

# Hyperschalleigenschaften von Wasser-Äthanolmischungen

A. Asenbaum und M. Sedlacek

I. Physikalisches Institut der Universität Wien

(Z. Naturforsch. 30 a, 871–875 [1975] ; eingegangen am 16. Mai 1975)

## *Hypersound Properties of Water-Ethanol Mixtures*

In water-ethanol mixtures hypersound velocities and hypersound damping were measured at 10°, 20°, and 25 °C by Brillouin scattering. From the experimental data the relaxation frequency and the noerelaxing fraction of the bulk viscosity were calculated.

### 1. Einleitung

Erste mittels Brillouin-Streuung durchgeführte Bestimmungen der Hyperschallgeschwindigkeit in Wasser-Äthanolmischungen bei 20 °C zeigten<sup>1</sup>, daß die gemessenen Dispersionen durchwegs über den aus Ultraschalldaten (Relaxationsfrequenz und Volumviskosität) abgeschätzten Werten lagen, was darauf schließen ließ, daß die in der Literatur<sup>2, 3</sup> angegebenen Relaxationsfrequenzen möglicherweise zu niedrig sind. Diese Abschätzung war jedoch mit einer Unsicherheit verbunden, die daraus resultierte, daß die nichtrelaxierende Volumviskosität  $\eta_{v,\infty}$  nur mittels eines Modells aus den Werten für die reinen Flüssigkeiten interpoliert werden konnte, da die verwendete experimentelle Anordnung eine Bestimmung der Linienbreiten, in der  $\eta_{v,\infty}$  als direkt zugängliche Information enthalten ist, nicht zuließ. Um auch diesen Parameter des Brillouin-Spektrums messen zu können, wurde die Apparatur verbessert (Laser in single-mode Betrieb). Die damit erreichte Genauigkeit ließ es sinnvoll erscheinen, die Messungen auch bei anderen Temperaturen durchzuführen. Die Resultate dieser Experimente werden in der vorliegenden Arbeit zusammengefaßt.

### 2. Durchführung und Ergebnisse des Experiments

#### 2.1. Apparatives

Die Mischungen wurden aus absolutem Äthanol und Uvasol-Äthanol der Fa. Merck, deren Konzentration pyknometrisch mit  $99,9 \pm 0,2\%$  bzw.  $94,7 \pm 0,2\%$  bestimmt worden war, gravimetrisch hergestellt. Ein Teil der Mischungen wurde ebenfalls

pyknometrisch überprüft und Übereinstimmung zwischen direkter Einwaage und Pyknometrierung innerhalb von  $\pm 0,3\%$  vom Konzentrationswert gefunden.

Der experimentelle Aufbau, der bereits in vorangehenden Arbeiten<sup>1, 4</sup> ausführlicher beschrieben wurde, sei hier im folgenden nochmals kurz skizziert: Als Lichtquelle diente ein in single-mode betriebener Argon-Ionen-Laser ( $\lambda_0 = 514,54 \text{ nm}$ ). Die zu untersuchenden Flüssigkeiten befanden sich in Ganzglaszellen mit quadratischem Querschnitt, die mittels eines Thermostaten innerhalb eines Fehlers von  $\pm 0,1^\circ \text{C}$  auf der gewünschten Meßtemperatur gehalten wurden. Der Streuwinkel betrug  $90^\circ \pm 15'$ . Um systematische Fehler im Streuwinkel weitestgehend auszuschließen, wurde dieser innerhalb der Meßperiode mehrfach neu justiert. Ebenso wurde das zur Analyse des Streulichts verwendete druckgescannte Fabry-Perot-Interferometer zur Erzielung der für die Bestimmung der Geschwindigkeit bzw. der Linienbreite günstigsten Auflösung mit fünf verschiedenen freien Spektralbereichen betrieben.

Die Registrierung der Brillouin-Spektren erfolgte mit einem  $xy$ -Schreiber. Dem  $x$ -Kanal wurde die dem Druck im Interferometergehäuse proportionale Spannung eingespeist, dem  $y$ -Kanal das vom Photomultiplier mit nachgeschalteter Verstärkerelektronik kommende Intensitätssignal zugeführt.

Zur Auswertung der registrierten Spektren wurden diese mit einer Anzahl gerechneter Spektren bestimmter Linienabstände  $\nu_B$  und -breiten  $\Delta\nu_B$  verglichen. Dabei zeigten verschiedene, vom selben Meßpunkt aufgenommene Spektren eine gewisse Streuung in diesen beiden Parametern, ein Fehler, der auf die Frequenzdrift des Lasers während der Zeitdauer der Registrierung zurückzuführen ist. Zu dieser Auswertungsunsicherheit kommt noch der Fehler im Streuwinkel  $\Theta$ , in der Brechzahl  $n$  der Flüssigkeit, sowie die Ungenauigkeit in der absoluten Kalibrierung des freien Spektralbereiches des Fabry-Perot-Interferometers.

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Asenbaum, I. Physikalisches Institut der Universität Wien, Strudlhofgasse 4, A-1090 Wien.



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.

## 2.2. Geschwindigkeiten

Aus dem Frequenzabstand  $\nu_B$  wurde die Geschwindigkeit  $v_h$  mit Hilfe von Gl. (1) bestimmt.

$$\nu_B = 2 \cdot \frac{n}{\lambda_0} \left( \sin \frac{\Theta}{2} \right) \cdot v_h \quad (1)$$

$\nu_B$  = Abstand der Brillouin-Linie von der Rayleigh-Linie in Hz, entspricht der Schallfrequenz der das Licht streuenden „Schallwelle“;  $n$  = Brechzahl der Flüssigkeit;  $\lambda_0$  = Vakuumwellenlänge des Laserlichtes (514,54 nm);  $v_h$  = Hyperschallgeschwindigkeit bei der Frequenz  $\nu_B$ .

[Gleichung (1) gilt nur bei geringer Schalldämpfung, eine Bedingung, die für Wasser, Äthanol und deren Mischungen im Hyperschallbereich erfüllt ist.]

Durch die oben angeführten Fehler weisen die Schallgeschwindigkeiten  $v_h$  eine Ungenauigkeit von  $\pm 0,9\%$  auf (10–15 m/sec).

Tab. 1. Hyperschallgeschwindigkeit  $v_h$  in m/sec bei 10°, 20° und 25 °C für verschiedene Äthanolkonzentrationen (mfA), Fehler  $\pm 0,9\%$ .

Molfraktion Äthanol	10 °C	20 °C	25 °C
0	1452	1484	1490
0,014	—	—	1522
0,033	1510	1552	1527
0,037	—	—	1558
0,043	—	1563	—
0,05	—	1558	—
0,084	—	1618	1605
0,104	1646	1632	1624
0,106	—	1629	—
0,117	—	1641	—
0,135	—	1643	1627
0,136	1665	1635	1623
0,170	—	1628	1613
0,193	1659	1610	1607
0,202	—	1594	—
0,254	—	1543	—
0,289	—	1532	1509
0,300	—	1531	1509
0,305	1553	1494	1486
0,355	—	1476	1456
0,359	—	1470	1447
0,391	—	1406	—
0,415	1474	1409	1413
0,439	—	1382	—
0,494	1397	1359	1342
0,531	—	1365	1341
0,681	—	—	1260
0,876	1256	1212	1198
1,000	1207	1165	1150

Die Tab. 1 gibt die Hyperschallgeschwindigkeiten im Frequenzbereich zwischen 4,3 und 6,4 GHz bei 10, 20 und 25 °C an.

Vor ihrer weiteren Auswertung wurden die experimentellen Schallgeschwindigkeitsdaten mit Tschebyscheff-Polynomen ausgeglichen. Die Auswahl des Grades des Polynoms erfolgte dabei nach der Fehlerquadratsumme und der Glätte der Ausgleichskurve. Demselben Ausgleich wurden auch die der Literatur<sup>3, 5–7</sup> entnommenen Ultraschallgeschwindigkeiten  $v_u$  unterworfen. Aus der Differenz der Hyperschall- und Ultraschallgeschwindigkeit bei jeweils derselben Alkoholkonzentration ergibt sich die Geschwindigkeitsdispersion  $v_h - v_u$ . Sie ist in Abb. 1 für die drei

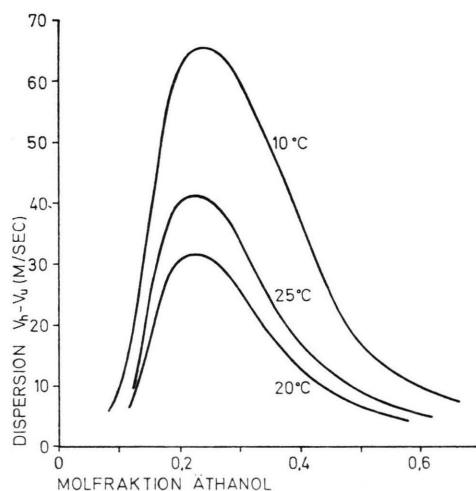


Abb. 1. Dispersion der Schallgeschwindigkeit ( $v_h - v_u$ ) von Wasser-Äthanolmischungen als Funktion der Äthanol-Konzentration für 10°, 20° und 25 °C. Berechnet durch Differenzbildung der Ausgleichskurven der Hyperschall- bzw. Ultraschallgeschwindigkeitswerte. Fehler:  $\pm 6$  m/sec.

Meßtemperaturen dargestellt. Ihr Fehler beträgt, als Folge des kleineren Fehlers der ausgeglichenen Geschwindigkeitswerte,  $\pm 6$  m/sec. Im Konzentrationsbereich 0,12–0,50 Molfraktion Äthanol (mfA) zeigt sich bei allen Temperaturen eine über den Fehler hinausgehende positive Geschwindigkeitsdispersion. Wie auf Grund der wesentlich höheren Ultraschalldämpfung zu erwarten, liegt die Dispersion bei 10 °C deutlich über der für 20 °C und 25 °C. Für diese beiden Temperaturen muß Größe und Verlauf der Dispersion innerhalb des Fehlers als gleich angesehen werden.

## 2.3. Linienbreiten

Der Fehler der experimentell bestimmten Linienbreiten ist mit  $\pm 10\%$  wesentlich größer als der der Geschwindigkeiten. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Frequenzdrift des Lasers die Form

der Brillouin-Linien stärker beeinflusst als deren Abstand. Weiters ist die Breite der Instrumentenfunktion selbst bei hoher Finesse stets von der Größe der Breite der Brillouin-Linie, ein Umstand, der das Signal-Rauschverhältnis bei der Registrierung günstig beeinflusst, die Auswertungsgenauigkeit jedoch erheblich verschlechtert.

Tabelle 2 zeigt die Halbwertsbreiten (Gesamtbreite der Linien in halber Höhe)  $\Delta\nu_B$  in MHz.

Tab. 2. Halbwertsbreiten der Brillouin-Linien ( $\Delta\nu_B$ ) in MHz bei 10, 20 und 25 °C für verschiedene Äthanolkonzentrationen (mFA), Fehler  $\pm 10\%$ .

Molfraktion Äthanol	10 °C	20 °C	25 °C
0	420	370	300
0,033	540	430	370
0,043	—	500	—
0,084	750	530	540
0,104	750	630	580
0,117	—	660	—
0,135	—	720	580
0,136	890	720	650
0,170	—	740	620
0,193	970	840	720
0,254	—	640	—
0,289	—	810	790
0,300	—	750	740
0,305	790	530	620
0,355	—	710	640
0,359	—	650	630
0,391	—	510	—
0,415	680	460	520
0,494	550	460	490
0,531	—	560	560
0,697	—	—	480
0,876	420	380	350
1,000	420	430	370

### 3. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Aus den gemessenen Geschwindigkeiten und Halbwertsbreiten können der nichtrelaxierende Anteil der Volumviskosität  $\eta_{v,\infty}$  und die Relaxationsfrequenz  $f_{R,h}$  des relaxierenden Anteils bestimmt werden. Dies geschieht, indem man bei der Lösung der Dispersionsgleichung<sup>8,9</sup> diese beiden Parameter so lange variiert, bis theoretisch ermittelte Geschwindigkeit und Linienbreite mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Die für diese Berechnung notwendigen Ultraschallparameter und statischen Flüssigkeitseigenschaften wurden Tabellenwerken und Veröffentlichungen<sup>5-7,10,11</sup> entnommen, wobei häufig Interpolation zwischen den angegebenen Daten notwendig war. Die gesamte Volumviskosität  $\eta_v$ , die

sich aus einem relaxierenden Anteil  $\eta_{v,r}$  und einem nichtrelaxierenden Anteil  $\eta_{v,\infty}$  zusammensetzt, ergibt sich aus den Ultraschalldämpfungsdaten Storeys<sup>3</sup> nach Gleichung (2).

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{\omega\tau \ll 1} = \frac{2\pi^2}{v_u^3 \varrho} \left(\frac{4}{3}\eta_s + \eta_v\right) \quad (2)$$

(der Anteil der Wärmeleitung an der Dämpfung kann in diesem Fall vernachlässigt werden).

Weiter gehen in die Rechnung die experimentellen Parameter Streuwinkel  $\Theta$  und Lichtwellenlänge  $\lambda_0$  ein.

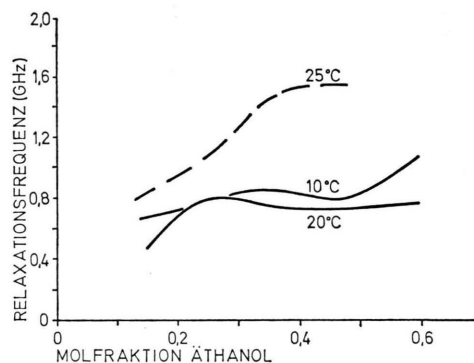


Abb. 2. Relaxationsfrequenzen  $f_{R,h}$  von Wasser-Äthanolmischungen als Funktion der Alkoholkonzentration für 10°, 20° und 25 °C. Die letztere Kurve ist gestrichelt eingezeichnet, da sich der Fehler der Dispersion bei gleichzeitig kleiner Volumviskosität besonders empfindlich in der Relaxationsfrequenz auswirkt. Der Fehler bei 10 °C und 20 °C beträgt  $\pm 100$  MHz, bei 25 °C maximal etwa  $\pm 400$  MHz.

Die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Relaxationsfrequenzen  $f_{R,h}$  sind in Abb. 2 dargestellt. Während sich die Kurven von 10° und 20° fast decken, liegt die 25°-Kurve wesentlich darüber. Dies ist dadurch bedingt, daß die gemessene Dispersion (Abb. 1) auf Grund der geringen Volumviskosität nur mit einer hohen Relaxationsfrequenz erklärt werden kann. Gleichzeitig wird die Lage der Relaxationsfrequenz bei kleinem  $\eta_v$  besonders empfindlich durch einen Fehler der Volumviskosität bzw. der Dispersion beeinflusst. Aus diesen Gründen ist die 25°-Kurve in Abb. 2 nur gestrichelt eingezeichnet.

Die aus Brillouin-Streuungsergebnissen abgeleiteten Relaxationsfrequenzen  $f_{R,h}$  lassen sich nun mit den aus Ultraschalldämpfungsdaten gewonnenen Relaxationsfrequenzen  $f_{R,u}$  über die folgende Beziehung<sup>12,13</sup> vergleichen:

$$f_{R,h}/f_{R,u} = v_\infty^2/v_u^2. \quad (3)$$

Unter der Annahme, daß die gemessenen  $v_h$  bereits die Grenzgesehwindigkeiten für unendlich hohe Schallfrequenz darstellen und  $\Delta v = v_h - v_u \ll v_u$  gilt:

$$f_{R,h}/f_{R,u} \approx v_h^2/v_u^2 \approx 1 + 2\Delta v/v_u. \quad (4)$$

Da die Dispersion in keinem Fall 4% überschreitet, liegt der Zahlenwert in Gl. (3) stets unter 1,1.

Selbst bei Berücksichtigung dieser Korrektur liegen die mit Brillouin-Streuung gemessenen Relaxationsfrequenzen über den von Sette<sup>2</sup> und Storey<sup>3</sup> genannten Werten für von 80 bzw. 150 MHz. Eine Erklärung für diesen Widerspruch liegt möglicherweise darin, daß nicht eine einzelne scharf definierte Relaxationsfrequenz vorhanden ist, sondern mehrere über einen weiten Frequenzbereich verteilte Relaxationsstufen vorliegen. Höher frequente Relaxationsstufen konnten durch die Ultraschallexperimente<sup>3</sup> keinesfalls erreicht werden, da die höchste Meßfrequenz (52 MHz) sogar wesentlich unter der postulierten Relaxationsfrequenz lag. Aus der Brillouin-Streuungsmessung können andererseits die Relaxationsstufen nur in ihrer Gesamtheit durch eine einzige Relaxationsfrequenz erfaßt werden.

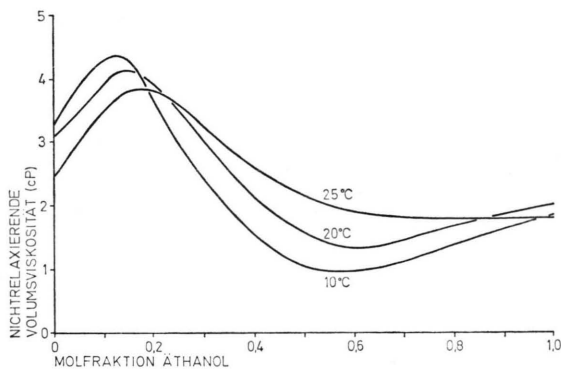


Abb. 3. Nichtrelaxierende Volumviskosität  $\eta_{v,\infty}$  für Wasser-Äthanolmischungen als Funktion der Äthanolkonzentration bei 10, 20 und 25 °C. Fehler:  $\pm 10\%$ .

In Abb. 3 ist die nichtrelaxierende, in Abb. 4 die relaxierende Volumviskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Alkoholkonzentration dargestellt. Während  $\eta_{v,r}$  starke Temperaturabhängigkeit zeigt, erweist sich  $\eta_{v,\infty}$  als nahezu temperaturunabhängig. Ferner ist auffallend, daß im gesamten Konzentra-

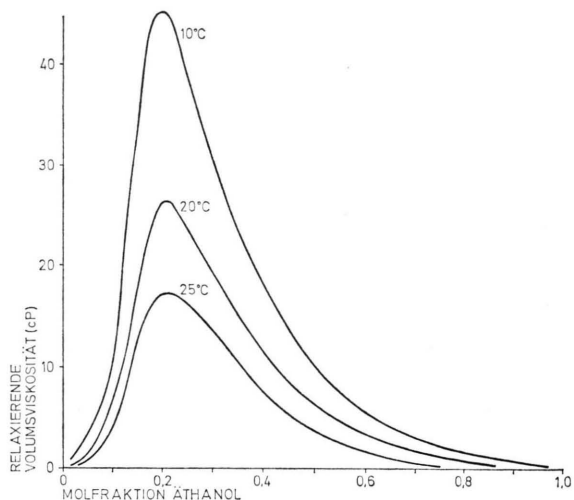


Abb. 4. Relaxierende Volumviskosität  $\eta_{v,r}$  für Wasser-Äthanolmischungen als Funktion der Alkoholkonzentration bei 10°, 20° und 25 °C.  $\eta_{v,r}$  ergibt sich aus der Differenz von gesamter Volumviskosität  $\eta_v$ , die unter Zugrundelegung der Ultraschalldämpfungsdaten Storey's<sup>3</sup> nach Gl. (2) berechnet wurde, und den in Abb. 3 aufgetragenen Werten für  $\eta_{v,\infty}$ .

tions- und Temperaturbereich die Größe von  $\eta_{v,\infty}$  etwa das Zwei- bis Dreifache der entsprechenden Scherviskosität beträgt, wie dies für eine assoziierte Flüssigkeit charakteristisch ist<sup>14</sup>. Es könnte daher angenommen werden, daß auch in der Mischung Wasser-Äthanol ähnliche intermolekulare Strukturen, wie sie für die reinen Flüssigkeiten Wasser bzw. Äthanol postuliert werden, vorliegen; diese Strukturen liefern jedoch erst bei höchsten Frequenzen den dominierenden Anteil der Schalldämpfung. Ferner läßt das Maximum der Volumviskosität, das bei allen Meßtemperaturen bei etwa 0,2 mfa liegt, auf eine intermolekulare Konfiguration schließen, die bevorzugt aus einem Äthanol- und vier Wassermolekülen bestehenden Assoziat aufgebaut wird.

Die Autoren danken dem Vorstand des I. Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Peter Weinzierl, für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Wesentliche finanzielle Hilfe erhielt das Projekt von seiten des „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“.

<sup>1</sup> A. Asenbaum u. M. Sedlacek, *Acustica* **30**, 109 [1974].

<sup>2</sup> D. Sette, Dispersion and Absorption of Sound Waves in Liquids and Mixtures of Liquids, in "Handbuch der Physik" (Hrsg. S. Flügge), Springer-Verlag, Berlin **XI/1**, 275 [1961].

<sup>3</sup> L. R. O. Storey, *Proc. Phys. Soc. B* **65**, 943 [1952].

<sup>4</sup> M. Sedlacek, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 1622 [1974].

<sup>5</sup> V. F. Nozdrev, *The Use of Ultrasonics in Molecular Physics*, Pergamon Press, Oxford 1965.

<sup>6</sup> R. Kuhnies, zitiert nach W. Schaaffs in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie II/5, Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 100.

<sup>7</sup> B. Jacobson, *Ark. Kemi* **2**, 177 [1950].

<sup>8</sup> W. H. Nichols and E. F. Carome, *J. Chem. Phys.* **49**, 1000 [1968].

- <sup>9</sup> R. D. Mountain, *Rev. Mod. Phys.* **38**, 205 [1966].
- <sup>10</sup> Handbook of Chemistry and Physics, Ed. C. D. Hodgman, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1961.
- <sup>11</sup> G. D. Parfitt and J. A. Wood, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2081 [1968].
- <sup>12</sup> K. F. Herzfeld and T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York 1959.
- <sup>13</sup> G. I. A. Stedgeman, W. S. Gornall, V. Volterra, and B. P. Stoicheff, *J. Acoust. Soc. Amer.* **49**, 979 [1971].
- <sup>14</sup> J. M. M. Pinkerton, *Proc. Phys. Soc. B* **62**, 129 [1949].