

Zur Theorie der Ultraschallabsorption in Flüssigkeiten

Von A. GIERER und K. WIRTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 5a, 270—275 [1950]; eingegangen am 25. Februar 1950)

Die Ultraschallabsorption quasikristalliner Flüssigkeiten beruht z. Tl. auf einem Relaxationseffekt der Struktur. Dieselben Störungen des quasikristallinen Gitters, auf denen die Fluidität beruht, sind auch für diese Relaxationsabsorption verantwortlich. Die Lebensdauer einer Störung, und damit ihre Relaxationszeit, ist nach der Platzwechseltheorie durch die Platzwechselhäufigkeit eines Teilchens gegeben und läßt sich daher durch die Zähigkeit ausdrücken. Die Energie einer Störung läßt sich nicht unmittelbar angeben, soll jedoch ein wesentlicher Anteil der Platzwechselaktivierung sein, was durch die Experimente bestätigt wird. Sie verhält sich zur Verdampfungswärme eines Moleküls etwa wie das Volumen der Störung zum Molekülvolumen. In manchen Fällen treten starke Absorptionen mit größeren Relaxationszeiten auf. Sie lassen sich als zusätzliche Anregung innerer Freiheitsgrade oder als Dissoziationsprozeß fester gebundener molekularer Assoziate deuten. Im allgemeinen ist die Relaxationszeit um so größer, je höher die Ordnung des betreffenden Reaktionsvorgangs ist.

Das quasikristalline Flüssigkeitsmodell führt also zu der Auffassung, daß ein Teil der bei allen derartigen Flüssigkeiten beobachteten Absorption des Ultraschalls mit dem Hauptcharakteristikum einer Flüssigkeit, ihrer Fluidität, wesensmäßig verknüpft ist.

1. Relaxationstheorie der Volumenviskosität

Die Absorption einer ebenen fortschreitenden Schallwelle in Flüssigkeiten ist in allen Fällen größer, als sie sich nach der Theorie von Stokes¹ unter der Annahme ergibt, daß eine allseitige Kompression reibungslos erfolgen würde. Wärmeleitung spielt nur bei Metallen, Strahlung und Diffusion bei normalen Flüssigkeiten wohl nie eine wesentliche Rolle. Die Gesamtaborption ist in der Regel in weiten Bereichen dem Quadrat der Frequenz proportional und deutet damit auf eine Volumenviskosität hin, die durch die endliche Einstellungsgeschwindigkeit thermodynamischer Gleichgewichte, die durch die Schallwelle verschoben werden, zustande kommt².

Die zeitliche Änderung der Konzentration N eines solchen beteiligten „Reaktionspartners“ („Freiheitsgrades“) in einem bestimmten Zustand kommt durch die Abweichung vom Wert \bar{N} zustande, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellen würde. In einfachen Fällen ist die Änderung \dot{N} der Abweichung proportional:

$$-\dot{N} = \frac{1}{\tau} (N - \bar{N}). \quad (1)$$

¹ G. Stokes, Trans. Cambr. Philos. Soc. 8, 287 [1845].

Die Proportionalitätskonstante hat die Dimension einer reziproken Zeit. Die „Relaxationszeit“ τ wird durch die Reaktionskinetik des betreffenden Prozesses bestimmt. Sie mißt im wesentlichen die Lebensdauer des angeregten Zustandes.

Ist κ die Kompressibilität der Flüssigkeit, κ_i der Anteil, der auf den Freiheitsgrad entfällt, so mißt $\sigma = \kappa_i/\kappa$ seinen Anteil an der gesamten Kompressibilität. Die zeitliche Änderung des Volumens auf Grund des Relaxationsvorgangs wird also:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\sigma \tau} \left(\frac{V - \bar{V}}{\bar{V}} \right) = \frac{\kappa}{\sigma \tau} (p - \bar{p}) = \frac{1}{\lambda_\tau} (p - \bar{p}). \quad (2)$$

Der rechte Teil der Gl. (2) bedeutet, daß der Druck p über dem hydrostatischen Gleichgewichtsdruck \bar{p} liegt. Zugleich ist durch (2) ein Koeffizient λ_τ der Volumenviskosität³ definiert

$$\lambda_\tau = \sigma \tau \kappa, \quad (3)$$

aus dem sich in bekannter Weise⁴ ein Absorptions-

² H. O. Kneser, Ergebn. exakt. Naturwiss. 22, 121 [1949].

³ Definition z. B. bei J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids. Oxford 1946, S. 224.

⁴ J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids. Oxford 1946, S. 233.



anteil ergibt⁵:

$$M_{\text{rel}} = M_{\tau} = \frac{\alpha_{\lambda}}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{c} \sigma \tau \quad (4)$$

(c = Schallgeschwindigkeit; α_{λ} = Absorptionskoeffizient der Amplitude pro cm; ν = Schallfrequenz). Im allgemeinen ist α_i und damit σ seinerseits von p abhängig, hat nur für $\nu \ll 1/\tau$ seinen Gleichgewichtswert und sinkt für $\nu \gg 1/\tau$ auf Null herab. Im folgenden wird stets $\nu \ll 1/\tau$ vorausgesetzt; dann ist M_{rel} frequenzunabhängig.

Nach Gl. (4) ist die Größe M_{rel} also bestimmt durch den Anteil σ des relaxierenden Freiheitsgrades an der gesamten Kompressionsenergie, multipliziert mit der durch Gl. (1) bestimmten Relaxationszeit τ . Erfolgt die Anregung eines Freiheitsgrades nur über die die adiabatische Druckwelle begleitende Temperaturwelle und ist die Anregung nicht mit einer Volumenänderung verbunden, so ist der zugehörige Anteil der Kompressibilität²:

$$\sigma_{\text{therm}} = (1 - c_v/c_p) \frac{c_i}{c_v - c_i} \quad (5)$$

c_i ist die spezifische Wärme des angeregten Freiheitsgrades. Das erste Glied in der Klammer beschreibt den Anteil der Kompressionsenergie, der in Wärme verwandelt wird; er ist i. allg. von der Größenordnung 20% und verschwindet für $c_p = c_v$; der zweite Faktor beschreibt den Anteil dieser Wärme, der von dem Freiheitsgrad aufgenommen wird. Es mag Fälle geben (z. B. Anregung innerer Schwingungen oder Elektronensprünge²), in denen die Anregung allein durch obiges σ_{therm} richtig beschrieben wird. Im allgemeinen muß man berücksichtigen, daß die thermische Anregung mit Volumenänderungen verbunden ist und daß außerdem die Druckwelle selbst den Freiheitsgrad anregen kann. In der Regel werden thermische und Kompressionsanteile nicht additiv sein. In vielen Fällen wird aber umgekehrt der Anteil der Temperaturwelle neben dem der

⁵ Allgemein ergibt sich als Absorptionskoeffizient der ebenen Schallwelle⁴ pro cm

$$\alpha = \alpha_{\lambda} + \alpha_{\eta} = \frac{2\pi^2 \nu^2 z}{c} (\lambda + 2\eta).$$

λ setzt sich zusammen aus $\lambda_{\text{Stokes}} + \lambda_r$;

$$\lambda_{\text{Stokes}} = -\frac{2}{3} \eta.$$

Daraus folgt, daß

$$\alpha_{\text{rel}} = \alpha - \frac{8\pi^2 \nu^2 z}{3c} \eta, \quad M_{\text{rel}} = M - \frac{8\pi^2 z}{3c} \eta.$$

Druckwelle zu vernachlässigen sein, z. B. dann, wenn $c_p \approx c_v$, wie bei Wasser in der Nähe des Dichtemaximums, oder dann, wenn die Anregung mit merklichen Volumenänderungen verknüpft ist. Im folgenden werden wir einen solchen Fall untersuchen.

2. Strukturrelaxation

der quasikristallinen Flüssigkeit;
Zusammenhang mit der Fluidität

Auf die Möglichkeit, daß die *Struktur einer Flüssigkeit* einen Beitrag zur Schallabsorption liefert, wurde zuerst von Debye⁶ und später auch von Frenkel⁴ hingewiesen. Im quasikristallinen Flüssigkeitsmodell ist das Molekülgitter durch Verdünnungen und Verspannungen in molekularen Bereichen, im folgenden kurz Störungen genannt, in einer die Fernordnung aufhebenden Weise gestört. Nach der Platzwechseltheorie⁷ kommt die Fluidität durch das Wandern solcher Störungen durch die Flüssigkeit zustande. Jedes Molekül wechselt dabei j -mal in der Sekunde seinen Ort um eine mit dem Moleküldurchmesser vergleichbare Strecke l relativ zu einem oder mehreren Nachbarn. Für die Newtonsche Konstante der Schubviskosität ergibt sich:

$$\eta = 6RT/Vj \quad (6)$$

(V = Molvolumen, R = Gaskonstante). Für j macht man in der Platzwechseltheorie einen durch die Erfahrung nahegelegten zweikonstantigen Exponentialansatz

$$j = j_0 e^{-q/RT} \quad (7)$$

j_0 hängt mit der Oszillationsfrequenz des Teilchens um seine Ruhelage zusammen, während q die zum Platzwechsel notwendige Aktivierungsenergie im Sinne des Arrheniusschen Gesetzes darstellt. Versuche, den Ansatz (7) theoretisch zu begründen, findet man z. B. bei Eyring⁸. Die Aktivierungsenergie q teilt man gewöhnlich auf in einen Anteil q_L , der die Konzentration N_L (pro Teilchen) der Störungen („Löcher“) mißt:

$$N_L = e^{-q_L/RT}, \quad (8)$$

sowie einen Anteil q_H , der die Platzwechselhemmung eines Moleküls bei Anwesenheit einer Störung bedeutet. Eine Störung macht also in der Sekunde $j_0 \exp(-q_H/RT)$ Platzwechsel. Mit diesen einfachen

⁶ P. Debye, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 174 [1939].

⁷ K. Wirtz, Z. Naturforschg. 3a, 672 [1948].

⁸ Glasstone, Laidler u. Eyring, The Theory of Rate Processes, New York u. London 1941.

Ansätzen kann man Viskosität, (Selbst-)Diffusion und z. Tl. Ionenbeweglichkeit und Thermodiffusion darstellen. Man wird damit vermutlich noch weitere, mit Strukturstörungen zusammenhängende Effekte behandeln können.

Es wird im folgenden an Hand dieses Modells gezeigt, daß dieselben strukturellen Störungen, die die Fluidität verursachen, i. allg. auch für eine strukturelle Schallabsorption verantwortlich sind. Flüssigkeiten werden also, soweit sie sich als quasikristallin beschreiben lassen, stets einen Absorptionsanteil besitzen, der mit ihrem wesentlichsten Kennzeichen, der Fluidität, verknüpft ist und der im idealen Kristall und im Gas fehlt. Zur Deutung einer solchen Absorption muß man nach Gl. (4) zeigen, daß in der Struktur Kompressionsanteile mit großer Relaxationszeit vorhanden sind. Die Entstehung von Störungen ist als Dissoziationsvorgang, oder Verschwinden als Wiedervereinigung in einer Reaktion 2. Ordnung aufzufassen, für die außerdem i. allg. ein „sterischer“ Faktor g notwendig sein dürfte.

Denn eine Störung, die durch Platzwechsel der beteiligten Moleküle wandern kann und auf die daher z. B. die Fluidität zurückführbar ist, kann in einem regulären Gittergefüge nur zusammen mit einer zweiten komplementären Störung entstehen. (So können etwa durch Dissoziation einer zwischenmolekularen „Bindung“ zwei Störungen entstehen, die durch je ein Molekül mit einem fehlenden nächsten Nachbarn charakterisiert sind und unabhängig wandern können.) Die Herstellung eines reguläreren Gefüges unter dem Einfluß einer Kompression kann nur durch Rekombination komplementärer Störungen erreicht werden. Dies ist eine Reaktion 2. Ordnung, bei der sich durch die kleinen Lochkonzentrationen geringe Rekombinationswahrscheinlichkeiten, also große Relaxationszeiten ergeben. Modellparameter gehen in solche Größen wie z. B. den Orientierungsfaktor g ein; die Existenz der Strukturrelaxation beruht aber ganz allgemein darauf, daß die Kinetik der Flüssigkeiten eine teilweise Dissoziation des Molekülgitters voraussetzt, die empirische Platzwechselaktivierung q also — unabhängig von einer speziellen Interpretation — notwendig einen Anteil q_L enthält, dessen Anregung mit Reaktionsgleichungen 2. Ordnung verbunden ist.

Ist N die Zahl der unangeregten Freiheitsgrade, N_L die der angeregten, so ist die Zahl der Anregungen pro sec und pro Molekül:

$$\dot{N} = \vec{A} N \quad (9a)$$

und die Zahl der Rekombinationen

$$\dot{N} = \overleftarrow{A} N_L^2, \quad (9b)$$

\vec{A} und \overleftarrow{A} sind die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten. Die in Gl. (1) definierte Größe \dot{N} , die Änderung der Konzentration eines Zustandes, ist

$$\dot{N} = \vec{N} - \overleftarrow{N}. \quad (10)$$

Im Gleichgewicht, $N = \bar{N}$, $N_L = \bar{N}_L$, ist $\vec{N} = \overleftarrow{N}$. Daraus folgt:

$$\vec{A} = \overleftarrow{A} \bar{N}_L^2 / \bar{N}. \quad (11)$$

Also wird:

$$\dot{N} = \overleftarrow{A} \left(\frac{\bar{N}_L^2}{\bar{N}} N - N_L^2 \right). \quad (12)$$

Ist nun $N_L \approx \bar{N}_L$; $N \approx \bar{N}$, sowie $N_L \ll 1$, so folgt

$$\dot{N} = \overleftarrow{A} (\bar{N}_L^2 - N_L^2) = 2 \overleftarrow{A} N_L (\bar{N}_L - N_L). \quad (13)$$

Man erhält also nach Gl. (1) für die Relaxationszeit

$$\tau = 1/2 \overleftarrow{A} N_L. \quad (14)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit \overleftarrow{A} ist in unserem Modell gleich dem Produkt der Platzwechselhäufigkeit der Störstelle und des Orientierungsfaktors g .

$$\overleftarrow{A} = g j_0 e^{-q_H/RT}. \quad (15)$$

Mit Gln. (6) und (8) folgt damit die Relaxationszeit:

$$\tau = \frac{1}{2 g j_0 e^{-q_H/RT} e^{-q_L/RT}} = 1/2 g j = V \eta / 12 g R T. \quad (16)$$

Der Faktor g ist allgemein schwer zu bestimmen. Man überlegt jedoch leicht, daß für einfache Störungen im kubischen Gitter $g = 1/6$ gilt. Wahrscheinlich ist dieser Wert auch sonst von der richtigen Größenordnung. Damit wird:

$$\tau = 3/j = V \eta / 2 R T. \quad (16a)$$

Man erhält also das Resultat, daß die Lebensdauer einer Störung und mithin die Relaxationszeit der Struktur im Sinne der Schallabsorption von der Größenordnung der reziproken Platzwechselfrequenz j eines Teilchens ist.

3. Kompressibilitätsanteil der Struktur

Zum Vergleich mit dem Experiment nach Gl. (4) benötigt man noch eine Abschätzung des Beitrages α_i

des relaxierenden Freiheitsgrades zur gesamten Kompressibilität. Hierzu wird jeder Störung ein Zusatzvolumen v zugeschrieben, zu dessen Bildung eine Arbeit $p v$ gegen den äußeren Druck p geleistet werden muß. Es ist also nach Gl. (8) die Zahl der Störungen beim Druck p :

$$N_L = e^{-(q_L + p v)/RT}. \quad (17)$$

Dieses Zusatzvolumen einer Störung ist unter dem Begriff „Löcher in Flüssigkeiten“ häufig diskutiert worden. Bei normalen Flüssigkeiten ist die Vergrößerung des Volumens V beim Übergang vom Kristall zur flüssigen Phase am Schmelzpunkt ein Maß für dieses Lochvolumen. Daß die Fluidität $f = 1/\eta$ mit den Löchern eng verknüpft ist, zeigt bekanntlich u. a. die empirische Tatsache, daß häufig Proportionalität mit der Differenz zwischen Molvolumen V_{FL} der Flüssigkeit und des Kristalls V_K besteht (Eyring⁸, S. 486):

$$f = \text{const} (V_{FL} - V_K). \quad (18)$$

Der ebenfalls von Eyring und Mitarbb.⁸ erwähnte Umstand, daß f in vielen Fällen von der Temperatur nahezu unabhängig wird, wenn man V konstant hält, weist auf denselben Zusammenhang hin.

Wir erschließen v aus der Druckabhängigkeit der Viskosität nach Gl. (6), (7) und (17):

$$\eta(p) = \eta(0) e^{p v/RT}, \quad (19)$$

$$v = RT \frac{d \ln \eta}{dp}. \quad (20)$$

Da das gesamte Zusatzvolumen $N_L v$ ist, erhält man damit für den isothermen Kompressibilitätsanteil des Freiheitsgrades:

$$\kappa_i = \frac{v}{V} \frac{dN_L}{dp} = \frac{RT}{V} \left(\frac{d \ln \eta}{dp} \right)^2 e^{-q_L/RT} = \sigma \kappa. \quad (21)$$

Dadurch, daß der Vorgang adiabatisch verläuft, komplizieren sich die Verhältnisse. Durch die Temperaturwelle treten Glieder nach Art der Gl. (5) hinzu. Außerdem werden die Anregungen der Druckwelle und die der Temperaturwelle nicht unabhängig voneinander sein. Wir werden im folgenden von diesen Effekten absehen, da i. allg. die Glieder nach Art der Gl. (5) kleiner oder allenfalls gleich dem Kompressibilitätsanteil (21) sind.

4. Strukturabsorption der Schallwelle

Setzt man die Werte für τ [Gl. (16a)] und für σ [Gl. (21)] in die Absorptionsformel (4) ein, und setzt

außerdem $\kappa = \kappa_{\text{adiabatisch}} = 1/\rho c^2$, wo ρ = Dichte der Flüssigkeit, so erhält man für den Absorptionsanteil:

$$M_\tau = M_0 e^{-q_L/RT}; \quad M_0 = \pi^2 \rho c \eta \left(\frac{d \ln \eta}{dp} \right)^2. \quad (22)$$

M_0 kann aus experimentellen Werten von ρ , c und η berechnet werden. q_L muß nach dem in Abschnitt 3 Gesagten ein wesentlicher Bruchteil der gesamten Platzwechselenergie

$$q = RT \left(-T \frac{d \ln \eta}{dT} + 1 \right) \quad (23)$$

sein. Setzt man $q_L \approx q/2$, so erhält man meist für M_τ Werte von der Größenordnung der beobachteten Absorption.

Die Tab. 1 zeigt für eine Reihe von Flüssigkeiten folgende Prüfung dieser Überlegungen. Es wird angenommen, daß der Absorptionsanteil

$$M_{\text{exp}} - M_{\text{Stokes}} = M_{\text{exp}} - \frac{8 \pi^2}{3 \rho c^3} \eta \quad (24)$$

ausschließlich auf Strukturrelaxation beruht, und aus diesem experimentellen M_τ nach (22) der Wert der Lochbildungsenergie berechnet, und mit der nach (23) gewonnenen Platzwechselenergie q verglichen wird. In der Tat ist $q_L \approx q/2$ bis $q/3$. Ferner wird q_L mit der Verdampfungswärme q_W verglichen. q_L/q_W ist ungefähr 0,15. Von gleicher Größenordnung sollte das Verhältnis des Störungsvolumens v nach Gl. (20) zum Molekülvolumen V sein, was sich ebenfalls bestätigt. Man erkennt, daß für den größten Teil der Flüssigkeiten die Absorption bei hohen Frequenzen der aus der Strukturrelaxation zu erwartenden Größenordnung entspricht. (Flüssigkeiten wie Benzol siehe Abschnitt 6.)

Beim einatomigen Quecksilber führt der Platzwechselansatz Gl. (7) trotz der ziemlich großen Zähigkeit auf den kleinen Wert von $q = 1,2$ Kcal/Mol. Dies äußert sich in der Tab. 1 darin, daß $q_L \approx q$ ist⁹.

Die Relaxationszeiten liegen meist bei etwa 10^{-11} sec und sind daher bislang nicht direkt meßbar; sie sind jedoch meist noch wesentlich größer als diejenigen, die man auf Grund der Newtonschen Schubviskosität allein zu erwarten gehabt hätte (vgl. Debye⁶). Dies

⁹ Dies beruht vermutlich nur darauf, daß die Gl. (7) für Hg insofern schlecht gilt, als sich aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit ein verhältnismäßig kleines q ergibt. Jedenfalls führt unser Modell, wie Tab. 1 lehrt, auch bei einatomigen Flüssigkeiten auf eine Absorption, die über den Stokeschen und Wärmeleitungsanteil hinausgeht, wie sie bei Hg und Argon experimentell beobachtet wird.

	$T^{\circ}\text{C}$	c [m/sec]	$M_{\text{exp}} \cdot 10^{17}$ [sec ² cm ⁻¹]	$M_{\tau} \cdot 10^{17}$ [sec ² cm ⁻¹]	$M_0 \cdot 10^{17}$ [sec ² cm ⁻¹]	q_L [Kcal/Mol]	q [Kcal/Mol]	q_L/q_W	$\frac{v}{V}$	$\tau \cdot 10^{11}$ [sec]
Aceton	20	1190	31	24	116	0,9	1,8	0,12	0,21	0,47
Äther	20	1006	30	20	130	1,1	2,2	0,17	0,21	0,50
Äthylacetat	20	1187	37	30	210	1,1	2,5	0,12	0,17	0,91
Äthylalkohol	20	1168	54	32	274	1,25	3,9	0,12	0,21	1,43
Äthylbromid	20	932	62	52	174	0,7	2,1	0,11	0,19	0,61
Äthyljodid	2	923	42	30	370	1,4	2,2	0,20	0,17	1,02
Butylbromid	2	1038	49	36	480	1,4	2,5	0,17	0,16	1,48
Essigsäure	20	1384	151	127	395	0,7	2,6	0,10	(0,20)	1,45
Glycerin	20	1913	3000	<300	10 ⁶	>2	14	>0,10	0,21	1600
Heptan	20	1150	80	70	240	0,7	2,4	0,08	0,14	1,25
Hexan	20	1085	77	67	170	0,53	2,3	0,07	0,16	0,88
Methylacetat	20	928	41	34	179	1,0	2,3	0,12	0,20	0,64
Methylalkohol	20	1121	31	17	103	1,1	3,1	0,12	0,27	0,50
Propylalkohol	20	1234	75	35	1110	2,0	4,2	0,20	0,23	3,5
Sauerstoff	-203	1094	8,7	3	91	0,47	—	0,29	(0,1)	0,76
Stickstoff	-199	962	11	4	40	0,34	—	0,24	(0,1)	0,46
Argon	-188	853	10	2	52	0,55	—	0,33	(0,1)	0,54
Quecksilber	20	1451	6,1	1	16	1,6	1,2	0,10	0,04	0,47
Benzol	20	1324	880	872	495	—	3,0	—	0,22	1,20
Toluol	20	1305	83	75	297	0,8	2,6	0,09	0,16	1,28
m-Xylol	20	1322	70	62	365	1,0	2,6	0,10	0,16	1,57

Tab. 1. Schallabsorption durch Relaxation der Flüssigkeitsstruktur.

c Schallgeschwindigkeit; $M_{\text{exp}} = \frac{\alpha_{\text{exp}}}{\nu^2}$; α_{exp} = Absorptionskoeffizient für die Amplitude bei Frequenzen $\nu > 10^7 \text{ sec}^{-1}$; $M_{\tau} = M_{\text{exp}} - M_{\text{Stokes}}$ nach Gl. (24). Bei Quecksilber ist der Wärmeleitungsanteil ebenfalls abgezogen. M_0 nach Gl. (22); q_L Lochbildungsenergie, nach Gl. (22), berechnet aus M_0 und M_{τ} ; q nach Gl. (23); q_L/q_W (q_W Verdampfungswärme pro Mol); v/V nach Gl. (20), berechnet nach Werten von $\log \frac{\eta_{500 \text{ Atm}}}{\eta_{1 \text{ Atm}}}$; τ nach Gl. (16a).

Die der Berechnung zugrunde liegenden Werte sind aus Landolt-Börnsteins Tabellen, H. O. Kneser² sowie L. Bergmann⁸ entnommen. Die eingeklammerten Werte sind interpoliert. Alle Werte beziehen sich auf Frequenzbereiche $\nu > 10^7 \text{ sec}^{-1}$, d. h. liegen oberhalb längerer Relaxationszeiten (eine solche „längere“ Relaxationszeit wäre z. B. die von Essigsäure bei 10^{-6} sec.).

ist der Grund dafür, daß die Strukturabsorption ein so wesentlicher Anteil der gesamten Absorption vieler Flüssigkeiten ist.

5. Zur Temperaturabhängigkeit der Strukturrelaxation

Die Gl. (22) lehrt, daß wegen $\eta = \eta_0 e^{q/RT}$ [Gln. (6), (7)] für die Absorptionskonstante gilt:

$$M_{\tau} \sim e^{(q-q_L)/RT} = e^{q_H/RT} \quad (25)$$

Falls q_H groß ist, wie man bei großen zwischenmolekularen Kräften erwartet, wird infolge dieses Exponentialfaktors der Temperaturkoeffizient von M_{τ} negativ sein. Hierzu paßt, daß die Alkohole (vgl.

z. B.¹⁰) mit zwischenmolekularen H-Brücken negative Temperaturkoeffizienten besitzen. Auch Wasser gehört hierhin, dessen Absorption vom Standpunkt der Strukturrelaxation bei anderer Gelegenheit behandelt werden soll.

Wenn q_H klein ist, wie in vielen der in Tab. 1 behandelten Beispielen, wirkt dem kleinen Exponentialglied vor allem die Temperaturabhängigkeit des Extravolumens v , die meist positiv sein wird, entgegen und wird eine nur geringe, möglicherweise positive Temperaturabhängigkeit von M_{τ} zur Folge haben.

¹⁰ L. Bergmann, Der Ultraschall, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1949.

6. Nicht strukturell bedingte Relaxationsvorgänge

Bekanntlich ist häufiger versucht worden, den Überschuß der Schallabsorption über den Stokesschen Anteil auf Relaxationsvorgänge anderer Art zurückzuführen. So ist nach Kneser² in Analogie zu den Befunden in der Gasphase bei mehratomigen Molekülen eine Relaxation infolge von Anregung innerer Schwingungen durch die Temperaturwelle zu erwarten. Kneser berechnet, daß man für τ , ähnlich wie in der Gasphase, etwa 1000 Stoßzeiten annehmen muß, wenn man die beobachteten Absorptionen erklären will. Es ist jedoch anzunehmen, daß die enge Wechselwirkung zwischen den inneren Schwingungsfreiheitsgraden und denen des quasikristallinen Gitters diese Relaxationszeiten i. allg. herabsetzt. Es ist übrigens zu vermuten, daß diese Kneserschen Relaxationen, wenn sie in der Flüssigkeit vorliegen, auch beim Übergang zum Einkristall erhalten bleiben, während der quasikristalline Strukturanteil verschwinden sollte. Hierdurch wäre eine Unterscheidung der Effekte möglich.

Hohe Werte für die Größe M finden sich in abnehmendem Maße bei Benzol, Toluol, Xylol (Tab. 1) sowie u. a. in der nicht aufgenommenen Reihe CCl_4 , CHCl_3 , CH_3Cl . C_6H_6 und CCl_4 lassen sich durch Strukturrelaxation allein nicht beschreiben. Hier könnte die Anregung eines inneren Freiheitsgrades eine Rolle spielen, deren Relaxation bei Substitutionen, z. B. von Methylgruppen im Benzol, abnimmt, so daß bei Toluol und bei Xylol vielleicht die Strukturrelaxation wieder vorherrscht.

Bei einigen anderen Flüssigkeiten, z. B. Essigsäure¹¹, Methyl- und Äthylacetat² beobachtet man außerdem noch Absorptionen mit Relaxationszeiten $\tau' \approx 10^{-6}$ sec und $M \approx 10^{-14} \text{ sec}^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (für $\nu \ll \frac{1}{\tau}$). Es ist kaum anzunehmen, daß diese großen Relaxationszeiten auf Reaktionen 1. Ordnung, also ein-

facher Anregung beruhen. Dagegen sind unter der Annahme von Reaktionsmechanismen mindestens 2. Ordnung, z. B. Dissoziationen, die großen Zeiten und Absorptionskoeffizienten nach Gl. (14) und (4) ohne weiteres erklärbar. Denn nach Gl. (14) führen dann sehr kleine Konzentrationen N_L , d. i. hier die Konzentration des Dissoziierten, auf sehr große Relaxationszeiten τ' . Welcher Art diese Reaktionen sind, ist bei Methyl- und Äthylacetat noch offen. Bei der Essigsäure dürfte es sich um die Dissoziation der in der Flüssigkeit überwiegend vorhandenen Doppelmoleküle handeln, in denen 2 Moleküle durch 2 H-Brücken verknüpft sind. Das Doppelmolekül kann dissoziieren, die Dissoziationsprodukte wandern unabhängig durch die Flüssigkeit und rekombinieren wieder. Es gilt das Reaktionsschema der Gln. (9) bis (15), wobei an Stelle von q_H hier die Aktivierungsenergie der Wanderungsgeschwindigkeit treten muß, und daher gleich der Platzwechselenergie q der Essigsäure ist, während $N_L \approx e^{-Q/RT}$, wenn Q die Bindungsenergie pro Molekül, also die Energie einer H-Brücke bedeutet. Es ist demnach

$$\tau' \approx \frac{1}{j_0} e^{q/RT} \frac{1}{N_L} = \frac{1}{j N_L} \quad (26)$$

j ist von der Größenordnung 10^{11} sec^{-1} ; mit $\tau' = 10^{-6} \text{ sec}$ erhält man für die H-Brückenenergie $Q \approx 7 \text{ Kcal/Mol}$. Unabhängig hiervon erhalten Lamb und Pinkerton¹¹ aus der Temperaturabhängigkeit von τ' den Wert $RT^2 \frac{1}{\tau'} \frac{d\tau'}{dT} = 8,9 \text{ Kcal}$, der nach Gl. (26) der Größe $Q + q$ entspricht¹². Mit $q = 2,6 \text{ Kcal/Mol}$ (vgl. Tab. 1) erhält man für die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke $6,3 \text{ Kcal/Mol}$. Im Gaszustand mißt man hierfür etwa 7 Kcal/Mol , während in Flüssigkeiten die Werte häufig etwas niedriger sind; die Übereinstimmung mit den Werten aus der Schallabsorption ist also befriedigend.

¹¹ J. Lamb u. J. M. M. Pinkerton, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **199**, 114 [1949].

¹² Die von Lamb und Pinkerton hieran geknüpften Schlüsse bezüglich der H-Brückenenergie weichen von unserer Interpretation ab.