

# Relaxation der Volumviskosität in Wasser-t-Butanolmischungen im Gigahertz-Bereich

A. Asenbaum

I. Physikalisches Institut der Universität Wien

(Z. Naturforsch. **31 a**, 201–204 [1976]; eingegangen am 20. Dezember 1975)

*Relaxation of the Bulk — Viscosity in Water t-Butanol, Mixtures in the Gigahertz Region*

In water t-butanol mixtures hypersound velocities and hypersound damping were measured at 25 °C by Brillouin scattering. From a comparison of the results of this work with ultrasonic data the velocity dispersion, the nonrelaxing and the relaxing fraction of the bulk — viscosity, and the relaxation frequency were calculated.

## Einleitung

Schallgeschwindigkeit und Schalldämpfung in Wasser-Alkoholmischungen sind schon seit längerer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>1–12, 18</sup>. Diese erbrachten für die Mischung Wasser-t-Butanol folgende Ergebnisse<sup>3, 7, 9</sup>:

Die Größe der Schalldämpfung  $\alpha/f^2$  der Mischung bei 25 °C ist stets größer als  $\alpha/f^2$  der Ausgangssubstanzen und zeigt bei 0,12 Molfraktion t-Butanol (in der Folge mit mfB abgekürzt) etwa 100fache Überhöhung. Weiters ist  $\alpha/f^2$  für diese Konzentration stark frequenzabhängig.

Nach der Theorie<sup>13–15</sup> der Schallfortpflanzung in Flüssigkeiten entspricht nun jede frequenzabhängige Abnahme der Schalldämpfung einem Relaxationsvorgang, d. h. bestimmte inter- oder intramolekulare dissipative Prozesse können dem raschen Wechsel der Schallamplitude nicht mehr folgen. Dabei zeigt sich positive Geschwindigkeitsdispersion, die von der Relaxationsfrequenz und dem relaxierenden Anteil der Schalldämpfung abhängt.

Um die erwähnten Relaxationsphänomene der Schalldämpfung zu beschreiben, wurde in der Literatur die frequenzabhängige Volumviskosität<sup>16</sup>  $\eta_B(f)$  als zentrale Größe eingeführt. Sie ist mit  $\alpha/f^2$  über die folgende Beziehung verknüpft:

$$(\alpha/f^2)_{f \rightarrow 0} = \frac{2\pi^2}{\rho v_0^3} [\eta_B(f) + \frac{4}{3} \eta_S], \quad (1)$$

$\rho$  Dichte,  $v_0$  niederfrequente Grenze der Schallgeschwindigkeit,  $\eta_B(f)$  Volumviskosität,  $\eta_S$  Scherviskosität.

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

Der Beitrag der Wärmeleitfähigkeit zur Schalldämpfung wurde in Gl. (1) vernachlässigt.

Die Volumviskosität  $\eta_B(f)$  läßt sich nun folgendermaßen für  $n$  Relaxationsstufen zerlegen:

$$\eta_B(f) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_{B,ri}}{1 + (f/f_{ri})^2} + \eta_{B,Rest}, \quad (2)$$

wobei  $\eta_{B,ri}$  die relaxierenden Volumviskositäten und  $f_{ri}$  die dazugehörenden Relaxationsfrequenzen bedeuten.  $\eta_{B,Rest}$  stellt jenen Anteil der Volumviskosität dar, der auch bei der höchsten Meßfrequenz der jeweiligen Apparatur nicht relaxiert.

Blandamer et al.<sup>9</sup> konnten auf Grund ihrer Schalldämpfungsmessungen in Abhängigkeit von der Frequenz für das System H<sub>2</sub>O-t-Butanol zwei Relaxationsstufen und einen bei der höchsten Meßfrequenz von 230 MHz nicht relaxierenden Rest  $\eta_{B,Rest}$  ableiten. Die Frequenzabhängigkeit des von obigen Autoren ermittelten Restes der Volumviskosität  $\eta_{B,Rest}$  sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, da die bereits mittels Brillouin-Streuung gemessenen Geschwindigkeitsdispersionen<sup>7</sup> nach der Theorie der Brillouin-Streuung<sup>15, 17</sup> nicht in Einklang mit nur zwei Relaxationsstufen und diesem Rest  $\eta_{B,Rest}$  gebracht werden konnten.

## Experimentelles

Der experimentelle Aufbau entspricht dem Standard üblicher Brillouin-Streuungsapparaturen<sup>20–22</sup>. Ein Spectra Physics Laser, Modell 165, in single mode-Betrieb mit 200 mW Leistung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 514,5$  nm diente als Lichtquelle. Als Grundsubstanzen wurden dreifach quartzdestilliertes Wasser und t-Butanol der Firma Merck verwendet. Die zu untersuchenden Flüssigkeitsmischungen wur-



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.

den gravimetrisch hergestellt und über eine Filtriereinrichtung in die Streuzellen eingefüllt, um Staub weitestgehend fernzuhalten. Die Streuzellen waren quadratische Ganzglasküvetten mit  $1\text{ cm}^2$  Querschnitt und  $4\text{ cm}^3$  Inhalt. Diese befanden sich in einem Thermostatisierungsmantel, dessen Temperatur mit Hilfe eines Kryomaten auf  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  konstant gehalten wurde. Der Streuwinkel betrug  $90^\circ \pm 15'$ , er wurde mit Hilfe eines Pentagonprismas während der Meßserie mehrmals überprüft. Zur Analyse des Streulichts kamen zwei piezogescannte Fabry-Perot-Interferometer zur Anwendung, von denen das eine, mit auf  $\lambda/200$  ebenen Platten ausgestattet, bei einer mittleren Finesse von 40 einen freien Spektralbereich (FSR) von 10,55 GHz aufwies, während das andere (Platten  $\lambda/100$ ) einen FSR von 30,6 GHz bei einer mittleren Finesse von 35 besaß. Der FSR von 10,55 GHz führte zwar zu einer teilweisen Überlappung benachbarter Spektren, ließ aber die Bestimmung der Brillouin-Linienbreite und auch des Brillouin-Linienabstandes mit erhöhter Genauigkeit zu. Andererseits ermöglicht der große freie Spektralbereich von 30,6 GHz eine einwandfreie Trennung der angrenzenden Ordnungen, was bei Auftreten von Relaxationslinien (Mountainlinien) zur genauen Analyse des Spektrums notwendig ist.

Zum Betrieb der piezogescannten Interferometer wurde eine langsame Rampe (ca. 10 Minuten/Periode) eines Funktionsgenerators einem Verstärker zugeführt, dessen Ausgang mit dem jeweiligen Piezoelement verbunden war. Die elektrische Spannung an diesem Element ist damit ein Maß für die jeweilige Abstandsänderung der Interferometerplatten und wurde über einen Spannungsteiler dem X-Kanal eines XY-Schreibers eingespeist. Somit waren die Abszissenwerte für die Registrierung der Spektren gegeben. Die Messung der Streulichtintensität erfolgte mit einem Photomultiplier. Als übliche Photonenzählapparatur wurde ein Vorverstärker, ein Einkanal und ein Ratemeter verwendet, dessen Analogausgang mit dem Y-Kanal des XY-Schreibers verbunden war. Die Dunkelzählrate betrug etwa 100 Impulse/sec bei Raumtemperatur, im Bereich der Brillouin-Linienmaxima wurde eine Zählrate von ca. 1500 Impulsen beobachtet. Die Ermittlung der Brillouin-Linienabstände  $\nu_B$  und Brillouin-Linienbreiten  $\Delta\nu_B$  aus den registrierten Spektren erfolgte durch Vergleich mit einer Reihe theoretischer Spektren, die mit der jeweiligen Instrumentenfunktion mit Hilfe eines PDP-15-Computers gefaltet und auf einem von diesem gesteuerten XY-Schreiber aufgezeichnet wurden. Die Auswahl der Parameter  $\nu_B$  und  $\Delta\nu_B$  wurde durch die beste visuelle Übereinstimmung der experimentellen mit den dazugehöri-

gen theoretischen Spektren festgelegt. Der Gesamtfehler setzt sich aus dem Fehler bei der Anpassung der theoretischen an die experimentellen Spektren, der Frequenzdrift des Lasers während der Scandauer, der Unsicherheit im Streuwinkel und in der Brechzahl  $n$  der Flüssigkeiten, der Ungenauigkeit in der absoluten Kalibrierung der freien Spektralbereiche der verwendeten Fabry-Perot-Interferometer und der Nichtlinearität der Verstärkerelektronik und des XY-Schreibers zusammen und beträgt  $\pm 0,9\%$  für die Geschwindigkeiten und  $\pm 10\%$  für die Brillouin-Linienbreiten.

## Resultate und Diskussion

Tabelle 1 zeigt die gemessenen Hyperschallgeschwindigkeiten als Funktion der t-Butanol-Konzen-

mFB	$v$ in m/sec
0	1500
0,0035	1524
0,014	1568
0,020	1578
0,032	1608
0,046	1644
0,081	1623
0,084	1612
0,098	1595
0,156	1517
0,246	1406
0,311	1373
0,456	1280

Tab. 1.  
Hyperschallgeschwindigkeit  $v_h$   
in m/sec bei  $25^\circ\text{C}$   
für verschiedene t-Butanol-  
konzentrationen (mFB).  
Fehler  $\pm 0,9\%$ .

tration bei  $25^\circ\text{C}$  (Maximum bei 0,05 mFB). Sie stimmen innerhalb von 0,3% mit anderen Daten der Literatur<sup>7</sup> überein (6 GHz Meßpunkte). Da nur bis 0,4 mFB Ultraschallanschlußdaten vorhanden waren, schien eine Ausweitung der Messungen auf den vollen Konzentrationsbereich wenig sinnvoll.

Vor der weiteren Auswertung wurden die Hyperschallgeschwindigkeiten sowie die Ultraschallgeschwindigkeiten der Literatur mit Tschebyscheff-Polynomen ausgeglichen. Die Differenz  $v_h - v_u$  ist die Dispersion. Sie ist in Abb. 1 dargestellt. Die Dispersion ist in dem gemessenen Konzentrationsbereich überall positiv und erreicht bei etwa 0,13 mFB ihr Maximum mit 5%. Die Brillouin-Linienbreiten als Funktion der t-Butanolkonzentration zeigt Tabelle 2. Sie weisen ebenso ein Maximum auf, das aber bei 0,3 mFB liegt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, können aus den gemessenen Hyperschallgeschwindigkeits- und Dämpfungsdaten die bei Hyperschallfrequenzen (etwa 5 GHz) nicht relaxierende Volumsviskosität  $\eta_{B,\infty}$ , eine relaxierende Vo-

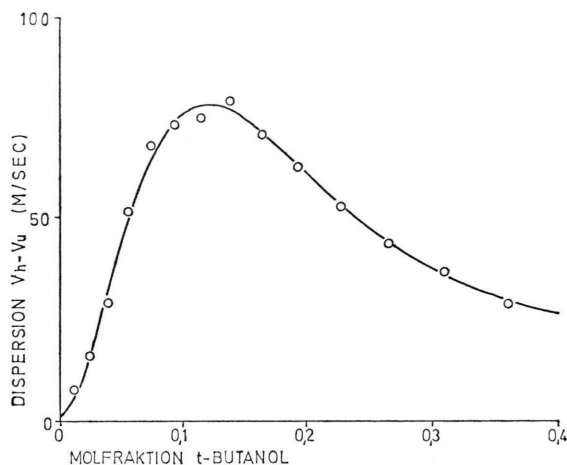


Abb. 1. Dispersion der Schallgeschwindigkeit  $v_h - v_u$  von Wasser-t-Butanolmischungen als Funktion der t-Butanolkonzentration bei 25 °C berechnet durch Differenzbildung der Ausgleichskurven der Hyperschall- bzw. Ultraschallgeschwindigkeitswerte. Fehler:  $\pm 10$  m/sec.

mFB	in MHz
0	350
0,0035	330
0,014	450
0,020	480
0,032	550
0,046	710
0,081	790
0,084	750
0,098	970
0,156	1120
0,246	1320
0,311	1390
0,456	1320

Tab. 2. Brillouin-Linienhalbwertsbreiten (Gesamtbreite der Linien in halber Höhe) für verschiedene t-Butanolkonzentrationen bei 25 °C in MHz.

lumsviskosität  $\eta_{B,r3}$  und die dazugehörige Relaxationsfrequenz  $f_{r3}$  abgeleitet werden. Somit läßt sich der bei Ultraschallfrequenzen erhaltene Rest der Volumviskosität  $\eta_{B,Rest}$  aufspalten:

$$\eta_{B,Rest} = \eta_{B,\infty} + \frac{\eta_{B,r3}}{1 + (f/f_{r3})^2} \quad (3)$$

Die exakte Bestimmung von  $\eta_{B,\infty}$  und damit auch von  $\eta_{B,r3}$  und  $f_{r3}$  geschieht mit Hilfe der Dispersionsgleichung<sup>15,17</sup>, die die theoretische Bestimmung der Brillouin-Linienabstände und -breiten zuläßt. Sie kann für allgemeine Koeffizienten nicht mehr analytisch gelöst werden, da sie für drei Relaxationsfrequenzen vom Grad 6 ist. Da zwei dieser Relaxationsfrequenzen aus einem Ultraschallexperiment abgeleitet wurden, müssen diese, um mit der aus Brillouin-Streuungsdaten erhaltenen Relaxationsfrequenz verglichen werden zu können, vor dem Ein-

setzen in die Dispersionsgleichung über die Beziehung<sup>14,19</sup>

$$f_{r,u}/f_{r,h} = v_u^2/v_h^2 \quad (4)$$

umgerechnet werden ( $f_{r,u}$  Ultraschallrelaxationsfrequenz,  $f_{r,h}$  Hyperschallrelaxationsfrequenz). Da die Dispersion im vermessenen Konzentrationsbereich 5% nicht überschreitet, liegt der Zahlenwert in Gl. (4) stets über 0,9. Die Lösung der Dispersionsgleichung wurde numerisch mit einem PDP-15-Computer durchgeführt. Die dazu notwendigen Ultraschallparameter und statischen Flüssigkeitseigenschaften wurden Tabellenwerken und Veröffentlichungen entnommen, wobei häufig Interpolationen zwischen den angegebenen Daten vorgenommen werden mußten.

Die experimentellen Daten der Brillouin-Linien wurden mit den aus der Dispersionsgleichung gewonnenen theoretischen Werten verglichen, um daraus die auch bei Hyperschallfrequenzen nichtrelaxierende Volumviskosität  $\eta_{B,\infty}$  sowie  $\eta_{B,r3}$  und deren Relaxationsfrequenz  $f_{r3}$  abzuleiten. Die Relaxationsfrequenzen  $f_{r3}$  sind in Abb. 2 als Funktion der t-Butanolkonzentration aufgetragen.

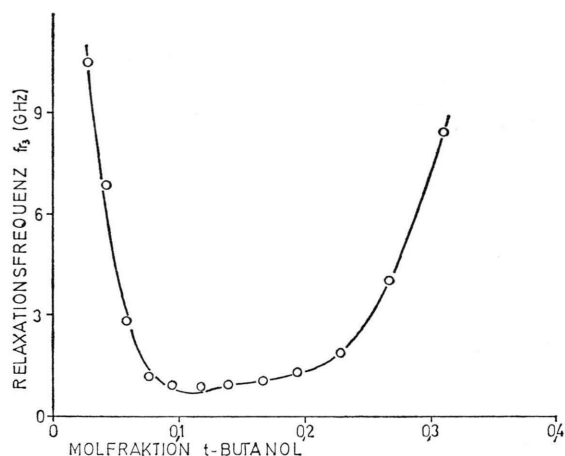


Abb. 2. Relaxationsfrequenzen  $f_{r3}$  von Wasser-t-Butanolmischungen als Funktion der t-Butanolkonzentration bei 25 °C. Fehler:  $\pm 25\%$ .

tanolkonzentration aufgetragen. Zwischen 0,07 mFB und 0,23 mFB ist  $f_{r3}$  etwa konstant und beträgt etwa 950 MHz. Dies stimmt größenordnungsmäßig mit den Relaxationsfrequenzen der Mischung H<sub>2</sub>O-Äthanol<sup>12</sup>, die etwa 400 MHz bei 25 °C betragen, überein. Gegen niedrige bzw. hohe t-Butanolkonzentrationen steigt die Relaxationsfrequenz  $f_{r3}$  von  $\eta_{B,r3}$  stark an. Nimmt man für die  $f_r$  der Volumviskositäten der Reinstoffe Wasser bzw. t-Butanol

etwa  $10^{11}$  Hz an, so könnten diese Punkte durch eine Extrapolation von  $f_{r3}$  erreicht werden.

Abbildung 3 zeigt die drei relaxierenden Volumviskositäten  $\eta_{B,r1}$ ,  $\eta_{B,r2}$  und  $\eta_{B,r3}$ . Die ersten beiden wurden von Blandamer et al.<sup>9</sup> mit Ultra-

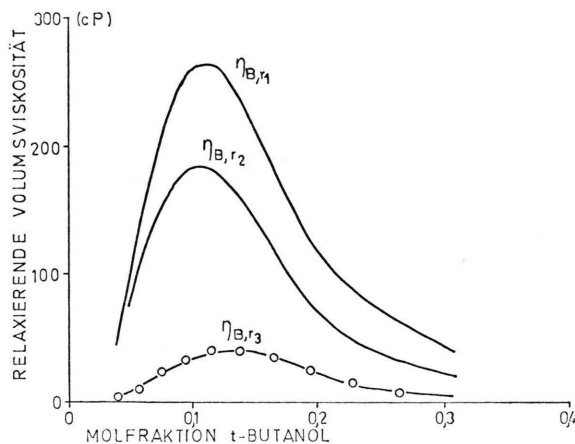


Abb. 3. Relaxierende Volumviskositäten  $\eta_{B,r1}$ ,  $\eta_{B,r2}$ ,  $\eta_{B,r3}$  für Wasser-t-Butanolmischungen als Funktion der t-Butanolkonzentration bei 25 °C. Die beiden voll ausgezogenen Kurven wurden unter Zuhilfenahme von Ultraschalldämpfungsdaten Blandamers berechnet. Fehler:  $\pm 10\%$ .

schallmethoden bestimmt. Sämtliche Volumviskositäten haben ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 0,1 mfb, wobei jedoch  $\eta_{B,r1}$  und  $\eta_{B,r2}$  wesentlich größer als  $\eta_{B,r3}$  sind. Ein ähnliches Verhalten der relaxierenden Volumviskosität weist auch die Mischung  $H_2O$ -Äthanol<sup>11, 12</sup> auf, was auf ähnliche Dämpfungsmechanismen in beiden Mischungen schließen läßt.

Die nichtrelaxierende Volumviskosität  $\eta_{B,\infty}$  ist in Abb. 4 als Funktion der t-Butanolkonzentration dargestellt.  $\eta_{B,\infty}$  weist ein Maximum bei 0,17 mfb auf, das jedoch schwächer ausgeprägt ist, als das vergleichbare der nichtrelaxierenden Volumvisko-

sität der Mischung  $H_2O$ -Äthanol<sup>12</sup>. Dadurch kann kein bestimmtes Verhältnis der Moleküle  $H_2O$  bzw. t-Butanol für den Aufbau eines Assoziats angenommen werden, wie dies bei der Mischung Wasser-Äthanol auf Grund des schärfer definierten Maxi-

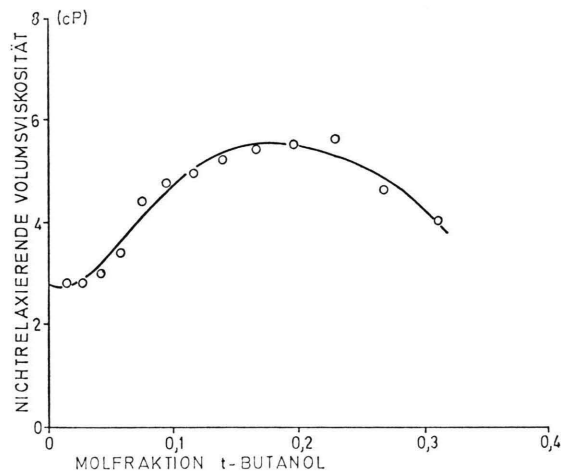


Abb. 4. Nichtrelaxierende Volumviskosität von Wasser-t-Butanolmischungen als Funktion der t-Butanolkonzentration bei 25 °C. Fehler:  $\pm 10\%$ .

mums von  $\eta_{B,\infty}$  gemacht werden kann. Dafür läßt der signifikante Verlauf der Relaxationsfrequenz im Bereich zwischen 0,07 mfb und 0,23 mfb ein solches  $H_2O$ -t-Butanol-Assoziat vermuten.

Herrn Prof. Dr. P. Weinzierl, dem Vorstand des I. Physikalischen Instituts der Universität Wien, danke ich für sein andauerndes Interesse während der Durchführung der Arbeit, Herrn Doz. Dr. M. Sedlacek für zahlreiche den Fortschritt der Arbeit fördernde Diskussionen.

Dem „Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung“ danke ich für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts (Nr. 1893).

<sup>1</sup> R. Parshad, Ind. J. Phys. **15**, 323 [1941].

<sup>2</sup> A. Giacomini, J. Acoust. Soc. Amer. **19**, 701 [1947].

<sup>3</sup> Charles J. Burton, J. Acoust. Soc. Amer. **20**, 186 (March) [1948].

<sup>4</sup> B. Jacobson, Ark. Kemi **2**, 177 [1950].

<sup>5</sup> L. R. O. Storey, Proc. Phys. Soc. **65 B**, 943 [1952].

<sup>6</sup> R. Kuhnies u. W. Schaaffs, Acustica **12**, 254 [1962].

<sup>7</sup> J. Stone u. R. E. Pontinen, J. Chem. Phys. **47**, 2407 [1967].

<sup>8</sup> K. Negishi et al., Japan J. Appl. Phys. **6**, 1016 [1967].

<sup>9</sup> M. J. Blandamer et al., Trans. Faraday Soc. **64**, 2691 [1968].

<sup>10</sup> M. V. Viks and L. V. Shrumova, Optics Commun. **5**, 277 [1972].

<sup>11</sup> A. Asenbaum u. M. Sedlacek, Acustica **30**, 109 [1974].

<sup>12</sup> A. Asenbaum u. M. Sedlacek, Z. Naturforsch. **30 a**, 871 [1975].

<sup>13</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>14</sup> K. F. Herzfeld u. T. A. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press, New York 1959.

<sup>15</sup> W. H. Nichols u. E. F. Carome, J. Chem. Phys. **49**, 1000 [1968].

<sup>16</sup> L. Tisza, Phys. Rev. **61**, 531 [1942].

<sup>17</sup> R. D. Mountain, Rev. Mod. Phys. **38**, 205 [1966].

<sup>18</sup> V. F. Nozdrev, The Use of Ultrasonics in Molecular Physics, Pergamon Press, Oxford 1965.

<sup>19</sup> G. A. Stedgeman et al., J. Acoust. Soc. Amer. **49**, 979 [1971].

<sup>20</sup> G. Benedek u. T. Greytak, Proc. IEEE **53**, 1623 [1965].

<sup>21</sup> P. A. Fleury u. R. Y. Chiao, J. Acoust. Soc. Amer. **39**, 751 [1966].

<sup>22</sup> M. Sedlacek, Z. Naturforsch. **29 a**, 1622 [1974].