet.

auf einen verhältnismäßig kleinen Konzentrationsbereich beschränkt sind und sich außerdem nur auf verdünnte Lösungen (Konzentrationen $< 2 \text{ Mol-}\%$) beziehen.

Man benötigt nun eine einfache Beziehung zwischen den bei kleinen Störungen auftretenden Änderungen der Gleichgewichtswerte der Molenbrüche. Die Rechnungen gestalten sich dabei wesentlich einfacher, wenn man die Änderung der Gesamtzahl vernachlässigt und an Stelle der üblichen Definition der Molenbrüche ($N_i = n_i / (n_1 + n_2 + n_L)$) folgende, hier von bei kleinen Konzentrationen nur wenig abweichende Definition benutzt:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + 2n_2 + n_L}, \quad (2)$$

$n_1 = n_1$, n_2 , n_L = Molzahl der Einer-, Zweier- und Lösungsmittelmoleküle.

So bleibt mit $n_1 + 2n_2 = \text{const}$ auch $N_1 + 2N_2 = \text{const}$ und man kann mit der einfachen Beziehung

$$dN_2 = -\frac{1}{2} dN_1$$

arbeiten. Für kleine Konzentrationen und insbesondere für den hier vorliegenden Fall $n_2 < n_1$ nähert sich der hier eingeführte Molenbruch der strengen Definition. So bleiben auch aus diesem Grunde die weiteren Überlegungen auf den Bereich kleiner Konzentrationen beschränkt. Man erhält so durch ganz analoges Vorgehen wie bei Liebermann

$$\begin{aligned} C_p' &= R \left(\frac{\Delta H}{R T} \right)^2 \frac{2 N_1^2}{4 N_1 + K}, & C_v' &= R \left(\frac{\Delta E}{R T} \right)^2 \frac{2 N_1^2}{4 N_1 + K}, \\ \beta' &= \frac{V}{R T} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \frac{2 N_1^2}{4 N_1 + K}, & \tau &= \frac{2/k_a}{4 N_1 + K}; \end{aligned} \quad (3)$$

ΔE = Änderung der inneren Energie
 ΔH = Änderung der Enthalpie
 ΔV = Änderung des Molvolumens

pro Mol Umsatz der Reaktion $M_2 \rightarrow 2 M$.

Diese Ausdrücke (3) setzen wir in (1) ein und nehmen noch folgende zwei Vereinfachungen vor:
1. Aus der Tatsache, daß wir keine Frequenzabhängigkeit feststellen konnten, die gemessene Absorption aber wesentlich über α_0 liegt, schließen wir, daß die Relaxationsfrequenz wesentlich höher als unsere Meßfrequenz ist, so daß man $\omega^2 \tau^2$ gegen 1 vernachlässigen kann.
2. v_0 , C_{p0} und C_{v0} ändern sich nur wenig mit der Konzentration, haben also bei kleinen Konzentrationen angenähert die Werte des reinen Lösungsmittels. So kann man die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption schließlich folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} \sim \left(\frac{N_1}{4 N_1 + K} \right)^2. \quad (4)$$

Weiterhin kann man – immer noch unter der Annahme, daß nur Einer- und Zweiermoleküle eine

Rolle spielen – den Molenbruch N_1 der Einermoleküle durch den Einwaagemolenbruch x und den Dissoziationsgrad a ausdrücken. Dann ist mit

$$x = \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + 2n_2 + n_L} \quad \text{und} \quad a = \frac{n_1}{n_1 + 2n_2}, \quad \text{also} \quad N_1 = a x,$$

die Konzentrationsabhängigkeit gegeben durch

$$\frac{\alpha}{\nu^2} \sim \left(\frac{a x}{4 a x + K} \right)^2. \quad (5)$$

Den Dissoziationsgrad a für verschiedene Einwaagemolenbrüche x erhält man aus ultrarotspektroskopischen Messungen^{17, 18}, die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht zwischen Einer- und Zweiermolekülen läßt sich aus diesen Werten durch ein graphisches Verfahren ermitteln¹⁸. So erhält man für Phenol in CCl_4 die Werte der Tab. 4.

x	20°C; $K=0,15$		30°C; $K=0,20$	
	a	$\left(\frac{a x}{4 a x + K} \right)^2$	a	$\left(\frac{a x}{4 a x + K} \right)^2$
0,0010	0,98	0,4·10 ⁻⁴	0,98	0,25·10 ⁻⁴
0,0024	0,96	2,1	0,97	1,2
0,0048	0,90	6,6	0,92	4,1
0,0097	0,79	18,0	0,83	12
0,024	0,54	41,5	0,63	50
0,048	0,37	66	0,43	54

Tab. 4. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff.
Dissoziationsgrad a und berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Zusatzabsorption. Der Proportionalitätsfaktor in Gl. (5) ist für beide Temperaturen natürlich verschieden!

Wir haben nun α/ν^2 nach Gl. (5) mittels der in Tab. 4 angegebenen Daten berechnet, wobei der unbekannte Proportionalitätsfaktor durch Anpassung an die experimentelle Kurve bei der Konzentration 1 Mol-% bestimmt wurde. Die so berechneten Werte sind in Abb. 11 als Kreuze eingetragen. Man sieht, daß sie bei Konzentrationen bis etwa 2,5 Mol-% ganz gut mit der empirisch ermittelten Zusatzabsorption übereinstimmen. Bei höheren Konzentrationen machen sich dagegen starke Abweichungen bemerkbar, was verständlich ist, weil dort die Voraussetzungen für die Berechnung nicht mehr gegeben sind.

Für Phenol in Cyclohexan liegen keine Zahlen für a und K vor, für Phenol in Chlorbenzol nur wenige Werte von a , aus denen sich K nicht bestimmen läßt. So ist ein Vergleich der Zusatzabsorption mit berechneten Werten hier nicht möglich. Immerhin stimmt die beobachtete Zusatzabsorption qualitativ mit dem überein, was man über die Assoziation

¹⁷ R. Mecke, Disc. Faraday Soc. **9**, 161 [1950].

¹⁸ W. Lütke, Dissertation Freiburg (Brg.) 1949.

von Phenol in diesen beiden Lösungsmitteln weiß: In Cyclohexan ist sie stärker als in Tetrachlorkohlenstoff¹⁹, dementsprechend steigt die Zusatzabsorption schon bei kleinen Konzentrationen stark an, wenn sie auch nicht den gleichen Betrag erreicht wie bei CCl_4 , da die Zahl der am Relaxationsvorgang beteiligten Phenolmoleküle der Konzentration entsprechend noch kleiner ist. Außerdem macht sich der Einfluß höherer Assoziate schon bei kleineren Konzentrationen als beim CCl_4 dadurch bemerkbar, daß die Zusatzabsorption nicht weiter anwächst. In Chlorbenzol ist die Phenolassoziation viel geringer als in CCl_4 ¹⁸, die Zusatzabsorption bleibt also klein und ist wegen der begrenzten Meßgenauigkeit nur mit wenig Zuverlässigkeit zu verfolgen, gleichwohl aber eindeutig zu erkennen.

Schluß

Wenngleich bei den hier durchgeführten Betrachtungen mancherlei einschränkende Vereinfachungen vorgenommen werden mußten, so scheinen uns die mitgeteilten experimentellen und theoretischen Ergebnisse doch eine starke Stütze für unsere Annahme darzustellen, daß in diesen Phenollösungen eine zusätzliche durch die Assoziations-Dissoziations-Reaktion verursachte Absorption vorliege, die sich in einfacher Weise additiv zu den übrigen Absorptions-

phänomenen hinzufügt. Um eine strengere quantitative Prüfung durchführen zu können, schien es uns notwendig, analoge Untersuchungen an einem System durchzuführen, in welchem nur ein einziges Assoziationsgleichgewicht, monomer \rightleftharpoons dimer, vorliegt. Wir haben für diesen Zweck Lösungen von Benzoesäure in CCl_4 gewählt²⁰ und an diesem System eine sehr gute Bestätigung unserer Vorstellungen gefunden.

Die Erweiterung der in der vorliegenden Arbeit gegebenen Theorie auf den Fall polymerer Assoziationen bringt naturgemäß sehr große Komplikationen mit sich. Sie ist mit gewissen Einschränkungen möglich. Wir haben entsprechende Untersuchungen an dem System Propanol – Heptan durchgeführt, über die später berichtet werden soll.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg (Brg.) ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. W. Gentner, wir für die Ermöglichung dieser Untersuchungen und seine großzügige Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts sehr zu danken haben. Ebenso schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft großen Dank, aus deren Mitteln ein Teil der benutzten Apparate beschafft wurden, sowie den Chemischen Werken Hüls, den Farbwerken Hoechst und der Badischen Anilin- und Soda-fabrik für die kostenlose Überlassung der Lösungsmittel. Weiterhin haben wir Herrn Dr. W. Lüttke vom Physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg für mancherlei gute Ratschläge und wertvolle Diskussionen herzlichst zu danken.

¹⁹ V. v. Keussler, Z. Elektrochem. **58**, 36 [1954].

²⁰ W. Maier u. H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **10a**, 588 [1955].