

strom nach Passieren der Kühlschlange an den inneren Fenstern vorbei nach außen geleitet wird und dadurch, daß die äußeren Fenster mit trockenem Stickstoff beblasen werden. Die Temperatur in der Küvette wurde mit einem Thermoelement (6) bestimmt.

Die Einstellung der Temperatur erfolgt durch Regulierung des Stickstoffstromes. Die Temperatur wird dabei so langsam geändert, daß sich stets ein genügendes Temperaturgleichgewicht in der Küvette einstellt. Die Temperatur kann während einer Meßreihe relativ auf  $\pm 0,2$  grad genau bestimmt werden; die durch systematische Abweichungen möglichen größeren Ungenauigkeiten sind bei unserer Aufgabenstellung, nämlich der Bestimmung der Periodenlänge, nicht wesentlich. In Abb. 2 ist als Beispiel eine Meßreihe für  $\text{CS}_2$  dargestellt.

Bei niedrigeren Temperaturen wird die Messung insofern einfacher, als die Temperaturperiode größer wird.

### 3. Ergebnisse der Messungen

Es wurde Toluol [7] und eine Mischung aus 44 % Toluol, 49 % Äther und 7 % Alkohol [8] im Bereich bis  $-125^\circ\text{C}$  untersucht.

Der Festpunkt von Toluol liegt bei  $-95^\circ\text{C}$ , aber durch langsames Abkühlen kann in Form einer Unterkühlung erreicht werden, daß die Flüssigkeit sehr zäh wird (Toluol etwa 300 cP bei  $-125^\circ\text{C}$  [8]) und dann glasartig erstarrt. Um Trübungen beim Abkühlen infolge von Wasserspuren zu vermeiden, wurde dem Toluol maximal 10 % Alkohol zugegeben. Diese Beimischung ändert die experimentellen Ergebnisse nicht merklich, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß für die oben angegebene Mischung mit Äther und Alkohol (zwei Flüssigkeiten, die unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen selbst keine SRS zeigen) gleiche experimentelle Ergebnisse bezüglich der Temperaturperiode erzielt werden (vgl. Abb. 3).

Empirisch wurde versucht, eine analytische Beziehung zwischen der Temperaturperiode  $P_T$  und anderen Größen (z. B. Zähigkeit, Temperatur) herzustellen. Am

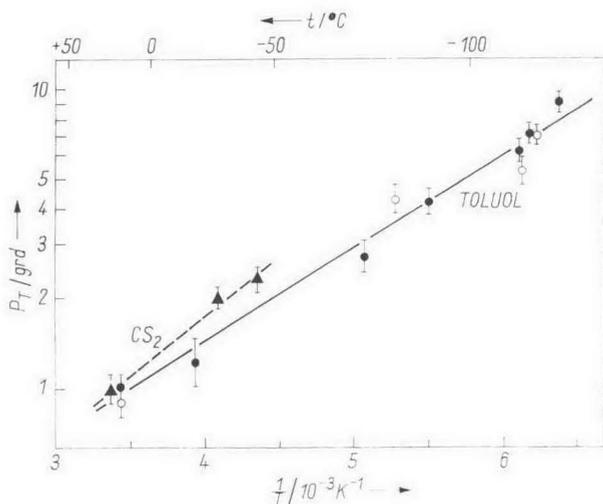


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Temperaturperiode  $P_T$  für Toluol (●), eine Mischung aus Toluol, Äther und Alkohol (○) und Schwefelkohlenstoff (▲)

besten werden die Ergebnisse wiedergegeben durch einen Zusammenhang

$$P_T = \tilde{P}_T \cdot \exp \{ \Theta/T \}. \quad (1)$$

In Abb. 3 ist für die erwähnten Flüssigkeiten  $\log P_T$  über  $1/T$  aufgetragen; man sieht, daß in Übereinstimmung mit Gl. (1) die Meßpunkte bei Berücksichtigung der Meßfehler auf einer Geraden liegen.

In Abb. 3 sind ebenfalls die Meßergebnisse für  $\text{CS}_2$  (mit einer Beimischung von 8% Alkohol und 6% Äther) eingetragen.

In Tabelle 1 wird die Temperaturabhängigkeit der Temperaturperiode mit der Temperaturabhängigkeit anderer physikalischer Größen verglichen.

Tabelle 1  
Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Periode  $P_T$  [Spalte (1)] mit derjenigen anderer Prozesse [Spalte (2) bis (4)]

	(1) $\Theta/\text{grd}$	(2) $\Theta_z/\text{grd}$	(3) $\Theta_R/\text{grd}$	(4) $\Theta_v/\text{grd}$
Toluol	$710 \pm 100$	$1100 \pm 60$	$810 \pm 40$	670 (464 $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CS}_2$	$900 \pm 150$	$500 \pm 30$	$650 \pm 30$	950 (656 $\text{cm}^{-1}$ )

In der Spalte (1) sind die für  $\Theta$  nach Gl. (1) gemessenen Werte eingetragen. In Spalte (2) steht die Größe  $\Theta_z$ , die den Temperaturverlauf der Zähigkeit entsprechend

$$\eta = \tilde{\eta} \exp \{ \Theta_z/T \} \quad (2)$$

festlegt (nach [9]). In Spalte (3) ist der Wert  $\Theta_R$  angegeben, der maßgeblich ist für die Temperaturabhängigkeit der mit der Rayleighflügelstreuung auftretenden Relaxationszeit  $\tau$  [10].

$$\tau = \tilde{\tau} \cdot \exp \{ \Theta_R/T \}. \quad (3)$$

Schließlich ist in der Spalte (4) die Temperatur

$$\Theta_v = \frac{hc}{k} \cdot \tilde{\nu}$$

angegeben. Hier ist  $\tilde{\nu}$  diejenige Kernschwingungs-Wellenzahl, die ein  $\Theta_v$  ergibt, das dem gemessenen  $\Theta$  am nächsten liegt.

Ein Vergleich der vier Spalten der Tabelle 1 ergibt, daß die Temperaturabhängigkeit größenordnungsmäßig durch alle drei betrachteten Prozesse beschrieben werden kann. Auf Grund der bisher vorliegenden Messungen kann allerdings keiner der drei Prozesse mit Sicherheit für die Klärung der Temperaturabhängigkeit der Temperaturperiode verantwortlich gemacht werden.

#### 4. Die Druckkuvette

Für die druckabhängigen Messungen wurde eine bereits vorhandene Gashochdruckkuvette [11] herangezogen. In diese Kuvette wurde die 16 cm lange Streukuvette aus Glas gebracht. Dabei ist hoher Wert auf guten thermischen Kontakt mit dem Mantel der Druckkuvette zu legen. Die Temperatur dieses Mantels kann durch umfließendes Wasser auf  $\pm 0,05$  grad konstant gehalten werden. Bei den Messungen muß die Temperatur der Streuflüssigkeit auf  $\pm 0,05$  grad konstant bleiben, weil Temperaturänderungen um Bruchteile eines Grades entsprechend