

derstandsmoment der Meßscheibe unter sonst gleichen Bedingungen wie oben um ca. 10% erhöht. Diese Luftwiderstandserhöhung wird bei Abständen über ca. 3,5 cm unmerklich klein und nimmt bei geringeren Abständen im Bereich einiger bis einiger Zehntel Millimeter ungefähr mit dem Kehrwert des Abstandes zu. Genaue Angaben können wir hier nicht machen, weil der Scheibenabstand nicht exakt bestimmt werden konnte.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde zunächst ein großer Hochspannungs-Scheibengenerator¹ in Normalluft mit zwei eng aneinander gegenläufig und

gleich schnell rotierenden Scheiben gebaut. Eine genaue Diskussion der in Gl. (6b) steckenden Möglichkeiten² führte dann zum Bau eines Hochspannungsgenerators mit sehr kleinen Scheiben, der in Wasserstoff unter hohem Druck läuft², und bei dem nun die Gaswiderstandsverluste unter 2% der umgesetzten Leistung liegen, also keine Rolle mehr spielen.

Herrn Professor K o s s e l bin ich für sein Interesse und für wertvolle Diskussionen bei der Durchführung dieser Untersuchung, die auf seine Veranlassung als Teil einer Diplomarbeit durchgeführt wurde, zu großem Dank verpflichtet.

Ultraschallabsorption in Flüssigkeitsmischungen

Von KURT EPPLER

Aus dem 1. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **10 a**, 744—752 [1955]; eingegangen am 14. Mai 1955)

In Mischungen von Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan tritt — wie von Maier und Mez beobachtet — bei kleinen Phenolkonzentrationen (1–3 Mol-%) ein Schallabsorptionsmaximum geringer Größe auf. Die Bedingungen für das Auftreten dieses Maximums werden in 15 weiteren Mischungen untersucht. Mit zunehmender Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der OH-Gruppe der Alkohole verkleinert sich das Schallabsorptionsmaximum und verschiebt sich gleichzeitig zu höheren Alkoholkonzentrationen. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß diejenigen Übermoleküle der assoziierten Komponente das Schallabsorptionsmaximum erzeugen, die nur von Molekülen des Lösungsmittels umgeben sind und nicht von weiteren Alkoholmolekülen.

Die anomale Schallabsorption in Flüssigkeiten, die stets auf Relaxationsvorgänge zurückzuführen ist, zeigt in Flüssigkeitsmischungen je nach dem Assoziationsverhalten der beiden Komponenten typisch verschiedene Konzentrationsabhängigkeiten. In Mischungen zweier *nicht assoziierter* Flüssigkeiten ist die Schallabsorption stets kleiner als es der Mischungsregel entspricht^{1,2}, ebenso in Mischungen, bei denen die schwächer absorbierende Komponente *assoziert* ist^{3,4}. Eine Ausnahme davon bildet das System

Tetrachlorkohlenstoff — Phenol,
(nicht assoziiert) (assoziert)

bei dem — wie von Maier und Mez beobachtet⁵ — bei 3 Mol-% Phenol ein Schallabsorptionsmaximum geringer Größe auftritt.

Nach neueren Messungen dieser Verfasser ist ein Schallabsorptionsmaximum auch im System

Cyclohexan — Phenol
(nicht assoziiert) (assoziert)

vorhanden⁶. Die Bedingungen für das Auftreten dieses Maximums werden in 15 weiteren Mischungen untersucht (siehe Vorankündigung⁷) und eine Deutung der Erscheinungen gegeben.

I. Meßprinzip

Zur Messung der Schallabsorption (charakterisiert durch die Größe α/f^2 , α = Absorptionskoeffizient der Amplitude je cm, f = Schallfrequenz) dient eine optische Anlage nach der bekannten Methode von

¹ J. M. M. Pinkerton, Proc. Phys. Soc., Lond. **B 62**, 129, [1949].

² E. Bauer, Proc. Phys. Soc., Lond. **A 62**, 141 [1949].

³ D. Sette, J. Acoust. Soc. Amer. **23**, 359 [1951].

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

⁵ W. Maier u. A. Mez, Z. Naturforschg. **7a**, 300 [1952].

⁶ W. Maier u. A. Mez, Z. Naturforschg. **10a**, 167 [1955].

⁷ K. Eppler, Naturwiss. **41**, 370 [1954].



Debye und Sears⁸ mit einem Temperaturbereich von 15–50°C und einem Frequenzbereich von 7–20 MHz. Die Streuung der Meßwerte beträgt ungefähr $\pm 2\%$. Den optischen Strahlengang der Anlage zeigt Abb. 1.

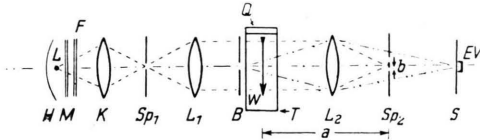


Abb. 1. Strahlengang. H = Hohlspiegel, L = Quecksilberdampfampe, M = Mattscheibe, F = Farbfilter, K = Kondensor, Sp₁ = Spalt 1, L₁ = Linse 1, B = Blende, W = Schallwelle, T = Troglinse, Q = Quarz, L₂ = Linse 2, Sp₂ = Spalt 2, S = Bildschirm, EV = Elektronenvervielfacher, b = Breite des Spaltöffnung von Sp₂, a = Abstand W–Sp₂.

Die Intensität des im Schallfeld abgelenkten Lichtes wird mit einem Elektronenvervielfacher gemessen, während der Trogl mit dem Schallfeld durch den Lichtstrahl hindurchgeschoben wird. Die abgelenkte Lichtintensität ist bei kleinen Schallenergien, d. h. solange neben den ersten Beugungsordnungen keine höheren auftreten, der Schallintensität proportional^{9,10}. Damit ist aus der Beziehung

$$I_{x1} = I_{x2} e^{-2\alpha(x_1 - x_2)} \quad (1)$$

(I_x = Intensität des abgelenkten Lichtes nach einer Laufstrecke des Schalles von x cm) die Größe α bestimmbar.

Die oben genannte Meßgenauigkeit wird durch die Einstellung eines Winkels zwischen Lichtbündel und Schallwellenfronten erreicht, bei dem die abgelenkte Lichtintensität *winkelunabhängig* ist.

Die Intensität des abgelenkten Lichtes ist nämlich im allgemeinen vom Winkel zwischen Lichtbündel und Schallwellenfront abhängig^{11,12}. Dies zeigen die Abb. 2a und 2b, welche die Winkelabhängigkeit der +1. und –1. Beugungsordnungen bei verschiedenen Schallfrequenzen in CCl₄ darstellen. Die nullte Ordnung wurde dabei jeweils ausgeblendet. Es ist zu beachten, daß die dargestellten Intensitäten experimentell durch eine Integration über einen kleinen Winkelbereich gewonnen werden, der durch die Breite b (ca. 3 mm) des Spaltess Sp₂ und durch den Abstand a (ca. 150 cm) der Schallwelle W–Linse L₂ charakterisiert ist.

Zur Messung von α werden stets die beiden ersten Beugungsordnungen benutzt. Um eine hohe Meßgenauigkeit zu erzielen, ist aus Konstanzgründen der Anlage eine Winklereinstellung zwischen Lichtbündel und Schallwellenfronten zu wählen, bei der die Intensität des abgelenkten Lichtes $I_1 + I_2$

winkelunempfindlich ist (Winkelbedingung). Die Winklereinstellung darf auf keinen Fall so sein, daß der Arbeitspunkt auf einer steilen Flanke der Justierkurve liegt; denn schwache Wärmeschlieren bewirken kleine Winkelablenkungen der Lichtstrahlen und ergeben damit schwankende Galvanometerausschläge und ungenaue Meßergebnisse. (Weitere Einzelheiten siehe Dissertation K. Eppeler, Stuttgart 1954.)

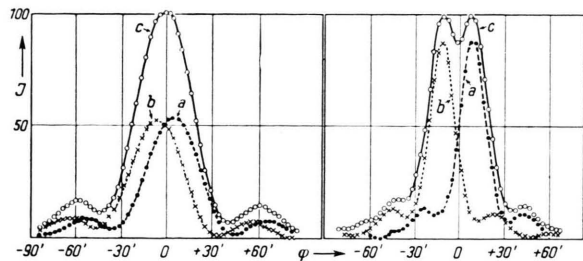


Abb. 2a u. 2b. Winkelabhängigkeit der Intensität des abgelenkten Lichtes in CCl₄.

$f = 5,48$ MHz, $f = 10,25$ MHz (Schallfrequenz),
 $T = 24^\circ \text{C}$, $T = 21^\circ \text{C}$,
 $\lambda = 0,168$ mm, $\lambda = 0,0911$ mm (Schallwellenlänge).

Kurve a: Intensität I_{+1} der +1. Beugungsordnung.

Kurve b: Intensität I_{-1} der –1. Beugungsordnung.

Kurve c: Gesamtintensität $I_{+1} + I_{-1}$.

φ = Einfallswinkel der Lichtstrahlen auf die Schallwellen.

Weitere Versuchsdaten:

Breite des Lichtbündels = 1,2 mm; Abstand Quarz–Lichtbündel = 4 mm, Quarzdurchmesser = 20 mm.

Die Schallgeschwindigkeit wurde mit einem Interferometer (Genauigkeit $\pm 0,1\%$) der Firma Steeg und Reuter gemessen.

II. Meßergebnisse

Die Flüssigkeiten wurden jeweils in der reinst erhältlichen Form von Merck, Darmstadt, bezogen und anschließend noch nach Vorschrift gereinigt. Am schwierigsten ist die Reinheit bei den stark hygroskopischen Alkoholen zu erreichen. Abb. 3 zeigt daher Kontrollmessungen auf Reinheit in *n*-Propylalkohol. Zwei verschiedene Destillationen, die zeitlich acht Wochen auseinanderlagen, ergaben denselben Temperaturverlauf der Schallgeschwindigkeit (Abb. 3, Kurve a). Diese Messungen stimmen mit älteren, sehr sorgfältigen überein^{13,14}. Ein Zusatz von Wasser zu *n*-Propylalkohol erhöht nun die Schallgeschwindigkeit (Abb. 3, Kurve b). Aus der Größe der Schallgeschwindigkeit ist damit zu erkennen, ob die Alkohole wasserfrei sind oder nicht.

Die Abb. 4–12 geben die Schallabsorption in Abhängigkeit der Konzentration, der Temperatur und der Frequenz (soweit untersucht) in 15 Mischungen an.

⁸ P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 410 [1932].

⁹ P. Biquard, Ann. Phys., Paris **6**, 195 [1936].

¹⁰ L. Bergmann, Der Ultraschall, 1949, S. 319, 184.

¹¹ O. Nomoto, J. Phys. Soc. Japan **9**, 276 [1954].

¹² Dissertation E. Wagner, Stuttgart 1954.

¹³ A. Eucken u. M. Eigen, Z. Elektrochem. **55**, 343 [1951].

¹⁴ J. R. Pellam u. J. K. Galt, Bull. Am. Phys. Soc **21**, 8 [1946].

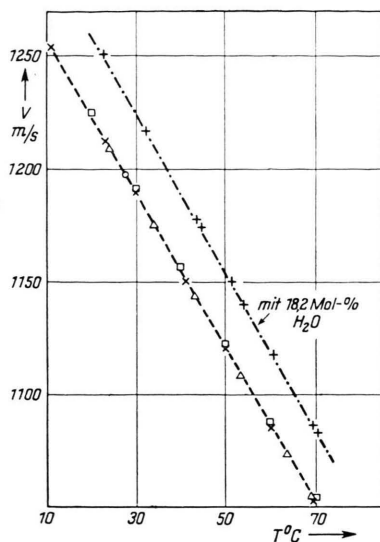


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in *n*-Propylalkohol ($f=2$ MHz). Kurve a: \times Destillation 1; \triangle Destillation 2, \circ nach Pellam und Galt¹⁴, \square nach Eucken und Eigen¹³; Kurve b: $+$ mit 18,2 Mol-% H_2O -Zusatz.

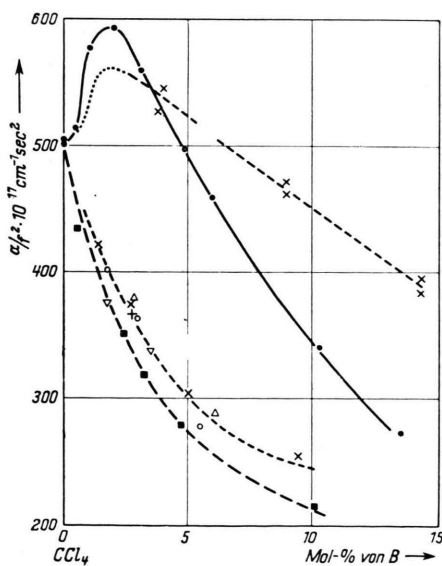


Abb. 5. Schallabsorption in Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit verschiedenen Partnern.

\bullet n - C_3H_7OH (7,2 MHz, $20^\circ C$); \times (obere Kurve) $(CH_3)_3COH$ (7,4 MHz, $21^\circ C$); \blacksquare $C_6H_5COCH_3$ (10,4 MHz, $23^\circ C$); \triangle o - $C_6H_4NO_2OH$ (11,6 MHz, $23^\circ C$); $+$ $C_6H_5NO_2$ (11,6 MHz, $21^\circ C$); \triangle C_6H_5CHO (11,6 MHz, $20^\circ C$); \times (untere Kurve) $C_6H_5OCH_3$ (11,6 MHz, $23^\circ C$); \circ $C_6H_5NH_2$ (11,6 MHz, $23^\circ C$).

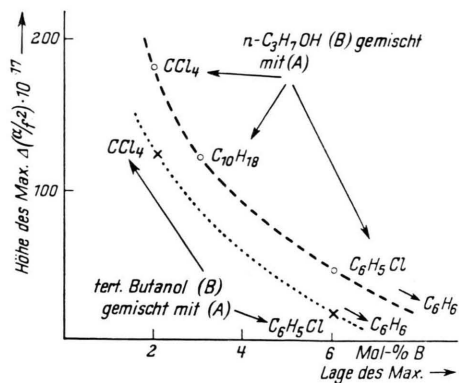


Abb. 4. Höhe und Lage der Schallabsorptionsmaxima in Mischungen von *n*-Propylalkohol und tert.-Butylalkohol mit verschiedenen Lösungsmitteln.

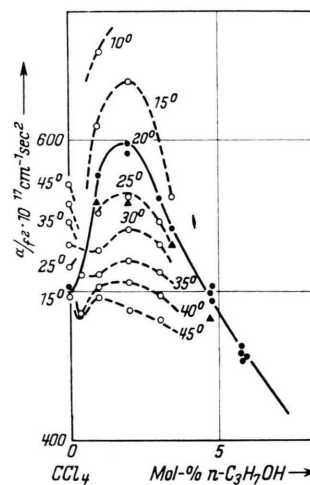


Abb. 6. Schallabsorption im System Tetrachlorkohlenstoff – *n*-Propylalkohol. \bullet 7,2 MHz; \blacktriangle 15,4 MHz; $20^\circ C$.

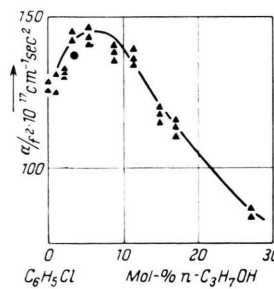


Abb. 8.

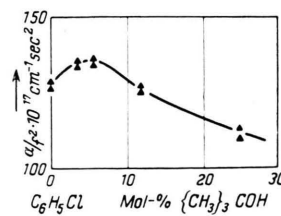


Abb. 9.

Abb. 8. Schallabsorption im System Chlorbenzol – *n*-Propylalkohol. 15,55 MHz; $23,0^\circ C \pm 1,5^\circ C$.

Abb. 9. Schallabsorption im System Chlorbenzol – tert. Butanol. 15,6 MHz; $22,5^\circ C \pm 0,5^\circ C$.

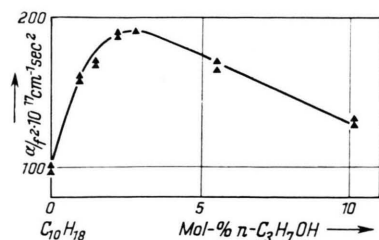


Abb. 7. Schallabsorption im System Dekalin – *n*-Propylalkohol.
▲ 14,7 MHz; 20° C.

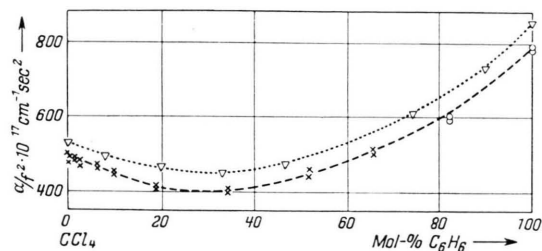


Abb. 10. Schallabsorption im System Tetrachlorkohlenstoff – Benzol.

× 7,65 MHz; 16,5° C ± 0,5° C;
○ 13,60 MHz; 16,5° C ± 0,5° C;
▽ nach D. Sette¹⁵; 8 MHz; 25° C.

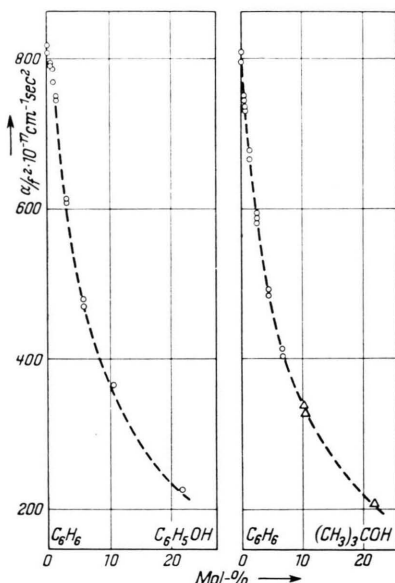


Abb. 11.

Abb. 12.

Abb. 11. Schallabsorption im System Benzol – Phenol.
● 13,6 MHz; 22° C ± 1° C.

Abb. 12. Schallabsorption im System Benzol – tert. Butanol.
○ 13,6 MHz; 21° C ± 2° C; △ 15,6 MHz; 21° C ± 2° C.

¹⁵ D. Sette, J. Chem. Phys. 18, 1592 [1950].

A) Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeit der Schallabsorption

1. Die Schallabsorption einer nicht assoziierten Flüssigkeit nimmt im allgemeinen ab mit zunehmender Konzentration eines wenig absorbierenden Zusatzes B.

2. Ein Schallabsorptionsmaximum ist in folgenden Mischungen bei kleinen Konzentrationen der Komponente B vorhanden:

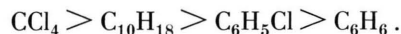
A	gemischt mit B	Maximum bei	Höhe des Maximums
CCl ₄	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH (<i>n</i> -Propylalk.)	2 Mol-% von B	180 · 10 ⁻¹⁷ (Abb. 5)
C ₁₀ H ₁₈ (Dekalin)	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	3 Mol-% von B	120 · 10 ⁻¹⁷ (Abb. 7)
CCl ₄	(CH ₃) ₃ COH (tert. Butylalk.)	< 4 Mol-% von B	> 120 · 10 ⁻¹⁷ (Abb. 5)
C ₆ H ₅ Cl	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	6 Mol-% von B	45 · 10 ⁻¹⁷ (Abb. 8)
C ₆ H ₅ Cl	(CH ₃) ₃ COH	6 Mol-% von B	15 · 10 ⁻¹⁷ (Abb. 9)

nicht dagegen in den Systemen:

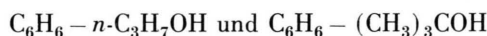
C ₆ H ₆	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	(Abb. 14)
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ OH (Phenol)	(Abb. 11)
C ₆ H ₆	(CH ₃) ₃ COH	(Abb. 12)
CCl ₄	C ₆ H ₆	(Abb. 10)
CCl ₄	C ₆ H ₅ OCH ₃ (Anisol)	(Abb. 5)
CCl ₄	C ₆ H ₅ · CO · CH ₃ (Acetophenon)	(Abb. 5)
CCl ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ (Anilin)	(Abb. 5)
CCl ₄	C ₆ H ₅ NO ₂ (Nitrobenzol)	(Abb. 5)
CCl ₄	C ₆ H ₅ CHO (Benzaldehyd)	(Abb. 5)
CCl ₄	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OH · NO ₂ (<i>o</i> -Nitrophenol)	(Abb. 5)

Als Höhe des Maximums $\Delta\alpha/f^2$ wird die Differenz der gemessenen Absorption mit der Absorption bezeichnet, die bei fehlendem Maximum vorhanden wäre. (Näheres s. IV, § 1, D.)

3. Die Höhe des Schallabsorptionsmaximums (s. Abb. 4) bei Mischungen von *n*-C₃H₇OH und (CH₃)₃COH mit verschiedenen Lösungsmitteln verkleinert sich in der Reihenfolge:



Gleichzeitig verschiebt sich in derselben Reihenfolge die Lage des Maximums zu höheren Alkoholkonzentrationen. Ein Schallabsorptionsmaximum in den Systemen



wäre oberhalb 6 Mol-% zu erwarten, wäre aber dann so klein, daß es nicht mehr nachweisbar wäre.

4. Die Höhen der Schallabsorptionsmaxima in Mischungen von (CH₃)₃COH mit CCl₄ und C₆H₅Cl sind kleiner als die der entsprechenden Mischungen von *n*-C₃H₇OH (s. Abb. 4).

B) Temperaturabhängigkeit der Schallabsorption (Abb. 6)

Im System $\text{CCl}_4 - n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ist der Temperaturkoeffizient der Schallabsorption negativ, und zwar bei 15°C stärker negativ als bei 45°C . Oberhalb 45°C ist das Maximum praktisch verschwunden.

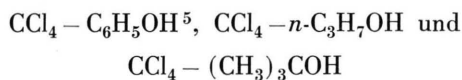
C) Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption

Eine Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption im Maximum des Systems $\text{CCl}_4 - n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ liegt an der Grenze der Meßgenauigkeit. Die Absorptionswerte sind bei 16 MHz stets kleiner als die bei 7 MHz (Abb. 6). Nimmt man die beobachtete Frequenzabhängigkeit als reell an, so läßt sich aus der Frequenzbreite des Relaxationsgebietes (s. IV, § 1, A) abschätzen, daß die Dispersionsfrequenz etwa 160 MHz betragen würde. Dem entspricht eine Relaxationszeit von 10^{-9} sec.

III. Vergleich der akustischen, dielektrischen und spektroskopischen Eigenschaften der untersuchten Mischungen

Im folgenden werden einige Parallelen (A–E) zwischen akustischen, dielektrischen und spektroskopischen Messungen aufgeführt.

A) Die Schallabsorptionsmaxima in den Systemen



liegen zwischen 2 und 3 Mol-% Alkohol. Bei etwa derselben Konzentration tritt im System $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ eine Anomalie der dielektrischen Relaxationszeit¹⁶, ein Minimum des elektrischen Dipolmomentes¹⁷ und ein Maximum der relativen Zahl der Zweiermoleküle auf¹⁸.

B) Das Schallabsorptionsmaximum im System $\text{CCl}_4 - n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ und das Dipolmomentminimum im System $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ¹⁷ verschwinden mit steigender Temperatur.

¹⁶ E. Fischer, Z. Naturforschg. **8a**, 168 [1953].

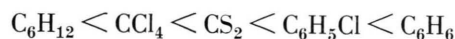
¹⁷ R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforschg. **4a**, 182 [1949].

¹⁸ H. Kempter u. R. Mecke, Z. Phys. Chem. **B 46**, 229 [1940].

C) In Mischungen von $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ mit



verkleinert sich das Schallabsorptionsmaximum in der angegebenen Reihenfolge und verschiebt sich zu höheren Alkoholkonzentrationen, während in der Reihe



die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der OH-Gruppe des Phenols zunimmt und damit die entasoziiierende Wirkung auf Alkohole¹⁹.

D) In Mischungen von C_6H_6 mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ tritt kein Schallabsorptionsmaximum auf und im System $\text{C}_6\text{H}_6 - n\text{-Butanol}$ kein Dipolmomentminimum²⁰.

E) Das System $\text{CCl}_4 - o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHNO}_2$ zeigt weder ein Schallabsorptionsmaximum noch Anomalien der dielektrischen Polarisierung, die auf zwischenmolekulare Assoziation von $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHNO}_2$ schließen lassen^{20, 21}.

Die vorliegenden Parallelen weisen darauf hin, daß die Schallabsorptionsmaxima ihren Ursprung in den Assoziationsverhältnissen der assoziierten Komponente B haben.

IV. Deutung der Befunde

§ 1. Mischungen ohne Schallabsorptionsmaximum

A) Einige Beziehungen aus der Theorie der Relaxationsvorgänge

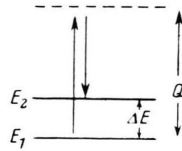
In Flüssigkeiten ist die gemessene Schallabsorption in den meisten Fällen wesentlich größer als die klassisch errechnete. Die Überschußabsorption läßt sich durch sogenannte Relaxationsvorgänge erklären. Bei diesen Relaxationsvorgängen wird durch eine äußere Einwirkung das betrachtete System von einem Energiezustand E_1 über eine Potentialschwelle der Höhe Q (Q = Aktivierungsenergie) in einen Energiezustand $E_2 = E_1 + \Delta E$ übergeführt (Abb. 13). Dabei erfolgt die zeitliche Einstellung exponentiell mit

¹⁹ W. Lüttke u. R. Mecke, Z. Elektrochem. **53**, 241 [1949].

²⁰ R. Mecke u. A. Reuter, Z. Naturforschg. **4a**, 368 [1949].

²¹ E. Fischer, Z. Naturforschg. **9a**, 360 [1954].

Abb. 13. Schema für die Energiedifferenz ΔE und Potentialschwelle Q zweier Gleichgewichtszustände.



einer endlichen Zeitkonstanten τ (Relaxationszeit), die durch Q bestimmt ist.

Für die Größe α/f^2 und den Schallabsorptionskoeffizienten der Amplitude je Wellenlänge $\mu = \alpha \lambda$ bestehen nun folgende Beziehungen²²:

$$\mu = \alpha \lambda = \pi \varepsilon \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

wobei der Relaxationsbetrag ε durch die Energiedifferenz ΔE bestimmt ist, $\omega = 2 \pi f$.

μ hat ein Maximum der Größe

$$\mu_{\max} = \frac{\pi}{2} \varepsilon \quad (3)$$

bei der Dispersionsfrequenz

$$f = f_m = 1/2 \pi \tau. \quad (4)$$

Ferner wird:

$$\alpha/f^2 = \frac{2 \pi^2}{v} \frac{\varepsilon \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5)$$

und für $f \ll f_m$

$$\alpha/f^2 = \frac{2 \pi^2}{v} \varepsilon \tau. \quad (6)$$

B) Akustisch ideale Mischungen

Als ideale Mischungen werden in der physikalischen Chemie solche bezeichnet, bei denen keine Mischungswärmen und keine Abweichungen vom additiven Verhalten der Volumina der Flüssigkeiten A und B auftreten. Die Werte der spezifischen Wärmen, der Dichten usw. gehorchen der Mischungsregel.

In Mischungen zweier nichtassoziierter Flüssigkeiten gehorcht nun die Schallabsorption nicht der Mischungsregel, sie ist stets kleiner als nach der Mischungsregel zu erwarten und zeigt keine Maxima. Der Verlauf der Absorption in Mischungen dieser Art läßt sich durch eine konzentrationsabhängige Relaxationszeit deuten (Pinkerton¹, Bauer²).

Als akustisch ideal sollen daher die Mischungen bezeichnet werden, die der Formel von Pinkerton genügen.

C) Absorptionsformel von Pinkerton

In nicht assoziierten reinen Flüssigkeiten ist die Ursache der Schallabsorption im allgemeinen die Relaxation des thermischen Gleichgewichts zwischen angeregten — d. h. meistens mit einem Schwingungsquant behafteten — und nicht angeregten Molekülen. Befindet sich ein Molekül in einem angeregten Zustand, so wird es nach einigen Zusammenstößen, d. h. im Mittel nach einer gewissen Relaxationszeit τ , in den nicht angeregten Zustand übergehen.

In Mischungen zweier nichtassoziierter Flüssigkeiten sind nun vier Relaxationszeiten zu unterscheiden: τ_{AA} , τ_{AB} , τ_{BA} , τ_{BB} , worunter zu verstehen sind die Relaxationszeiten für Zusammenstöße von angeregten A-Molekülen mit nicht angeregten A-Molekülen, von angeregten A-Molekülen mit nicht angeregten B-Molekülen usw. Hat für $f \ll f_m$ die Flüssigkeit A eine größere Absorption als B, so ist nach den in IV, § 1, A aufgeführten Gleichungen, falls ε in beiden Flüssigkeiten als gleich angenommen wird, $\tau_{AA} > \tau_{BB}$ und zwar

$$\tau_{AA}/\tau_{BB} = \alpha_A v_A/\alpha_B v_B, \quad (7)$$

wobei α_A , α_B = Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeiten A und B und v_A , v_B = Schallgeschwindigkeiten der Flüssigkeiten A und B.

Nun wird für das Abklingen der Anregung der höher absorbierenden Flüssigkeit A ein Zusammenstoß mit artfremden Molekülen wirkungsvoller angesehen, als ein Zusammenstoß mit arteigenen Molekülen, d. h. also $\tau_{AB} < \tau_{AA}$. Man setzt einfach

$$\tau_{AB} = \tau_{BA} = \tau_{BB}. \quad (8)$$

Mit diesen Annahmen ergibt sich nach einigen Umrechnungen für die konzentrationsabhängige Schallabsorption folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_y = \frac{(\alpha/f^2)_B}{(v_A/v_B)(1-y) + y} \cdot \left\{ \frac{1-y}{(\alpha_B v_B/\alpha_A v_A)(1-y) + y} + y \right\} \quad (9)$$

wobei y = Molkonzentration der Komponente B.

Das erste Glied des Klammerausdrucks von (9) erfaßt den Absorptionsbeitrag der Komponente A, das zweite den der Komponente B zur Gesamtabsorption der Mischung in Abhängigkeit der Konzentration. Die entsprechenden Absorptionskurven sollen k- und l-Kurven heißen.

D) Anwendung der Formel von Pinkerton auf das System Benzol (nicht assoziiert) — n-Propylalkohol (assoziert)

Die Formel von Pinkerton ist nur für Mischungen zweier nichtassoziierter Flüssigkeiten gültig. Wird die Formel auf Mischungen mit nicht assoziierten A-Komponenten und assoziierten B-Komponenten angewendet, so kann die k-Kurve ohne Bedenken wie vorher angesetzt werden. Für die l-Kurve wird dies nur dann erlaubt sein, wenn durch die Assoziationsverhältnisse von B im ganzen Konzentrationsgebiet kein neuer Relaxationsmechanismus auftritt und die l-Kurve eine Gerade ist, wie es in Abb. 14 und in Gl. (9) der Fall ist. Der Ansatz wird dann

²² H. O. Kneser, Erg. exakt. Naturwiss. **22**, 121 [1949].

um so mehr erlaubt sein, je kleiner der Absorptionskoeffizient von B im Verhältnis zu dem von A ist, d. h. je mehr der Kurvenverlauf der Gesamtabsorption durch die k-Kurve bestimmt wird.

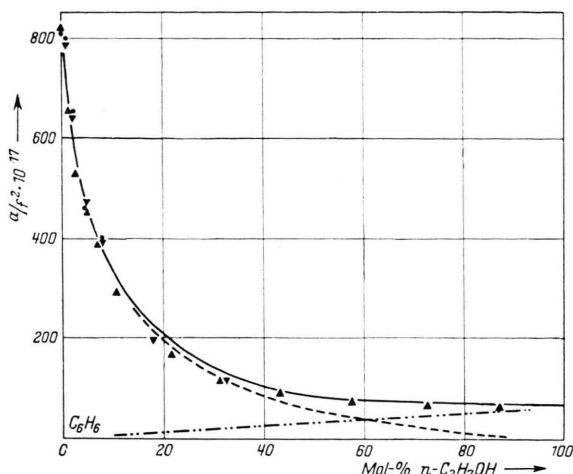


Abb. 14. Schallabsorption im System Benzol – *n*-Propylalkohol. ● 7,5 MHz, 24° C; ▼ 16,0 MHz, 24° C; ▲ 14,7 MHz, 21° C (1 Jahr später); — berechnet nach Pinkerton, ---- k; ····· l-Kurven.

Mit den empirischen Werten

$$v_A = 1326 \text{ m/sec}, \quad (\alpha/f^2)_A = 810 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2, \\ v_B = 1223 \text{ m/sec}, \quad (\alpha/f^2)_B = 70 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$$

erhält man für die Mischung $\text{C}_6\text{H}_6 - n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ den in Abb. 14 gezeigten Absorptionsverlauf, von dem die Meßpunkte nur geringe Abweichungen zeigen.

Allgemein gültig für eine Mischung von nicht assoziierten A-Komponenten und assoziierten B-Komponenten ist die Formel von Pinkerton jedoch nicht, wie das Gegenbeispiel

CCl_4 (nicht assoziiert) – $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (assoziiert)

zeigt. In dieser Mischung tritt nämlich bei 2 Mol-% Alkohol ein Schallabsorptionsmaximum auf (Abb. 5). Als Höhe des Absorptionsmaximums wird hier definiert die Differenz zwischen der gemessenen und der nach Pinkerton mit den obigen Voraussetzungen berechneten Absorption.

§ 2. Mischungen mit Schallabsorptionsmaximum

A) Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Schallabsorption

Die in Abb. 4 wiedergegebenen Resultate zeigen, daß eine zunehmende Wechselwirkung des Lösungs-

mittels mit der OH-Gruppe der Alkohole das Absorptionsmaximum verkleinert und gleichzeitig zu höheren Alkoholkonzentrationen (von 2 nach 6 Mol-%) verschiebt.

Diese Ergebnisse lassen sich am einfachsten durch die Annahme erklären, daß diejenigen Übermoleküle der assoziierten Komponente das Schallabsorptionsmaximum erzeugen, die nur von Molekülen des Lösungsmittels umgeben sind und nicht von Alkoholmolekülen. Die entassoziierende Wirkung eines Lösungsmittels auf Alkohole ist nämlich um so größer, je stärker die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der OH-Gruppe der Alkohole ist¹⁹. Infolgedessen treten in Mischungen mit starker Wechselwirkung erst bei höheren Alkoholkonzentrationen Übermoleküle auf, die dann zum Teil auch von Alkoholmolekülen umgeben sind. Übermoleküle, die nur von Molekülen des Lösungsmittels umgeben sind, können daher nur in Mischungen mit schwacher Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der OH-Gruppe der gelösten Alkohole bei kleinen Alkoholkonzentrationen auftreten.

Damit ist verständlich, daß

1. in Mischungen mit schwacher Wechselwirkung das Absorptionsmaximum stets bei kleinen Alkoholkonzentrationen liegt,
2. in Mischungen mit zunehmender Wechselwirkung das Maximum sich zu höheren Konzentrationen verschiebt und
3. in derselben Reihenfolge kleiner wird.

Die oben eingeführte Annahme bedeutet, daß der Relaxationsprozeß konzentrationsabhängig ist. Für $f \ll f_m$ ist

$$\alpha/f^2 \sim \varepsilon \tau. \quad (10)$$

Der Relaxationsbetrag ε dürfte proportional der Konzentration der Alkoholkomplexe sein, d. h. in erster Näherung der Alkoholkonzentration. Da der Beitrag der Übermoleküle zum Schallabsorptionsmaximum bei hohen Alkoholkonzentrationen nicht so groß ist wie bei kleinen Konzentrationen, muß die Relaxationszeit nach höheren Konzentrationen hin von höherer Ordnung kleiner werden als der Relaxationsbetrag größer wird.

B) Temperaturkoeffizient der Schallabsorption

In nicht assoziierten Flüssigkeiten ist der Temperaturkoeffizient von α/f^2 , soweit bekannt, positiv¹. Die Überschußabsorption wird in diesen Fällen der Relaxation der Schwingungsenergie zugeordnet. Wird die Temperatur erhöht, so wird die Konzentration

der angeregten Moleküle, d. h. der Relaxationsbetrag vergrößert und gleichzeitig die Relaxationszeit verkleinert. Der positive Temperaturkoeffizient läßt sich nun durch die Annahme erklären, daß der erste Einfluß überwiegt (Abb. 15).

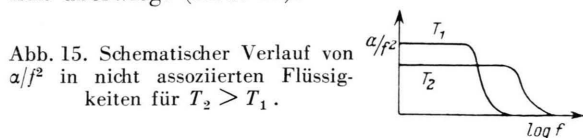


Abb. 15. Schematischer Verlauf von α/f^2 in nicht assoziierten Flüssigkeiten für $T_2 > T_1$.

In assoziierten Flüssigkeiten ist der Temperaturkoeffizient von α/f^2 für $f < f_m$, soweit bekannt, dagegen negativ¹. Die Schallabsorption wird in diesen Flüssigkeiten einer Strukturrelaxation zugeordnet. Wird die Temperatur erhöht, so wird der Assoziationsgrad und damit der Relaxationsbetrag verkleinert. Da aber mit zunehmender Temperatur die Relaxationszeit wiederum kleiner wird, ist der Temperaturkoeffizient von α/f^2 für $f < f_m$ negativ (Abb. 16).

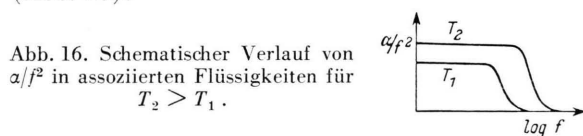


Abb. 16. Schematischer Verlauf von α/f^2 in assoziierten Flüssigkeiten für $T_2 > T_1$.

In Mischungen von assoziierten mit nicht assoziierten Flüssigkeiten muß demnach der Temperaturkoeffizient von α/f^2 bei einer bestimmten Konzentration sein Vorzeichen wechseln. Dies ist im System CCl_4 (nicht assoziiert) – $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (assoziiert) bei 0,5 Mol-% Alkohol der Fall (Abb. 5). Der Temperaturkoeffizient von α/f^2 ist bei der Konzentration des Schallabsorptionsmaximums von 2 Mol-% Alkohol negativ (Abb. 6).

Der negative Temperaturkoeffizient von α/f^2 läßt sich mit Hilfe der im vorigen Abschnitt entwickelten Arbeitshypothese deuten. Darnach wird das Schallabsorptionsmaximum von den Übermolekülen von $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ erzeugt, die praktisch nur von unpolaren Molekülen des Lösungsmittels umgeben sind. Mit steigender Temperatur wird nun die Größe und Zahl dieser Übermoleküle, d. h. der Relaxationsbetrag kleiner. Da mit steigender Temperatur die Relaxationszeit wiederum kleiner wird, sinkt damit die Schallabsorption.

C) Abschätzung des Relaxationsbetrages

Im System CCl_4 – $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ist die Höhe des Schallabsorptionsmaximums

$$\Delta\alpha/f^2 = 180 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2 \quad (11)$$

bei einer Frequenz von $f = 10 \text{ MHz}$ (Abb. 4). Verwendet man für die Abschätzung den in II, C errechneten Wert für die Relaxationszeit ($\tau \leq 10^{-9} \text{ sec}$), so ist nach Gl. (6), da $f \ll f_m$,

$$\varepsilon \geq 8,5 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

D) Welcher Relaxationsmechanismus kommt für die Deutung des Absorptionsmaximums in Frage?

Zunächst werden hier alle Relaxationsmechanismen aufgeführt, die für die Deutung des Absorptionsmaximums in Frage kommen könnten.

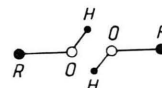
a) Gestörtes Assoziationsgleichgewicht

Das Assoziationsgleichgewicht ist temperatur- und druckabhängig. Wird der Druck erhöht, so wird die Molekülanordnung bevorzugt, welche das kleinere Volumen besitzt, wird die Temperatur gesteigert, so wird der Assoziationsgrad verkleinert. Für diesen Vorgang ist die Assoziationsenergie und die Energie $p \Delta V$ maßgebend (p = innerer Druck der Flüssigkeit, ΔV = Volumendifferenz zweier verschiedener Assoziationszustände). Die im vorigen Abschnitt geforderte Verkleinerung der Relaxationszeit mit steigender Alkoholkonzentration wird durch diesen Mechanismus qualitativ erfüllt. Bei hohen Alkoholkonzentrationen sind nämlich die Abstände zwischen den Alkoholkomplexen klein. Nach einer Störung des Assoziationsgleichgewichtes, z. B. Spaltung der Übermoleküle, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Wiedervereinigung groß und damit die Relaxationszeit klein. Bei kleinen Konzentrationen sind dagegen die Verhältnisse umgekehrt und die Relaxationszeit groß. Dieser Mechanismus wurde von Maier und Mezger zur Deutung der Befunde im System CCl_4 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ angegeben.

b) Umklappmechanismus

Die Alkoholemoleküle können in den gewinkelten Assoziationsketten um die OHO-Bindung als Achse von der *trans*- in die *cis*-Lage klappen und umgekehrt¹⁷. Zwischen der *trans*- und der *cis*-Lage besteht eine Energiedifferenz und eine Potentialschwelle. Für diesen Vorgang sind die endständigen Moleküle einer Assoziationskette und besonders die Zweiermoleküle bevorzugt. Die Zweiermoleküle können neben der gewöhnlichen Assoziationsform auch in einer speziellen auftreten (Abb. 17). In dieser Anordnung sind die Alkoholradikale an keinem Umklapp-Prozeß beteiligt, sondern nur die beiden OH-Gruppen, die zwei symmetrische Stellungen zueinander einnehmen können. Die Energiedifferenz ΔE ist hier die Bewegungsenergie der beiden OH-Gruppen. Weiter kann die gewöhnliche Assoziationsform in die spezielle umgewandelt werden und umgekehrt. Für diesen Vorgang ist die Energiedifferenz dieser beiden Assoziationsanordnungen maßgebend.

Abb. 17. Spezielle Assoziationsform von Zweiermolekülen der Alkohole.



Diese Umklappmechanismen sind an die Molekülanordnungen der Alkohole gebunden. Da mit diesen Anordnungen die Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Dipolmoments¹⁷ und die Momentkompensation der Zweiermoleküle erklärt werden, ist es wahrscheinlich, daß diese Umklappmechanismen an der Absorption des Schalles mit beteiligt sind. Es ist allerdings nicht ohne weiteres zu übersehen, in welchen Frequenzbereichen sich diese Absorption bemerkbar macht. Der Umklappmechanismus, bei dem die Alkoholradikale beteiligt sind, dürfte bei tieferen Frequenzen, die Mechanismen aber, bei denen nur die OH-Gruppen maßgebend sind, bei wesentlich höheren Frequenzen — im Verhältnis zu der hier benutzten Meßfrequenz von rund 10 MHz — auftreten.

c) Streckung der Assoziationsketten

Die gewinkelte Assoziationskette kann in die gestreckte Form übergeführt werden und umgekehrt. Für diesen Prozeß ist die Energiedifferenz der beiden Zustände maßgebend.

Dieser Prozeß wird nur bei längeren Assoziationsketten auftreten. Da in der Mischung $\text{CCl}_4\text{—C}_6\text{H}_5\text{OH}$ bei der Konzentration des Schallabsorptionsmaximums neben Einer- und Zweier-Molekülen keine höheren Komplexe vorhanden sind, scheidet dieser Mechanismus für die Deutung der Erscheinungen aus.

d) Rotation der OH-Gruppen

Bei monomeren Alkoholmolekülen ist die OH-Gruppe um die CO-Bindung als Achse beweglich. Für diesen Prozeß ist die Rotationsenergie der OH-Gruppen maßgebend.

In Mischungen von CCl_4 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,

²³ E. Fischer u. R. Fessler, Z. Naturforschg. **8a**, 178 [1953].

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ist kein Schallabsorptionsmaximum vorhanden, obwohl diese Flüssigkeiten drehbare Gruppen mit mehr oder weniger gehemmter Rotation besitzen^{20, 21, 23}. Die Rotation der OH-Gruppen dürfte damit als Absorptionsursache für die Schallabsorptionsmaxima ausschneiden. Dafür spricht auch die Tatsache, daß im System $\text{CCl}_4\text{—}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ die Schallabsorption bei 0,5 Mol-% Alkohol kleiner ist als im reinen CCl_4 und im Schallabsorptionsmaximum (Abb. 6, $T=35^\circ\text{C}$). Dieses System verhält sich also bis zu dieser Konzentration so, wie es bei fehlendem Absorptionsmaximum zu erwarten wäre. Erst bei Konzentrationen $> 0,5$ Mol-% tritt nach der Entstehung von Zweiermolekülen das Absorptionsmaximum auf.

Es ist zu beachten, daß die Zuordnung des Absorptionsmaximums zu einem definierten Relaxationsprozeß sehr schwierig ist, da zur experimentellen Bestimmung der beiden Größen „Aktivierungsenergie und Relaxationszeit“ die Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption in einem weiten Frequenzbereich notwendig ist. Dies ist vor allen Dingen erforderlich, um die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit über den ganzen Konzentrationsbereich zu verfolgen und eine Trennung eventuell mehrerer Relaxationsprozesse im Frequenzbereich zu erzielen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. O. Kneser, bin ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. A. Weller danke ich für zahlreiche Beiträge aus dem Gebiet der physikalischen Chemie.

Die Selbstwechselwirkung des Elektrons*

Von RUDOLF HAAG

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **10 a**, 752—761 [1955]; eingegangen am 23. Juni 1955)

Ein Teil der Schwierigkeiten der Quantentheorie der Wellenfelder beruht auf einem charakteristischen Unterschied zwischen Mechanik und Feldtheorie, den wir durch das Stichwort „Selbstwechselwirkung“ bezeichnen möchten. Das Problem besteht in der klassischen Physik wie in der Quantenphysik in analoger Weise. Es wird hier gezeigt, daß es für die Wechselwirkung von Elektron und elektromagnetischem Feld in der klassischen Physik weitgehend befriedigend gelöst ist durch die von Dirac 1938 angegebene Theorie, während die von Eliezer vorgeschlagenen Verallgemeinerungen nicht annehmbar sind. Bei der hier vertretenen Auffassung von Diracs Theorie wird das Paradoxon der Selbstbeschleunigung bereits durch die Voraussetzungen ausgeschlossen, so daß Diracs Finalbedingung nicht als eine künstliche Nebenbedingung erscheint, sondern als wesentlicher Bestandteil der Bewegungsgleichungen. Die Theorie hat damit „nicht lokalen“ Charakter, obgleich das Elektron in gewisser Hinsicht als punktförmig vorausgesetzt wird. Existenz und Eindeutigkeit der Lösung ist gewährleistet in einem weiten Bereich von Anfangsbedingungen; Schwierigkeiten bestehen bei sehr starken und rasch veränderlichen Feldern. Das Verhältnis von Diracs Theorie zur konventionellen Elektrodynamik wird diskutiert.

Diese Arbeit handelt von der klassisch physikalischen Beschreibung der Wechselwirkung eines Elektrons mit einem elektromagnetischen Feld. Dieses oft diskutierte Thema wird hier nochmals auf-

gegriffen im Hinblick auf die Schwierigkeiten der Quantentheorie der Wellenfelder.

* Teilweise vorgetragen auf der theoret. phys. Arbeitstagung in Oberwolfach, April 1955.