

deutung von Inversionen für die Eisbildung wurde schon hingewiesen.

In feuchtem Zustand verschieben die Mischkerne als Lösungen das Gefrierkernspektrum des reinen Wassers bzw. können sie bei entsprechend tiefen Temperaturen selbst erstarren und dann direkt als Eiskerne zur Wirkung kommen. Mit der maximal möglichen Gefrierpunktserniedrigung von $21,5^{\circ}\text{C}$ durch NaCl (eutektischer Punkt) kämen die drei Maxima des Gefrierkernspektrums auf -25°C , -32°C und $-40,5^{\circ}\text{C}$ zu liegen. Dazu paßt, daß schon Findeisen¹⁴ eine starke, von uns inzwischen bestätigte¹⁵ Zunahme der Eisbildung (seine Kerne 2. Art) bei -33°C angibt, daß Schaefer¹⁶ u. a. diese Zunahme bei -39 bzw. -41°C beobachten und daß Cwilong¹⁷ seine kritischen Eisbildungstemperaturen bei -32°C und -41°C ansetzt. Die gute Übereinstimmung wird dadurch beeinträchtigt, daß diese kritischen Temperaturen nicht einheitlich gefunden und zum Teil sogar überhaupt bestritten worden sind und daß bei -40°C vielfach schon die homogene, d. h. ohne Mitwirkung

von Kernen stattfindende Eiskeimbildung angesetzt worden ist. Nachdem sich aber zeigen läßt¹⁸, daß die Keimbildung bei -40°C wohl sehr stark, aber noch nicht homogen ist, muß hier eine beachtliche Kernzahl wirksam werden. Das deutet wieder auf Lösungskerne hin, zumal gerade diese bei der raschen Kondensation in sehr schnell arbeitenden Expansionskammern oder in Taubeschlägen bei tiefen Temperaturen u. U. auch leicht unwirksam werden können, was die bei Temperaturen unter -40°C beobachteten Unterkühlungen erklären würde. Als weiterer Hinweis in dieser Richtung ist zu werten, daß die Eisbildung gerade über See früher einsetzt als über Land.

Auf jeden Fall bietet diese Erklärung den Vorteil, daß nicht ganz unbekannte hypothetische und sogar mit Eis isomorphe Kerne zur Deutung herangezogen werden, sondern nur die bei der Kondensation sowieso und sogar in erster Linie beteiligten Mischkerne, welche eine durch die vorgelegten Untersuchungen begründete Wirksamkeit als Gefrierkerne besitzen müssen.

dären Größenordnung denkbar, durch den Vergleich mit einer festen Erstarrungstemperatur des reinen Wassers von -23°C aber nicht zu erweisen. Hier muß die den Gefrierkernen gerechte spektrale Verteilung berücksichtigt werden und die Tatsache, daß bei Impfung wesentlich stärkere Erhöhungen auftreten, auch ohne Ionen. Da seine Tropfen in die Grenzschicht zwischen verschiedenen organischen Stoffen eingebettet sind, sind die Impfung begünstigende Vorgänge denkbar, etwa durch chemische Reaktion oder indem sich hydrophobe Stoffe in die Grenzschicht drängen

(s. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1922, S. 215). Zu letzteren gehören gerade die bei ihm wirkenden Halogenide (AgJ , HgJ_2 , PbJ_2 u. a.).

¹⁴ W. Findeisen u. G. Schulz (1944), Ber. Deutsch. Wetterd. US-Zone Nr. 1 [1947].

¹⁵ W. Rau, Met. Rundschau 7, 59 [1954].

¹⁶ V. J. Schaefer, Bull. Amer. Met. Soc. 30, 142 [1949] u. a.

¹⁷ B. M. Cwilong, Proc. Roy. Soc. A 190, 137 [1947].

¹⁸ W. Rau, erscheint demnächst.

Über die aus Ultraschallversuchen und dielektrischen Messungen ermittelte Relaxationszeit und ihre Abhängigkeit von der Viskosität

VON ARNO K. SCHULZ

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Saarbrücken

(Z. Naturforschg. 9a, 944—950 [1954]; eingegangen am 26. Juli 1954)

Von dielektrischen Messungen an flüssigem, glasigem und kristallinem Glycerin im Frequenzgebiet von 0 bis 10^6 Hz ausgehend wurde unter Einbezug von Literaturwerten ($\nu = 10^6$ bis $2,2 \cdot 10^8$ Hz) die mittlere Relaxationszeit von unterkühltem Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur über etwa 11 Zehnerpotenzen ermittelt und mit den entsprechenden Werten verglichen, die experimentell aus Ultraschallmessungen bzw. rechnerisch auf Grund einer Modellvorstellung aus der Viskosität und der adiabatischen Kompressibilität erhalten wurden.

Glycerin besitzt einen kristallinen Schmelzpunkt von $+18^{\circ}\text{C}$. Im Gegensatz zu zahlreichen anderen Flüssigkeiten kristallisiert Glycerin beim Abkühlen unter den kristallinen Schmelzpunkt

praktisch nie, sondern bleibt auch unterhalb $+18^{\circ}\text{C}$ flüssig. Mit wachsender Unterkühlung steigt die Viskosität von etwa 10 Poise bei Zimmertemperatur auf ungefähr 10^{13} Poise im Gebiet der Trans-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

formation vom hochviskosen zum spröden, glasigen Zustand ($\approx -89^\circ\text{C}$). 10^{13} Poise ist dabei eine Größe, die man ganz allgemein als für den Transformationsbereich flüssig-glasig charakteristisch fand^{1,2,3}.

Abb. 1 gibt die Viskosität von flüssigem Glycerin nach Messungen von Meißner⁴ wieder. Die Kurve wurde auf 10^{13} Poise im Transformationsgebiet flüssig-glasig (-89°C) extrapoliert.

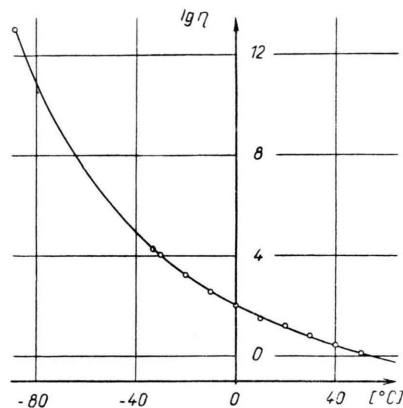


Abb. 1. Die Viskosität von flüssigem Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Meißner⁴). Die Kurve ist auf 10^{13} Poise bei -89°C extrapoliert.

Den kristallinen Zustand kann man so erhalten, daß man die Substanz auf tiefe Temperaturen abkühlt und sie sich dann langsam innerhalb von etwa 2 Tagen bis auf etwa $+10^\circ\text{C}$ erwärmen läßt. Bei etwa -45°C werden in dem völlig klaren und durchsichtigen Glycerin in Abständen von etwa 1 cm willkürlich über den Meßraum verstreut kleine weiße Punkte sichtbar, die über Stunden hinweg nur ganz langsam wachsen und schließlich im Laufe der Zeit etwa Erbsengröße annehmen. Diese weißen, undurchsichtigen, in erster Näherung glatten, runden Gebilde zeigen bei näherer Betrachtung sehr kleine, stumpfe Spitzen, die ihnen eine etwa igelartige Gestalt geben. Die Größe dieser Teilchen nimmt in der Folgezeit weiter zu, bis sich die Teilchen berühren und miteinander verwachsen.

Im Frequenzgebiet von 20–1000 kHz wurde mittels einer Resonanzmethode, im Tonfrequenzgebiet mittels einer Brückenmethode und bei der Frequenz null elektrometrisch nach einer statischen Methode gemessen.

Für die Dielektrizitätskonstante und die dielektrischen Verluste in Abhängigkeit von der Temperatur erhält man die in Abb. 2 und 3 eingetragenen Kurvenverläufe.

Die Grundlage zum Verstehen des dielektrischen Verhaltens bei Frequenz- und Temperaturvariation findet man in der Debyeschen Dipoltheorie⁵.

Sie geht davon aus, daß die Elektronenwolke der Atome und Moleküle der Untersuchungssubstanz durch ein elektrisches Feld in bezug auf die positiven Atomkerne verzerrt und dadurch der Schwerpunkt der negativen gegenüber dem der positiven Ladungen verschoben wird. Den Teilchen kommt dann ein elektrisches Moment zu. Die Polarisation erfolgt praktisch trägheitslos, so daß außer im Gebiet der Eigenresonanzstellen im Ultraroten keine Phasenverschiebung zwischen der Polarisation und dem elektrischen Feld auftritt.

Die Struktur des Moleküls kann aber auch einen permanenten Dipol μ des Teilchens bedingen. Wenn diese Teilchen Rotationsbewegungen ausführen können, verursacht ein elektrisches Feld zusätzlich zur Deformationspolarisation eine durch die Dipole gegebene Orientierungspolarisation. Dem ordnenden elektrischen Feld wirkt die Temperatur desorientierend entgegen, was eine Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation zur Folge hat. Die Polari-

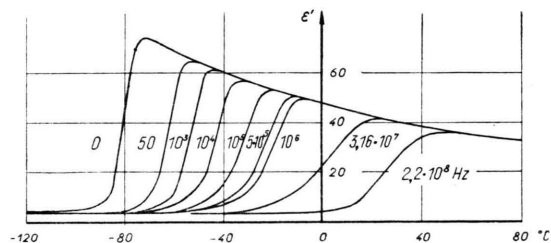


Abb. 2. Die Dielektrizitätskonstante von flüssigem und glasigem Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Frequenz als Parameter.

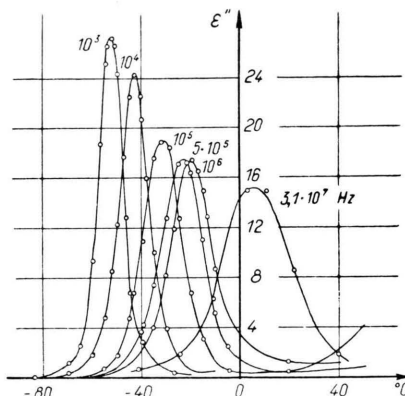


Abb. 3. Die dielektrischen Verluste ϵ'' von flüssigem und glasigem Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Frequenz als Parameter.

¹ A. Smekal, Z. Elektrochem. **45**, 158 [1939].

² W. Kuhn, Z. Phys. Chem. (B) **42**, 1 [1939].

³ J. A. Pryde u. G. O. Jones, Nature, Lond. **170**, 685 [1952].

⁴ W. Meißner, Z. angew. Phys. **1948**, 75.

⁵ P. Debye, Polar molecules, Dover publications, New York (1928).

sationserscheinungen bewirken, daß die Kraft auf die sich im Dielektrikum befindlich gedachte Einheitsladung nicht mehr gleich der Feldstärke ist, die man aus der am Kondensator liegenden Spannung errechnet, sondern gleich einer „inneren Feldstärke“. Für die gesamte Theorie der dielektrischen Erscheinungen und der Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist es nun von ausschlaggebender Bedeutung, welche aus makroskopisch meßbaren Werten zu errechnende Größe man dieser inneren Feldstärke zuschreibt. So erhält man nach der die aus Dipolwechselfeldern resultierenden Reaktionsfelder vernachlässigenden Debyeschen Theorie für die Molpolarisation P :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

oder:

$$\varepsilon = \frac{3}{1 - \frac{\rho}{M} N \frac{4\pi}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)} - 2$$

[ε Dielektrizitätskonstante, M Molekulargewicht,
 ρ Dichte, N Loschmidtsche Zahl,
 α Polarisierbarkeit, μ Dipolmoment,
 k Boltzmann-Konstante, T Temperatur ($^{\circ}\text{K}$)].

Wie man durch Vergleich mit dem für den statischen Fall geltenden Verlauf der Dielektrizitätskonstanten in Abb. 2 erkennt, gibt Gl. (1) für das Abnehmen der Dielektrizitätskonstanten mit zunehmender Temperatur für das Gebiet oberhalb etwa -70°C qualitativ Aufschluß, indem sie die mit steigender Temperatur größer werdende desorientierende Wirkung der Temperatur als Grund angibt.

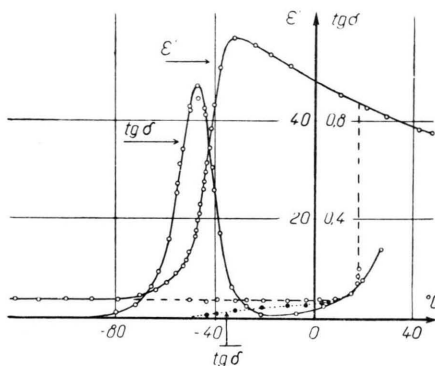


Abb. 4. Dielektrizitätskonstante und dielektrischer Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ von flüssigem, glasigem und kristallinem Glycerin als Funktion der Temperatur.

Frequenz: 10 kHz.

—: unterkühlt,) kristallin.

Im kristallinen Zustand (Abb. 4) sind die Dipole ähnlich wie im glasigen Zustand in bezug auf ihre rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade eingefroren, die Dielektrizitätskonstante ist also lediglich durch die Deformationspolarisation ge-

geben und infolgedessen temperaturunabhängig. Dieser Umstand kann dazu dienen, Rückschlüsse auf die Kristallisationsgeschwindigkeit zu ziehen. Abb. 5 und 6 geben die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ von der Temperatur wieder. Dabei entspricht die Kurve a dem reinen unterkühlten Zustand. Beim Aufnehmen der Kurven b_1 und b_2 trat während des Erwärmens Kristallisation ein. Kurz vor Erreichen des kristallinen Schmelzpunktes wurde das aus kristalliner und unterkühlter Phase bestehende Gemisch wieder abgekühlt und bei nochmaligem Erwärmen die Kurven c_1 und c_2 erhalten. Aus der Größe der Differenz der für den

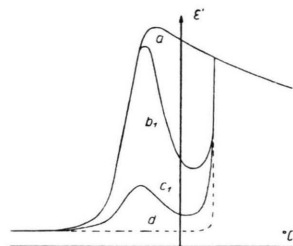


Abb. 5. Die Dielektrizitätskonstante ε' als Funktion der Temperatur. a: unterkühlter Zustand. b_1 und c_1 : teilweise kristallisiert. d: kristallin.

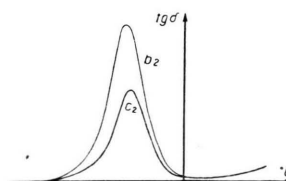


Abb. 6. Dielektrischer Verlustfaktor von Glycerin als Funktion der Temperatur. b_2 und c_2 : teilweise kristallisiert.

reinen unterkühlten und den teilweise kristallisierten Fall erhaltenen Werte für die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich folgern, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit bei etwa -13°C , einer Temperatur, die auch visuell ermittelt werden konnte, ein Maximum besitzt. Der Zusatz von etwa 1% Wasser zu Glycerin verschiebt die in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommenen Dispersionskurven um etwa $1,5^{\circ}\text{C}$ zu tieferen Temperaturen hin.

Wie Abb. 2 zeigt, gibt es einen großen Temperaturbereich, in dem die Dielektrizitätskonstante stark frequenzabhängig ist. Man spricht von Temperatur- bzw. Frequenzdispersion und bezeichnet sie im Gegensatz zu der Erscheinung im optischen Gebiet, daß der Brechungsindex ($n^2 \sim \varepsilon$) mit steigender Frequenz ansteigt, als anomale Dispersion. Der Grund für dieses Verhalten ist in den sogenannten Relaxationsphänomenen zu suchen, die ganz allgemein immer dann auftreten, wenn die Zeit, in der ein Zustand in den benachbarten über-

führt werden soll, mit der Zeit vergleichbar wird, die vergeht, bis sich zwischen den einzelnen Freiheitsgraden wieder thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Nehmen wir an, ein System besitze eine große Menge von Teilsystemen, die in erster Näherung voneinander unabhängig seien. Im dielektrischen Fall sind das die Dipole, im thermischen Fall die Atome bzw. Moleküle. Die Energieverteilung ist nach dem Boltzmannschen Gesetz gegeben:

$$N_m = N \exp \left[-\frac{W_m}{kT} \right] / \sum \exp \left[-\frac{W_m}{kT} \right].$$

N und N_m sind durch die Gleichung

$$N = \sum_m N_m$$

miteinander verknüpft^{6,7}, während die gesamte Energie gegeben ist durch

$$W = \sum_m W_m \cdot N_m.$$

Bringt man das System durch plötzliche Änderung von W_m bzw. der Temperatur T aus dem Gleichgewicht, so wird sich in einer meist endlichen Zeit eine neue Gleichgewichtsverteilung einstellen. Beobachtet man eine makroskopisch meßbare Größe, die in übersichtlicher Weise von N_m abhängt, so ist es möglich, eine Zeit, genannt Relaxationszeit, zu definieren, in der ein Mittel der Abweichungen der N_m von ihren ursprünglichen Werten auf beispielsweise $1/e$ abgenommen hat. Zur Herstellung eines neuen Gleichgewichtes ist es erforderlich, daß für die Teilsysteme Übergänge zwischen den durch die einzelnen m gekennzeichneten Zuständen möglich sind. Einem Übergang vom Zustand m in den Zustand n entspricht eine von verschiedenen Parametern abhängige Wahrscheinlichkeit A_{mn} . Durch die Störung des Gleichgewichtes wird die Zahl N_m von Teilsystemen, denen die Energie W_m zukommt, um

$$\sum_{m \neq n} N_m \cdot A_{mn}$$

vermindert und um

$$\sum_{m \neq n} N_n A_{nm}$$

vermehrt, so daß gilt

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} = \sum_{n \neq m} N_m \cdot A_{mn} - N_n A_{nm}$$

= 0 für thermodynamisches Gleichgewicht.

Die hier angedeutete Theorie^{6,7} liefert für die Molpolarisation eine (1) ähnliche Gleichung:

$$P^* = \frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon^* + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{1}{1 + i\omega\tau} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (2)$$

die sich von Gl. (1) lediglich um den Faktor $1/(1 + i\omega\tau)$ unterscheidet. τ ist dabei bei Beschränkung auf den Fall, daß sich nur zwischen zwei Zuständen 1 und 2 Gleichgewicht einstellen kann, gleich der reziproken Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$\tau = \frac{1}{A_{mn} + A_{nm}}$$

oder allgemein die Relaxationszeit, die mit der Polarisation P^* und der komplexen Dielektrizitätskonstanten

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

durch Gl. (2) verknüpft ist und die angibt, nach welcher Zeit nach Anlegen eines elektrischen Feldes die Orientierungspolarisation $1/e$ des Endwertes erreicht hat:

$$p_{or} = p_{or}^0 (1 - e^{-t/\tau}).$$

Rechnet man nach Gl. (2) einmal ϵ' für $\omega \rightarrow 0$ und einmal für $\omega \rightarrow \infty$ aus und bezeichnet die Dielektrizitätskonstante für die angegebenen Frequenzen mit ϵ_0 und ϵ_∞ , so erhält man:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (3)$$

mit

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad \epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (4)$$

Die Messungen liefern bei Frequenzvariation und konstanter Temperatur für ϵ' Kurven, wie sie in Abb. 8 für verschiedene Temperaturen eingezeichnet sind, während man für ϵ'' glockenförmige Kurven mit einem ausgeprägten Maximum erhält. Wie man durch Differentiation der letzten Gleichung findet, liegt das Maximum einer jeden Kurve bei

$$\tau = 1/\omega_m, \quad (5)$$

wo ω_m die den Maxima der ϵ'' -Werte entsprechende Kreisfrequenz ist.

Die Dispersionsformeln für ϵ' und ϵ'' sind in ω und τ symmetrisch. Aus diesem Grund sind die Dispersionserscheinungen sowohl bei konstant gehaltenem τ und variablem ω als auch umgekehrt bei veränderlichem τ , d. h. veränderlicher Tempe-

⁶ H. O. Kneser, Erg. exakt. Naturw. **22**, 123 [1949].

⁷ R. de Kronig, Phys. Z. **39**, 823 [1938].

ratur, und konstantem ω zu beobachten. Wir haben nun nach der Beziehung (5) aus den Abb. 2 und 3 die Relaxationszeit τ in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt und in Abb. 7 eingetragen. Die Meßpunkte für $\tau < 10^{-7}$ sec wurden an Hand von Messungen von Bock⁸, Debye⁵ und Kobeko⁹ gewonnen.

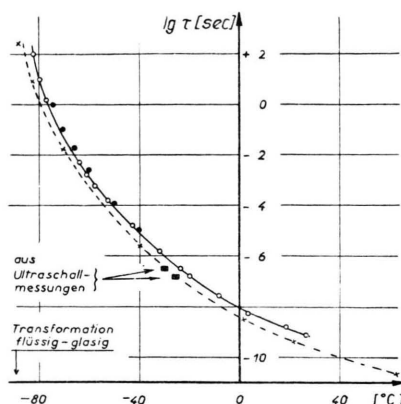


Abb. 7. Der Logarithmus der Relaxationszeit von unterkühltem Glycerin als Funktion der Temperatur. $\circ \circ \circ = \tau$ nach Gl. (5); $\bullet \bullet \bullet = \tau$ nach Cole-Davidson, Gl. (8); $--- = \tau'$ nach Gl. (12); $\tau' = 5\beta\eta/3$; $\blacksquare \blacksquare = \tau''$ aus dem Kurvenverlauf für die adiabatische Kompressibilität, Gl. (13).

Die großen τ Werte wurden elektrometrisch ermittelt:

Wenn man einen Kondensator kurzschließt, so entlädt sich derselbe innerhalb einer sehr kurzen Zeit bis zur Spannung null. Wenn man den Kondensator aber mit einem Dielektrikum füllt, dessen Relaxationszeit in einem bestimmten Temperaturgebiet die Größe von Sekunden oder gar Minuten erreicht, so ist das nicht mehr der Fall. Sieht man zunächst einmal von elektrolitischen und Deformations-Polarisationserscheinungen ab, so kann man annehmen, daß entsprechend der zur Temperatur T gehörenden Relaxationszeit die Polarisation nach Kurzschluß von t sec infolge von thermischer Desorientierung auf einen Teil $\exp(-t/\tau)$ gefallen ist. Trägt man diese Restspannung in % in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Kurzschlußzeit als Parameter graphisch auf, so kann man für jede Kurzschlußzeit eine Temperatur T ablesen, für die die Restspannung gerade $1/e$ ist und annehmen, daß diese Kurzschlußzeit identisch ist, mit der für diese Temperatur gültigen Relaxationszeit. Unter Berücksichtigung der elektrolitischen und der Deformations-Polarisation auf diese Weise gewonnene Relaxationszeiten von 1,5–10– und 100 sec sind in Abb. 7 mit eingetragen, und man sieht, daß sie sich gut in die bei höheren Frequenzen ermittelte Wertereihe einfügen

⁸ R. Bock, Z. Phys. Chem. 1925, 534.

⁹ P. Kobeko, E. Kuvshinski u. N. Shishkin, Acta physicochimica USSR 6, 255 [1937].

lassen. Im Temperaturgebiet von $+40^\circ\text{C}$ bis -82°C variiert die Relaxationszeit um 11 Zehnerpotenzen.

Wir haben nun in Abb. 8

$\epsilon' = F(\omega)$ aufgetragen.

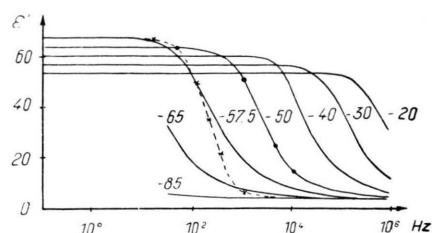


Abb. 8. Abhängigkeit der reellen Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz mit der Temperatur als Parameter. — gemessener Kurvenverlauf; $---$ nach den Gln. (3) und (4) errechnet; $\bullet \bullet \bullet$ nach der Gl.: $\epsilon' = \text{Re} [\epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau)^\beta]$ mit $\tau = 10^{-4}$ sec, $\beta = 0,60$ errechnet.

Die punktierte Kurve gibt dabei für $-57,5^\circ\text{C}$ den Kurvenverlauf an, den man nach den Gln. (3) und (4) erwarten sollte.

Andererseits sollte man gemäß der durch Elimination von $\omega\tau$ aus (3) und (4) zu erhaltenen Gleichung:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (6)$$

bei Auftragung von ϵ'' gegen ϵ' [Cole-Cole-Form¹⁰] halbkreisförmige Kurven erwarten. Dasselbe sollte der Fall sein, wenn man nach der reduzierten Darstellungsart [Guillien¹¹], die durch Division durch $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ aus (6) zu erhalten ist:

$$\left(\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2, \quad (7)$$

$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}$ gegen $\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}$ aufträgt. Abb. 9 und 10 geben die experimentell erhaltenen Kurven wieder, und zwar ist in Abb. 9 [n. Gl. (6)] die Frequenz

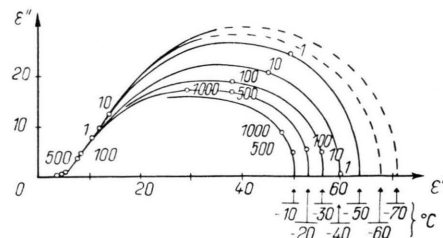


Abb. 9. Darstellung der Funktion $\epsilon'' = F(\epsilon')$. Meßpunkte: Frequenz in kHz; Parameter: Temperatur in $^\circ\text{C}$.

¹⁰ R. H. Cole u. D. W. Davidson, J. Chem. Phys. 20, [1952].

¹¹ R. Guillien, Ann. Univ. Saraviensis II, 61 [1953].

variabel und die Temperatur als Parameter genommen, während in der reduzierten Darstellungsart [n. Gl. (7)] die Temperatur veränderlich und die Frequenz konstant genommen ist.

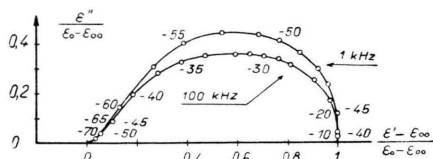


Abb. 10. Darstellung von $\varepsilon''/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = G[(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)]$.
Meßpunkte: Temperatur in °C;
Parameter: Frequenz in kHz.

Die Ursache dieser Abweichungen ist darin zu suchen, daß das den Rechnungen zugrunde gelegte Bild zu einfach ist. Die nichtkugelförmige Gestalt der Moleküle, — der Umstand, daß die Moleküle keine starren Gebilde darstellen, sondern mehr oder weniger bewegliche OH-Gruppen besitzen, — Strukturrelaxation und Assoziation führen zu einer Verschmierung der Relaxationszeit. Wie die beiden folgenden Skizzen für drei sehr voneinander verschiedene, diskrete Relaxationszeiten zeigen, führt ein Relaxationsspektrum zu einem flacheren Abfall der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon' = F(\omega)$ im Dispersionsgebiet (Abb. 11), bzw. bei der komplexen Darstellungsweise (Abb. 12) zu einer Figur, die zur Erklärung der Abweichungen von den erwarteten halbkreisförmigen Kurven dienen kann (Guillien¹¹).

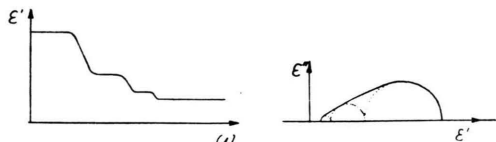


Abb. 11. $\varepsilon' = F(\omega)$; Abb. 12. $\varepsilon'' = F(\varepsilon')$
bei Vorhandensein von drei diskreten,
sehr voneinander verschiedenen Relaxationszeiten.

Davidson und Cole¹² haben für Glycerin empirisch die Dispersionsformel:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (8)$$

gefunden, wo β und τ aus der Darstellung $\varepsilon'' = F(\varepsilon')$ entnommen werden können. Wir erhielten für

$$\begin{aligned} -50^\circ\text{C} \quad \beta &= 0,60, \\ -35^\circ\text{C} \quad \beta &= 0,57. \end{aligned}$$

Die mit $\beta = 0,60$ für -50°C nach der Formel von Davidson und Cole erhaltenen Werte für ε' sind in Abb. 8 durch dicke Punkte markiert. Ferner sind

in Abb. 7 die von Cole nach diesem Verfahren erhaltenen τ -Werte zum Vergleich mit eingezeichnet.

Empirisch findet man, daß die in Abb. 1 bzw. Abb. 7 eingetragene Viskosität bzw. Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur durch

$$\eta = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{2675}{T-K}} \quad (\text{Abb. 1}) \quad K = 125,$$

$$\tau = 3 \cdot 10^{-16} e^{\frac{2557}{T-K}} \quad (\text{Abb. 7}) \quad K = 125$$

gegeben ist.

Bei Kenntnis der Viskosität und der Kompressibilität kann man die die Translationsphänomene beschreibende Relaxationszeit auf folgende Weise abschätzen¹³:

Wir betrachten einen Flüssigkeitswürfel und lassen parallel zur Seite b an der Fläche b eine Kraft K_0 während einer Zeit wirken, die klein gegenüber der Relaxationszeit ist. Die Substanz verhält sich dann wie ein elastischer Körper. Nach dem Hookeschen Gesetz gilt dann, daß die Kraft gleich ist der relativen Verrückung x/l multipliziert mit dem Schermodul S :

$$K_0 = S \cdot x/l. \quad (9)$$

In Wirklichkeit nimmt die Kraft aber nach der Formel

$$K(t) = K_0 e^{-t/\tau'} \quad (10)$$

mit der Zeit ab. Wenn wir aber x/l laufend vergrößern, indem wir die obere Fläche mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegen, so ergibt sich die zeitliche Änderung der Kraft gemäß den Gln. (9) und (10) zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} K(t) &= -\frac{K}{\tau'} + S \frac{d}{dt} \left(\frac{x}{l} \right) \\ &= -\frac{K}{\tau'} + S \cdot \frac{v}{l} \quad \text{mit } dx/dt = v. \end{aligned}$$

Beim Fließen zäher Flüssigkeiten stellt sich ein stationärer Zustand ein, dK/dt ist also gleich null zu nehmen. Die letzte Gleichung lautet dann also:

$$\frac{K}{\tau'} = S \cdot \frac{v}{l} \rightarrow K = S \cdot \tau' \cdot \frac{v}{l}.$$

Die Viskosität ist aber definiert durch die Gleichung

$$K = \eta \cdot \frac{v}{l}, \quad v/l = \text{Geschwindigkeitsgefälle.}$$

¹² R. H. Cole u. D. W. Davidson, J. Chem. Phys. 19, 1484 [1951].

¹³ A. Eucken, Lehrbuch d. phys. Chemie, Bd. II (2), Akad. Verlagsges., Leipzig 1949.

Durch Vergleich der beiden letzten Formeln folgt:

$$\eta = S \cdot \tau', \quad \tau' = \text{Relaxationszeit.} \quad (11)$$

Bei isotropen Substanzen ist der Scherungsmodul S mit der Kompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad \text{durch die Beziehung}^{13} \quad \beta = \frac{3}{5 \cdot S}$$

verknüpft.

Mit Hilfe von Ultraschallmessungen^{14,15} und Dichtemessungen^{16,17} erhielten wir für die Abhängigkeit der adiabatischen Kompressibilität von der Temperatur den in Abb. 14 wiedergegebenen Kurvenverlauf.

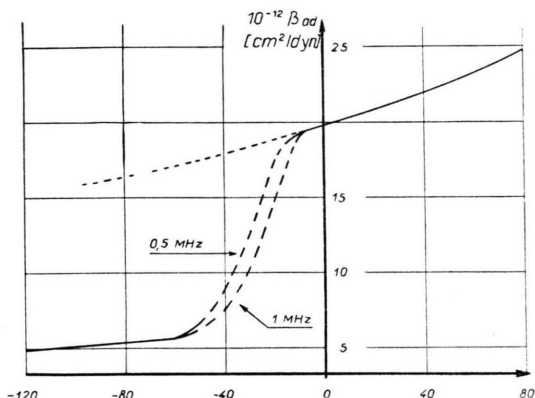


Abb. 14. Die adiabatische Kompressibilität von flüssigem und glasigem Glycerin als Funktion der Temperatur.

¹⁴ A. Schulz, Über eine Meßmethode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit von festen und flüssigen Substanzen in einem weiten Temperaturbereich, im Druck.

¹⁵ A. Schulz, Über die Beziehungen zwischen der Schalldispersion, der spez. Wärme, der Dichte und der

Man erhält entsprechend den Erfahrungen bei den dielektrischen Messungen die erste Näherung für die bei sehr kleinen Frequenzen gültige adiabatische Kompressibilität, wenn man den oberhalb des Dispersionsgebietes liegenden Kurvenverlauf über das Dispersionsgebiet hinweg nach tiefen Temperaturen hin extrapoliert. Setzt man diese Werte ($\beta_{\text{isotherm}} - \beta_{\text{adiabat.}} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$) in die Gleichung

$$\tau' = \frac{1}{S} \eta = \frac{5}{3} \beta \eta \quad (12)$$

ein, so erhält man den in Abb. 7 gestrichelt eingezeichneten Kurvenverlauf.

Zieht man andererseits analog zu den dielektrischen Messungen die Wendestelle der Dispersionskurven der adiabatischen Kompressibilität zur Ermittlung der Relaxationszeit τ' heran und rechnet nach

$$\tau'' = \frac{1}{\omega} = H(T) \quad (13)$$

die Relaxationszeit aus, so erhält man aus den bei $\nu = 0,5 \text{ MHz}$ und $\nu = 1 \text{ MHz}$ ausgeführten Ultraschallmessungen zwei Relaxationszeiten τ'' , die auf die nach der Beziehung (12) errechnete Kurve für die Relaxationszeit τ' zu liegen kommen und durch Vierecke angedeutet sind.

Herzlichen Dank sage ich dem Herrn Direktor des Physikalischen Institutes, Prof. Dr. R. Guillien, für sein freundliches Entgegenkommen und sein Interesse an dieser Arbeit.

Wärmeleitfähigkeit von unterkühltem und kristallinem Glycerin, J. Chim. Phys., im Druck.

¹⁶ A. Schulz, Über das dilatometrische und refraktometrische Verhalten von flüssigem, glasigen und kristallinem Glycerin, J. Chim. Phys. **51**, 324 [1954].

¹⁷ A. Schulz, Über die Kunststoffe als unterkühlte Flüssigkeiten, Kolloid-Z. **138**, 75 [1954].