

11. Lösungsmittelbedingte Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments polarer Molekeln in apolaren Medien

von H. Christen, H.-F. Eicke¹⁾ und M. Jungen

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel

(3. VII. 72)

Summary. Solute-solvent interactions of polar molecules generally result in an apparent temperature dependence of dipole moments. Variations of the dielectric constants with temperature of solutions of mono- and 1,2-dichlorobenzene in different apolar solvents confirm the repeatedly observed solvent-influenced apparent temperature dependence of the dipole moments. An attempt has been made for the first time to interpret these temperature effects on the basis of a statistical (Monte-Carlo-Method) and a continuum model. Both models permit the description of the typical curve of the dipole moments as a function of temperature and in addition reproduce the observed effects as to the order of magnitude.

Einleitung. – Die klassische und bis heute beinahe ausschliesslich angewandte Methode zur Bestimmung des molekularen Dipolmomentes beruht auf der *Debyeschen* Theorie [1]. Diese Theorie fusst auf zwei Voraussetzungen, die ihre Gültigkeit auf Gase mit geringer Konzentration an polaren Molekeln beschränken: 1. Das innere Feld am Ort einer Molekel wird durch den Mittelwert des inneren Feldes über das gesamte Dielektrikum ersetzt und 2. wird das Richtfeld dem inneren Feld gleichgesetzt.

Da das Reaktionsfeld einer Dipolmolekel in der Kontinuumsvorstellung von den dielektrischen Eigenschaften seiner Umgebung abhängt, müssen diese für die Abweichungen von der *Debyeschen* Theorie verantwortlich sein. In dieser Tatsache kommt die Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments zum Ausdruck, die erstmals von *Müller* [2] untersucht und anhand einer empirischen Beziehung mit dem Dipolmoment im Dampfzustand korreliert wurde. *Böttcher* [3] hat diese Beziehung mit Hilfe des *Onsagerschen* Reaktionsfeldes [4] verifiziert.

Grundsätzlich ist zu erwarten, dass diese Lösungsmittelabhängigkeit von der Temperatur erheblich beeinflusst wird. Der bei allen Messungen in Lösungen vorhandene Temperatureinfluss ist gesondert von der über die Orientierungspolarisation explizit in der *Debyeschen* Theorie enthaltenen Temperaturabhängigkeit zu betrachten (Letztere wird als Störung der vom elektrischen Feld bestimmten Orientierung der frei rotierbaren Dipolmolekeln aufgefasst). Ein deutlicher Hinweis auf einen zusätzlichen Temperatureffekt ist z. B. in den Messungen von *Smyth & Morgan* [5] enthalten. Beide Autoren ermittelten das molekulare Dipolmoment über eine Messung der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation, die durch Extrapolation der gelösten Komponente auf unendliche Verdünnung bestimmt wurde. Diagramme, in denen das Produkt aus Molpolarisation und Temperatur gegen die Temperatur aufgetragen ist, sollten Geraden ergeben, deren Steigung der Orientierungspolarisation direkt propor-

¹⁾ Sonderdruckanforderungen bitte an diesen Autor.

tional ist. Eine genauere Betrachtung der Messpunkte (s. bei *Böttcher* [3]) zeigt jedoch, dass sie in einigen Fällen nur sehr angenähert durch Geraden approximiert werden können, zum Teil aber erhebliche Abweichungen aufweisen, die eher einem wellenförmigen Verlauf entsprechen.

Eine Reihe von Versuchen zur Deutung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmoments sind z. B. von *Van Arkel & Snoek* [6] sowie von *Müller* [7] unternommen worden. Abweichungen vom geradlinigen Verlauf wurden bisher nicht gedeutet.

Neuere Untersuchungen [8] der scheinbaren²⁾ Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments, welche an einem speziellen Beispiel (1,2-Dithiacyclopentene) studiert wurde, lassen sich deuten mit Hilfe der Vorstellung von lokalisierten intermolekularen Induktionswechselwirkungen endlicher Dipole mit apolaren Lösungsmittelmolekeln. In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch einer verallgemeinerten Behandlung unternommen: die scheinbare Temperaturabhängigkeit der molekularen Dipolmomente wird anhand eines statistischen und Kontinuum-Modells diskutiert. Zu diesem Zweck werden die möglichen Anordnungen anisotrop polarisierbarer Molekeln bzw. die orientierungsabhängige Grösse induzierter Momente der in Volumenelemente aufgeteilten Solvathülle um einen Zentraldipol betrachtet.

Experimenteller Teil

Substanzen und Lösungsmittel. Als polare Komponenten wurden Chlorbenzol (p.a. *Merck*) und 1,2-Dichlorbenzol (p.a. *Merck*) ohne weitere Nachbehandlung benutzt. Die apolaren Lösungsmittel (*n*-Heptan, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, alle p.a. *Merck*) wurden sorgfältig über K/Na bzw. P₂O₅ in Umlaufapparaturen getrocknet und gereinigt. Schmelzpunkt, Siedepunkt und Brechungsindex stimmten mit Literaturwerten überein. Die Dielektrizitätskonstanten lagen genau auf der linearen Eichkurve, welche anhand von hochgereinigten Standardlösungsmitteln hergestellt war.

Messung. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der reinen Lösungsmittel (ϵ_1) sowie der binären Gemische (ϵ_{12}) erfolgte mit dem Dipolmeter DM01 der *Firma WTW, Weilheim/Obb.* Die Messfrequenz betrug ca. 2 MHz. Es wurde ausschliesslich die Ganzmetallmesszelle DFL2 benutzt, mit einem DK-Bereich von $2 \leq \epsilon \leq 4,7$. Die Messempfindlichkeit $\Delta\epsilon/\epsilon$ lag etwa bei $5 \cdot 10^{-6}$. Alle Messtemperaturen wurden innerhalb $\pm 0,05^\circ$ konstant gehalten. Die Zuverlässigkeit der DK-Bestimmung hängt entscheidend von der Eichkurve³⁾ ab, die apparative Reproduzierbarkeit betrug $\pm 0,1$ Skalenteile des Messkondensators. Die Ermittlung des lösungsmittelabhängigen Dipolmomentes erfolgte durch Extrapolation der zur Verschiebungs- bzw. Orientierungspolarisation proportionalen Terme auf unendliche Verdünnung (Gewichtsbruch $w_2 \rightarrow 0$):

$$\lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{\delta(n_{12}^2 - n_1^2)}{\delta w_2}, \quad \lim_{w_2 \rightarrow 0} \frac{\delta(\epsilon_{12} - \epsilon_1)}{\delta w_2}.$$

Jede DK-Bestimmung wurde 3- bis 4mal wiederholt, die Messung der Brechungsindices wegen ihrer guten Reproduzierbarkeit nur 2mal. Sämtliche Konzentrationen wurden als Gewichtsbrüche (w_2) angegeben, wodurch ein möglicher Temperatureinfluss ausgeschaltet wurde.

Ergebnisse. – Zahlreiche Beobachtungen über die temperaturabhängige Molekularpolarisation [5] [6] lieferten Hinweise, dass die Temperatureffekte besonders deutlich auftreten, wenn stark verdünnte Lösungen polarer Molekeln in anisotrop polarisier-

²⁾ Im Unterschied zur wahren Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes, die durch intramolekulare Rotationsbarrieren polarer Gruppen hervorgerufen wird.

³⁾ Skalenteile (Messkondensator) = $f(\epsilon_{\text{Eichkurve}})$.

baren Medien verwendet werden. Wir untersuchten deshalb Systeme, welche auch bei schwachen Konzentrationen eine genügende DK-Änderung zeigten (Chlorbenzol resp. 1,2-Dichlorbenzol, gelöst in *n*-Heptan, *n*-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff).

Die vorliegenden Messungen zeigen einen typischen Verlauf des scheinbaren Dipolmomentes mit wachsender Temperatur wie er auch in den Ergebnissen anderer Autoren zum Ausdruck kommt. Dieser Effekt wurde zwar beobachtet, unseres Wissens aber bisher nicht näher behandelt.

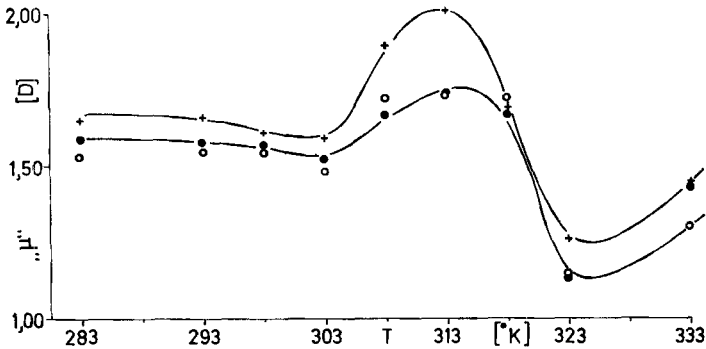
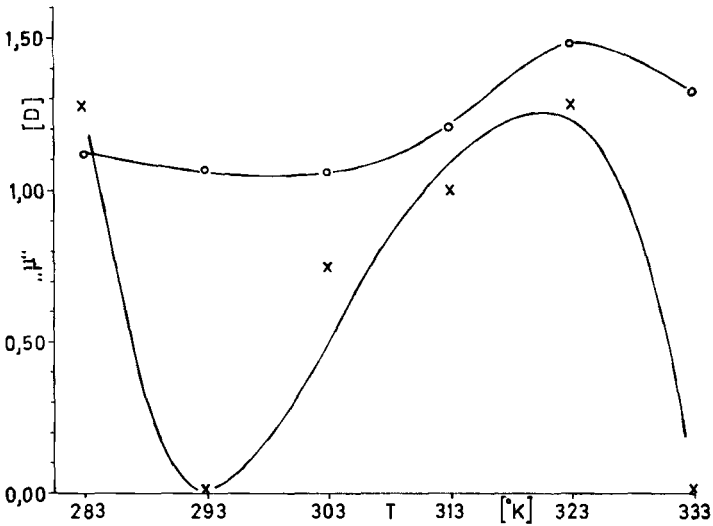
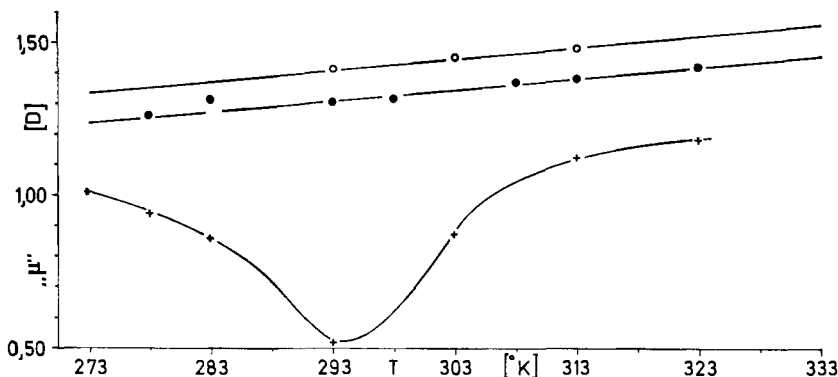


Fig. 1. *Scheinbares Dipolmoment $\epsilon\mu$ [D] als Funktion der abs. Temperatur*

- a) Monochlorbenzol in Cyclohexan
 + : 4,8 g/799 g LM } $w_2(\text{min})$
 ● : 7,2 g/799 g LM }
 ○ : 9,3 g/799 g LM }

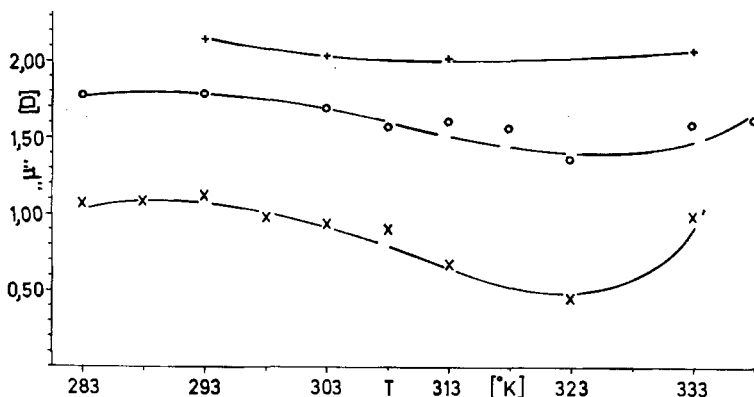


- b) Monochlorbenzol in *n*-Heptan
 ○ : 5,2 g/684 g LM } $w_2(\text{min})$
 × : 2,8 g/684 g LM }



c) Monochlorbenzol in Tetrachlorkohlenstoff

- : 13,03 g/1594 g LM
 - : 7,13 g/1594 g LM
 - + : 5,06 g/1594 g LM
- } $w_2(\text{min})$



d) Monochlorbenzol in Benzol

- + : 4,90 g/ 879 g LM
 - : 7,02 g/ 879 g LM
 - × : 9,20 g/ 879 g LM
- } $w_2(\text{min})$

Fig. 1 a bis 1 d und Fig. 2 geben einen Einblick in die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments von Mono- und 1,2-Dichlorbenzol in vier apolaren Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarisierbarkeit. Die Messungen wurden wiederholt durchgeführt, so dass die Lage der Kurvenpunkte als gesichert gilt. Die Kurven selbst entsprechen einer qualitativen Interpolation der Messpunkte. Innerhalb der Lösungsmittelreihe scheint Tetrachlorkohlenstoff eine Ausnahme zu bilden, da sich trotz der isotropen Polarisierbarkeit im Vergleich zu den anderen ausgesprochen anisotrop polarisierbaren Lösungsmitteln kein wesentlicher Unterschied erkennen lässt.

Alle experimentell erhaltenen Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, falls nicht spezifische Wechselwirkungen das Bild verändern (CCl_4 , evtl. C_6H_6). Der durch Extrema gekennzeichnete Funktionsverlauf glättet sich mit wachsender Konzentration des gelösten Stoffes und kann schliesslich monoton werden (z.B. Lösungen in

CCl_4 , s. auch Ergebnisse von *Smyth & Morgan*). Die den einzelnen Kurven entsprechenden Gewichtsbrüche bezeichnen den mittleren Konzentrationsbereich, von dem

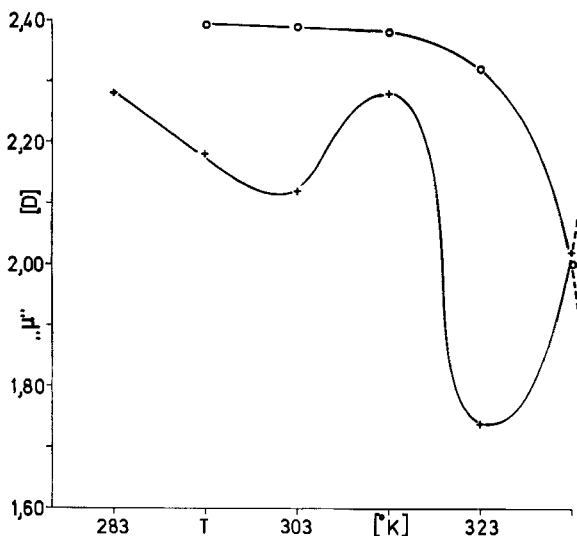


Fig. 2. Scheinbares Dipolmoment μ [D] als Funktion der abs. Temperatur von 1,2-Dichlorbenzol

○: 5,0 g/ 879 g Benzol

+ : 5,0 g/ 799 g Cyclohexan

aus auf unendliche Verdünnung extrapoliert wurde. Deutlich ist zu erkennen wie empfindlich die berechneten Dipolmomente vom Ausgangspunkt (kleinster w_2 -Wert) dieser Extrapolation abhängen.

Zusätzlich wurden die von *Smyth & Morgan* [5] gemessenen Molpolarisationen (extrapoliert auf unendliche Verdünnung) von Äthylbromid, Monochlorbenzol und Chloroform in n-Hexan herangezogen. Diese Substanzen erscheinen für die vorliegende

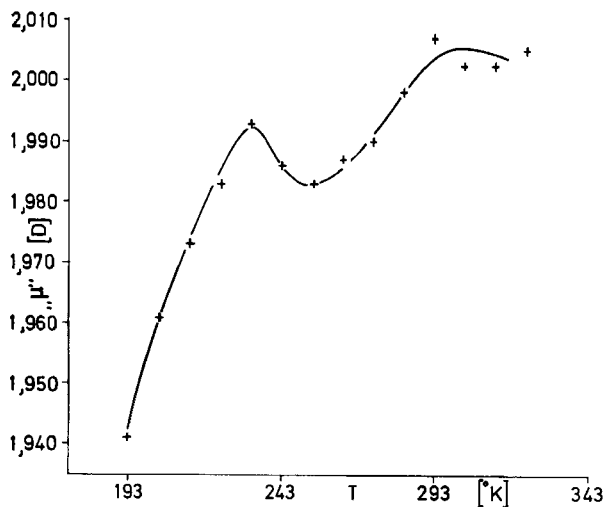


Fig. 3a

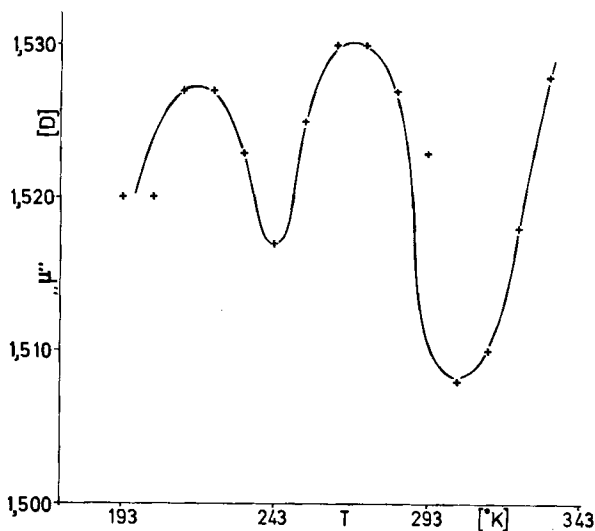


Fig. 3b

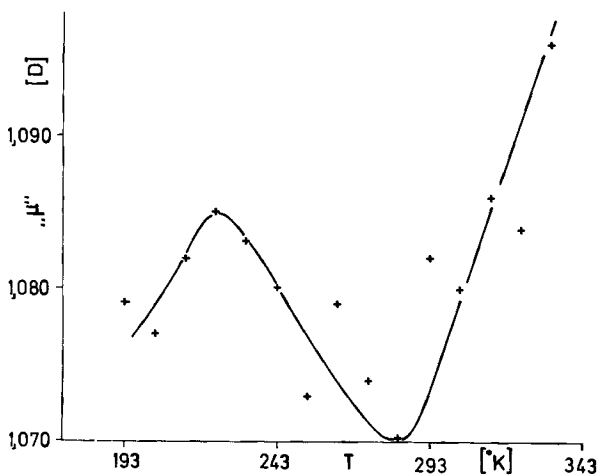


Fig. 3c

Fig. 3. Scheinbares Dipolmoment μ_{app} [D] als Funktion der abs. Temperatur, berechnet nach Angaben von C. P. Smyth, S. O. Morgan & J. C. Boyce [11]

- a) 26,62 g C_6H_5Br /660 g *n*-Hexan
 - b) 103,10 g C_6H_5Cl /660 g *n*-Hexan
 - c) 49,86 g $CHCl_3$ /660 g *n*-Hexan
- } w_2 (min)

Betrachtung besonders geeignet, da aus Angaben von *Frost & Pearson* [9] über die Entropieabnahme dieser Flüssigkeiten in Gegenwart von Ionen auf eine sehr geringe intermolekulare Wechselwirkung der einzelnen Dipolmolekeln untereinander geschlossen werden kann. Deshalb sind Temperatureffekte auf Grund von Assoziationen (Polypol- bzw. Kettenassoziationen) auszuschliessen, besonders auch wegen der geringen Konzentrationen.

Zur Auswertung der Messungen von *Smyth & Morgan* ist zu bemerken, dass die Molpolarisation von einer wesentlich höheren Konzentration aus auf unendliche Ver-

dünnung extrapoliert wurde als bei den eigenen Messungen. In der üblichen Auftragung (Produkt aus Molpolarisation und Temperatur gegen die Temperatur) liegen die Messpunkte um so genauer auf einer Geraden, je kleiner das Dipolmoment der gelösten Komponente ist. Aus der Steigung der als Gewichtsmittel der Messpunkte zu betrachtenden Geraden kann das lösungsmittelabhängige Dipolmoment ermittelt werden. Auf diese Weise sind die Momente der drei Komponenten Chloroform, Monochlorbenzol und Äthylbromid berechnet und mit stark gespreizter Ordinate (μ) dargestellt worden (Fig. 3 a–c). Dabei zeigen sich ausgeprägte Abweichungen von einem monotonen Verlauf, die in der üblichen Darstellung nicht erkennbar sind. Die Werte des Chloroforms, welches das geringste Dipolmoment besitzt ($\mu = 1,0$ D), streuen sehr stark, dennoch ist eine der eingezeichneten Kurve entsprechende scheinbare Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes herauszulesen. Die stark ausgeprägten Extrema beim Chlorbenzol stehen im Einklang mit den eigenen Messungen in C_6H_{12} (Fig. 1 a).

Beim Vergleich der Fig. 1 a–1 d und 2 mit Fig. 3 ist zu bedenken, dass der Temperaturbereich für die vorliegenden Untersuchungen nur etwa 60° betrug gegenüber den Messungen von *Smyth & Morgan*, welche sich über 140° erstrecken. Der Kurvenverlauf für Chlorbenzol zwischen 0° und $60^\circ C$ stimmt im entsprechenden Temperaturbereich gut mit den Resultaten dieser Autoren überein.

Wesentlich erscheint in Fig. 3 die Abnahme der Maxima bzw. Minima mit sinkender Temperatur, die nur in Messungen bei tieferen Temperaturen zum Ausdruck kommt. Eine Diskussion dieses Befundes erfolgt im Rahmen des unten vorgeschlagenen Modells der Lösungsmittelwechselwirkungen.

Theoretischer Teil

Anwendung der Monte-Carlo-Methode [10] auf Dipol-Solvens-Wechselwirkungen. – Die vorliegende Diskussion soll sich auf *Coulombsche* Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel (L) und gelösten Molekeln (M) beschränken. Eine lösungsmittelbedingte Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments ist nur möglich, falls

- a) die Solvensmolekeln ein permanentes Dipolmoment besitzen
- b) die Lösungsmittelmolekeln anisotrop polarisierbar sind, oder
- c) aus geometrischen, sterischen bzw. koordinativ bedingten Gründen vorzugsweise in ausgewählten Lagen um eine gelöste Molekel angeordnet sind, welche durch die molekulare Temperaturbewegung gestört werden können.

Von speziellem Interesse ist Fall b) und teilweise auch c), da zwischen beiden vermutlich in zahlreichen Fällen kontinuierliche Übergänge bestehen (z. B. CCl_4).

Es wird in einer verdünnten Lösung von Dipolmolekeln eine einzelne gelöste Molekel M betrachtet, die von einer Solvenshülle umgeben ist (Fig. 4). Die vom herausgegriffenen Zentralsdipol μ_M induzierten Dipole der Lösungsmittelmolekeln weisen in Richtung des Feldes (Fig. 5):

$$\mathbf{E} = \frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - \boldsymbol{\mu} r^2}{r^5} \quad (1)$$

$$\boldsymbol{\mu}_L = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (\alpha = \text{Polarisierbarkeit längs der Hauptpolarisierbarkeitsachse}) \quad (1a)$$

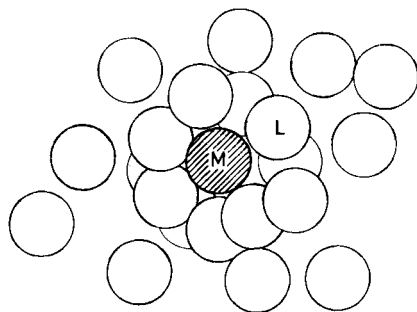


Fig. 4. Gelöste Molekel M umgeben von Solvensmolekeln L

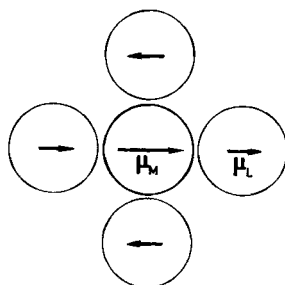


Fig. 5. Orientierung der induzierten Lösungsmitteldipole μ_L im Feld des Zentralsdipols μ_M

Bei genügend tiefer Temperatur werden sich die Lösungsmittelmolekeln mit ihren Hauptpolarisierbarkeitsachsen in das Feld E des Zentralsdipols einstellen⁴⁾, was dem Energieminimum der Anordnung entspricht. Die mit dem Abstand vom Zentralsdipol rasch abklingende Richtkraft (s. Gl. 1) hat zur Folge, dass eine Orientierung der Solvensmolekel bei Zimmertemperatur nur in unmittelbarer Umgebung der gelösten Molekel zu erwarten ist. Berechnungen haben gezeigt, dass ein Schalenmodell mit zwei bis drei Schalen genügt, um den Temperatureinfluss auf das gemessene Moment zu verstehen.

Der in Kugelschalen aufteilbare Nahordnungsbereich (Solvathülle) wird durch Zufuhr thermischer Energie (kT) gestört. Es sei bereits an dieser Stelle betont, dass die Annahme streng definierter Schalen für das vorliegende Modell keineswegs notwendig ist. Eine dem physikalischen Sachverhalt eher gerechtwerdende gegenseitige «Verzahnung der Schalen» führt auf dieselben Resultate.

Durch Temperaturerhöhung verstärkt sich die *Brownsche* Bewegung der Solvensmolekeln, so dass im Nahordnungsbereich immer häufiger genügend Energie auf Lösungsmittelmolekeln übertragen wird, um diese zu desorientieren. Im Mittel werden die energetisch ungünstig gelegenen Molekeln zuerst gestört, während die elektrostatisch stärker gebundenen (in Polnähe) ihre stabile Lage behalten. Dieser Vorgang beeinflusst das zu messende Dipolmoment der gelösten Molekel, das sich als Summe der einzelnen Momentvektoren μ_L und des Zentralsdipols μ_M darstellt.

⁴⁾ Viskositätseffekte sollen ausser Betracht bleiben.

Im Zentrum eines Koordinatensystems sei das Dipolmoment μ_M gedacht, welches in Richtung der z-Achse weist (Fig. 6).

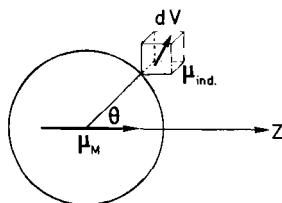


Fig. 6. Zur Berechnung des induzierten Moments μ_{ind} in einem Volumenelement dV

$$\mu_M = \mu_M \{0, 0, 1\}. \quad (2)$$

Die Lagen der den Zentraldipol einhüllenden Lösungsmittelmolekeln L_k werden vom Computer mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators auf einer Kugeloberfläche (Radius $R = R_M + R_L$ für die erste Schale) erzeugt. Die Orientierung der induzierten Momente μ_{L_k} ist mit Gleichung (3) gegeben durch

$$\mu_{L_k} = \alpha E_k \quad (3)$$

worin
$$E_k = \frac{\mu}{r_k^5} \{3z_k x_k, 3z_k y_k, 3z_k^2 - r_k^2\} \quad (3a)$$

mit
$$r_k = \{x_k, y_k, z_k\} \quad (3b)$$

bedeuten und das totale Moment durch

$$\mu_{Tot} = \mu_M + \sum \mu_{L_k} \quad (4)$$

dargestellt wird. Die Wechselwirkung der induzierten Lösungsmitteldipole untereinander soll innerhalb einer Schale vernachlässigt werden, da sie im Vergleich zu derjenigen mit dem permanenten zentralen Dipol gering ist.

Der Aufbau weiterer Solvathüllen folgt dem gleichen Prinzip. Lediglich soll bei der Berechnung des Feldes E_k auch die Summe aller Feldbeiträge der inneren Schalen berücksichtigt werden. Dieses Vorgehen entspricht einer Abschirmung der äusseren Lösungsmittelmolekeln durch die inneren und beschreibt weitgehend die physikalische Situation⁵⁾. Im folgenden soll verdeutlicht werden, in welcher Weise eine darartige gegenseitige Beeinflussung der induzierten Dipole wenigstens teilweise eingeführt werden kann. Das von der Molekel L_i an der Stelle von L_k erzeugte Feld beträgt

$$E_k^i = \frac{((r_k - r_i) \cdot \mu_{L_i})(r_k - r_i) - \mu_{L_i}}{|r_k - r_i|^5} \quad (5)$$

mit
$$\mu_{L_k} = \alpha E_k \text{ gemäss Gleichung (3).}$$

⁵⁾ Auf diese Weise konvergiert die Summe aller vom Zentraldipol erzeugten Lösungsmitteldipolmomente.

Das Skalarprodukt $s = (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i) \cdot \boldsymbol{\mu}_{L_k}$ lässt sich vereinfacht darstellen durch

$$\begin{aligned} s &= \frac{\alpha\mu}{r_k^5} ((x_k - x_i) 3z_k x_k + (y_k - y_i) 3z_k y_k + (z_k - z_i) (3z_k^2 - z_i^2)) \\ &= \frac{\alpha\mu}{r_k^5} (3z_k r_k^2 - 3z_k (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_k) + z_i r_k^2 - z_k r_i^2) \\ &= \frac{\alpha\mu}{r_k^5} (r_k^2 (2z_k + z_i) - 3z_k (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_k)) . \end{aligned} \quad (6)$$

Damit ergibt sich für das Feld nach Gleichung (5):

$$\mathbf{E}_k^i = \frac{\alpha\mu}{r_k^5 |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|^5} \left\{ (x_k - x_i) s - 3z_k x_k, (y_k - y_i) s - 3z_k y_k, (z_k - z_i) s - (3z_k^2 - r_k^2) \right\} . \quad (7)$$

Die k -te Molekel in der zweiten Schale beispielsweise richtet sich in das totale Feld

$$\mathbf{E}_k^{\text{Tot}} = \mathbf{E}_k + \sum_{i \in 1. \text{ Schale}} \mathbf{E}_k^i . \quad (8)$$

Um den Einfluss einer Temperaturerhöhung zu simulieren, werden die Solvensmolekeln sukzessiv desorientiert, d. h. ihre ursprünglich durch das Feld bestimmte Lage der Hauptpolarisierbarkeitsachsen wird gestört. Im Computerprogramm sorgt ein Zufallszahlengenerator dafür, dass jeder einzelnen Lösungsmittelmolekel eine neue, zufällig gewählte Richtung zugeordnet wird. Die Reihenfolge, in welcher diese Molekeln ausgewählt werden, ist durch ihre Energie

$$W = \mathbf{E}_k \alpha \mathbf{E}_k = \mu_{L_k} \mathbf{E}_k \quad (9)$$

bestimmt. Nach jeder Desorientierung einer Lösungsmittelmolekel wird das gesamte Dipolmoment neu berechnet, desgleichen werden die zur Neuorientierung notwendigen einzelnen Energiebeiträge aufsummiert. Daraus kann der Verlauf des Dipolmoments mit der Energie abgeleitet werden.

Der Desolvatationsvorgang ist abgeschlossen, wenn alle Solvensmolekeln willkürlich orientiert sind, d. h. wenn die Nahordnung vollständig aufgehoben ist. Dieses Verfahren wird im Computer für neue Schalen so oft wiederholt, dass man mit Hilfe von statistischen Methoden eine Aussage über den wahrscheinlichsten Verlauf der scheinbaren Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments erhält. Die Wechselwirkungsenergie des Zentralsdipols mit der Solvathülle ist für alle Konfigurationen praktisch gleich gross. Eine statistische Gewichtung dieser Energien mit Hilfe eines Boltzmannfaktors ist daher nicht notwendig.

Die Resultate der Computerberechnungen sind in Fig. 7 zusammengestellt. Bei geeigneter Mittelwertbildung der programmgesteuert gezeichneten Kurvenpunkte erkennt man deutlich zwei Extrema, von denen das eine, wesentlich kleinere, zu niedrigeren Werten der Energieskala (niedrigere Temperatur) verschoben ist. Aus geometrischen Gründen ist zu erwarten, dass die Extremwerte mit $1/r$ und die Halbwertsbreiten mit $1/r^4$ abnehmen. Die Darstellung von weiteren Extrema, die bei noch

niedrigeren Energien den weiter aussen liegenden Solvatschalen entsprechen, erscheint angesichts der starken Streuung der einzelnen Punkte nicht sinnvoll.

Die gewonnenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Rahmen des statistischen Modells qualitativ zwanglos die Existenz mehrerer Extrema vorauszusehen ist, falls nicht nur die innerste Solvathülle der Dipolmolekeln berücksichtigt wird. Dies gilt auch bei einer weitgehenden «Verzahnung» der einzelnen Solvathüllen und ist daher keine formale Konsequenz der willkürlichen Aufteilung in mehrere Schalen.

Kontinuum-Modell der Dipol-Solvenswechselwirkungen. – Parallel zum vorhergehenden Abschnitt wird im Folgenden versucht, anhand eines «Kontinuummodells» die temperaturbedingten Desolvatationsvorgänge einer Dipolmolekel zu verstehen, die mit den experimentell beobachteten Momentänderungen unmittelbar zusammenhängen. Die Vorstellung von einzelnen lokalisierten Lösungsmittelmolekeln wird fallengelassen und statt dessen eine kontinuierliche Lösungsmitteldichte um jede Dipolmolekel betrachtet:

$$\varrho = \frac{N_L s}{M} \quad (10)$$

(ϱ = Zahl der Molekeln pro cm^3 , N_L = Loschmidtzahl, s = spez. Gewicht (gcm^{-3}), M = Molekulargewicht)

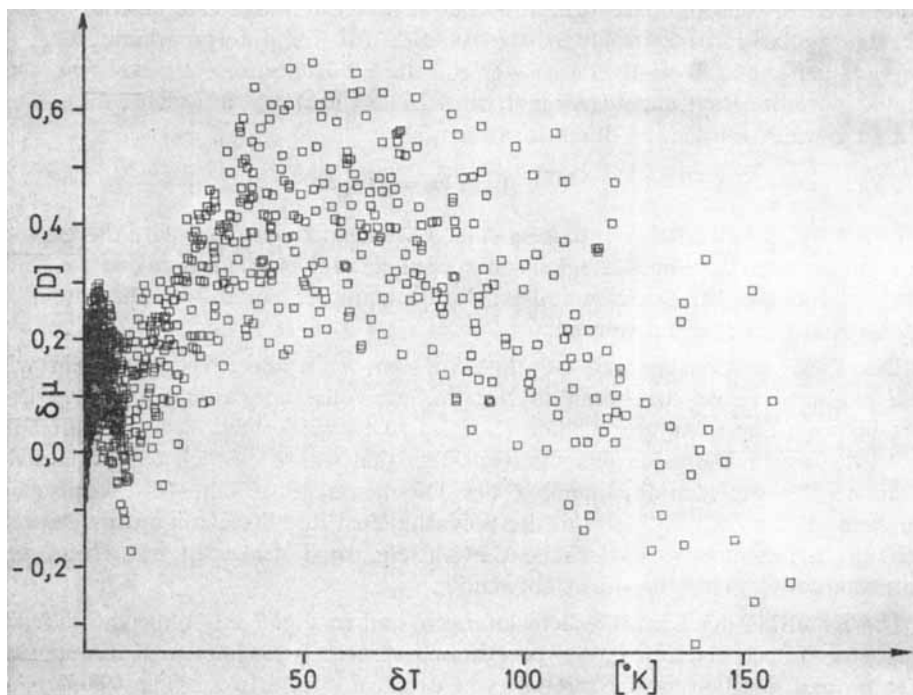
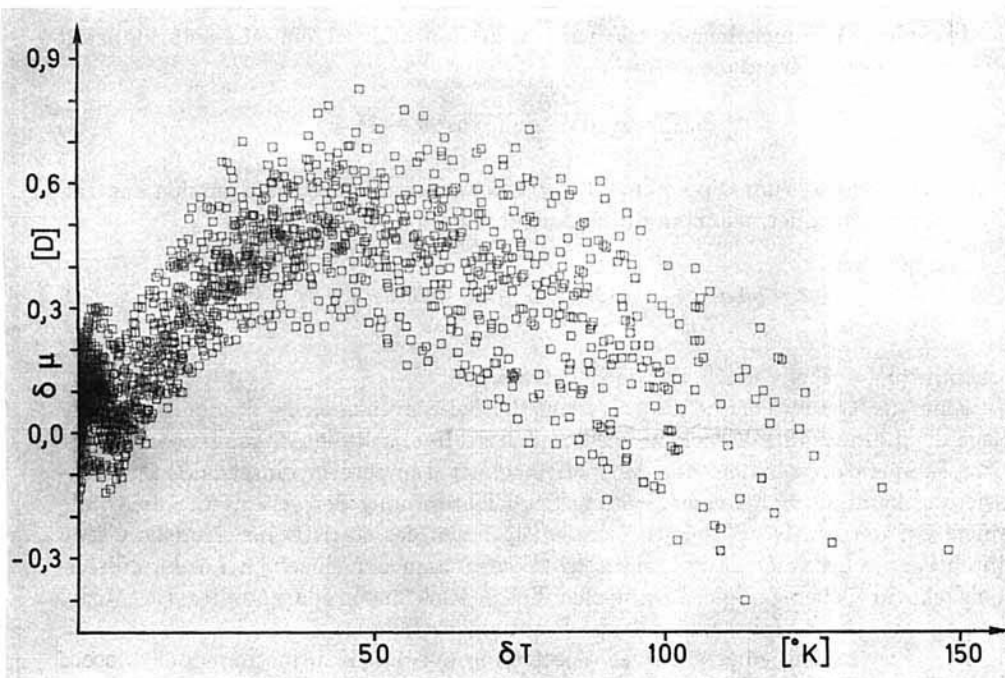
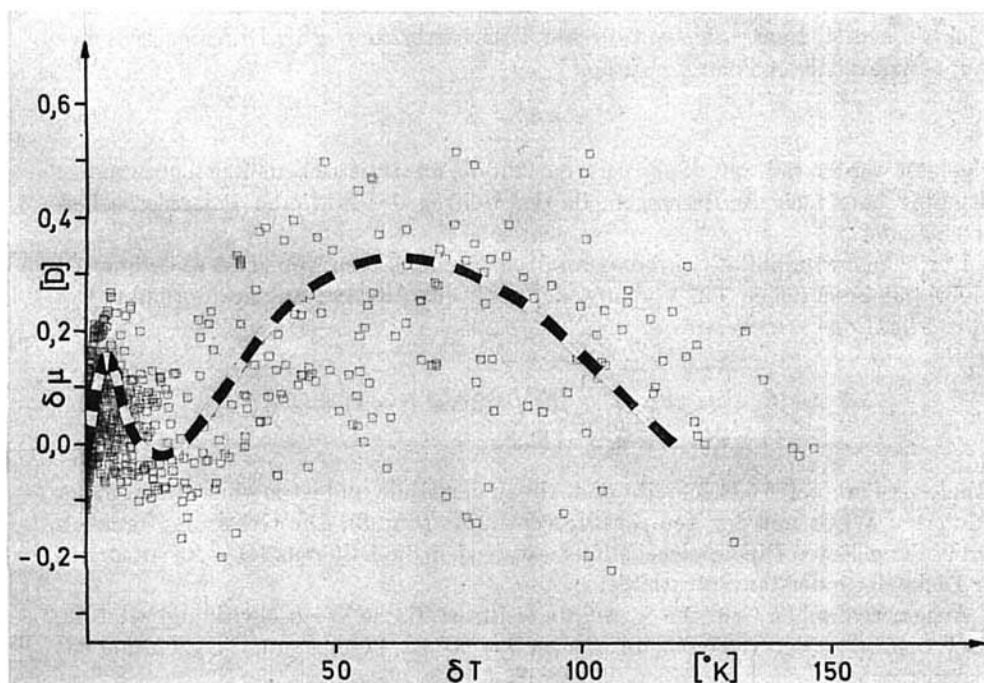


Fig. 7. Verlauf des lösungsmittelabhängigen Dipolmoments mit der Temperatur, berechnet mit Hilfe des statistischen Programms

a) $R_M = 3,5 \text{ \AA}$, $R_L = 3,5 \text{ \AA}$, $\alpha = 8 \text{ \AA}^3$, $\mu = 2 \text{ D}$



b) $R_M = 4,375 \text{ \AA}$, $R_L = 3,5 \text{ \AA}$, $\alpha = 8 \text{ \AA}^3$, $\mu = 2 \text{ D}$



c) $R_M = 3,6 \text{ \AA}$, $R_L = 3,0 \text{ \AA}$, $\alpha = 8 \text{ \AA}^3$, $\mu = 2 \text{ D}$
mit «Verzahnung» der Molekeln benachbarter Solvathüllen.

In jedem Volumenelement dV wird vom Zentraldipol ein Moment induziert (Fig. 6), dessen z -Komponente

$$\mu_{\text{ind}_z} = \rho \cdot dV \frac{\alpha\mu}{r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (11)$$

lautet. Der Beitrag zum Dipolmoment ($\delta\mu$) einer ganzen Kugelschale um den Zentraldipol M verschwindet, wie man durch Ausführen der Integration

$$\delta\mu = \rho\alpha\mu \cdot \int_{\delta V} \frac{1}{r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, dr = 0 \quad (12)$$

erkennt. (δV = Kugelschale um den Zentraldipol).

Eine die Gesamtenergie des Systems (Dipol-Solvensmolekeln) minimisierende Lage der Lösungsmittelmolekeln um den Zentraldipol soll die Ausgangssituation für tiefe Temperaturen bilden. Die mit zunehmender Temperatur einsetzende Desolvatisierung kann als Folge einer Störung der Richtordnung der gesamten Solvathülle aufgefasst werden. Der gleiche Prozess im Rahmen des statistischen Modells wurde durch «Verdrehen» der Hauptpolarisierbarkeitsachsen der einzelnen Lösungsmittelmolekeln in beliebige, gleichwahrscheinliche, Richtungen dargestellt. Im Mittel entstand auf diese Weise eine isotrope Richtungsverteilung.

Die Übertragung einer analogen Vorstellung auf das Kontinuummodell besteht in der Annahme, dass der beobachtete Temperatureinfluss in erster Linie durch die erste Solvathülle bestimmt wird. Man nimmt an, diese Hülle sei aus einem homogenen dielektrischen Medium aufgebaut, dessen Polarisierbarkeit α als Differenz zwischen Haupt- und mittlerer Polarisierbarkeit

$$\alpha = \alpha_1 - \bar{\alpha} \quad (13^a)$$

aufgefasst werden soll. Auf diese Weise entfällt die im statistischen Modell notwendige Mittelung über viele Anordnungen, da der Beitrag der mittleren Polarisierbarkeit verschwindet.

Der Temperatureinfluss wird nun durch einen sukzessiven Abbau der so definierten Solvathülle beschrieben, ein Vorgang, der auch quantitative Aussagen erlaubt. Der in der Funktion

$$\delta\mu(\theta) = 4\pi\rho\alpha\mu \int_{r=R_a}^{R_b} \frac{1}{r} \, dr \int_{\vartheta=0}^{\theta} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sin \vartheta \, d\vartheta \quad (14)$$

enthaltene Parameter θ beschreibt den Abbau der Hülle und ist in einer unten näher definierten Weise mit der Temperatur verknüpft (Fig. 8). Die Grösse R_a kann als Radius der gelösten Dipolmolekel aufgefasst werden, die Differenz $R_b - R_a$ entspricht der Dicke der innersten Solvathülle.

Aus energetischen Gründen (geringste elektrostatische Wechselwirkung) setzt die Desolvatation an der Stelle ein, an welcher $\theta = 90^\circ$ ist, bezogen auf die Richtung des

⁶⁾ Hier wird die Hauptpolarisierbarkeit mit einem Index versehen, um sie von der Differenz (13) zu unterscheiden.

Zentralsdipols. Für $\theta = 0^\circ$ wäre die Desolvatation in diesem Bild abgeschlossen. Gl. (14) ergibt durch Integration

$$\delta\mu(\theta) = 4\pi\rho\alpha\mu \ln \frac{R_b}{R_a} (\cos\theta - \cos^3\theta). \quad (14a)$$

Um den Zusammenhang zwischen dem Parameter θ und der Temperatur zu untersuchen, soll die für den Abbau der Solvathülle notwendige Energie berechnet werden.

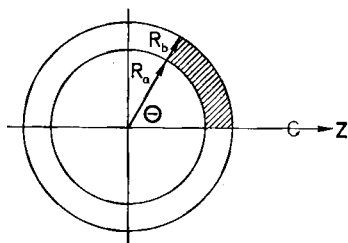


Fig. 8. Abbau der Solvathülle im Kontinuum-Modell

Allgemein gilt für die Wechselwirkungsenergie W zweier Dipole μ und μ_{ind} im Abstand r

$$W = \frac{\mu \cdot \mu_{\text{ind}}}{r^3} - 3 \frac{(\mu \cdot r)(\mu_{\text{ind}} \cdot r)}{r^5}. \quad (15)$$

In Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) erhält man stattdessen unter Berücksichtigung von

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} = \frac{\alpha\mu}{r^3} \{3 \cos\vartheta \sin\vartheta \cos\varphi, 3 \cos\vartheta \sin\vartheta \sin\varphi, 3 \cos^2\vartheta - 1\} \quad (16)$$

den folgenden Ausdruck für die Energie W

$$\begin{aligned} W &= \frac{\alpha\mu^2}{r^6} (3 \cos^2\vartheta - 1 - 3 \cos\vartheta \cdot (3 \cos\vartheta \sin^2\vartheta \cos^2\varphi + 3 \cos\vartheta \sin^2\vartheta \sin^2\varphi \\ &\quad + \cos\vartheta (3 \cos^2\vartheta - 1))) \\ &= - \frac{\alpha\mu^2}{r^6} (3 \cos^2\vartheta + 1). \end{aligned} \quad (17)$$

Durch Integration über das Volumen δV der innersten Solvathülle findet man den zum Abbau benötigten Energieaufwand δE .

$$\begin{aligned} \delta E(\theta) &= -2\pi\alpha\mu^2\rho \int_{r=R_a}^{R_b} \frac{1}{r^4} dr \int_{\vartheta=0}^{\theta} (3 \cos^2\vartheta + 1) \sin\vartheta d\vartheta \\ &= \frac{2}{3} \pi\alpha\mu^2\rho \left(\frac{1}{R_a^3} - \frac{1}{R_b^3} \right) (\cos\theta + \cos^3\theta). \end{aligned} \quad (18)$$

Die beiden Gleichungen (14 a) und (18) beschreiben zusammen die Temperaturabhängigkeit (Energieabhängigkeit) des Dipolmoments in Parameterdarstellung.

Der Verlauf der Funktion $\delta\mu(E)$ ist in Fig. 9 dargestellt. Das Gesamtmoment wächst zuerst monoton mit steigender Energie für sinkendes θ (von 90° bis 0°), fällt

aber nach Überschreiten eines maximalen Wertes wieder auf den Anfangswert zurück. Dies steht qualitativ in bester Übereinstimmung mit den Resultaten des statistischen Modells. Darüberhinaus sind auf Grund der geschlossenen mathematischen Form der Gleichungen (14a) und (18) zusätzliche Aussagen möglich, und zwar über den Betrag der maximalen Momentänderung $\Delta\mu = \mu_{\max} - \mu_M$ und den Temperaturbereich ΔE , in dem sich die scheinbaren Änderungen des Dipolmomentes abspielen. $\Delta\mu$ liegt bei $\theta = 54,7^\circ$ (vgl. [8]) und besitzt den Wert

$$\Delta\mu = 4\pi\varrho\alpha\mu \ln \frac{R_b}{R_a} \cdot 0,385 \quad (19)$$

Der Energiebereich beträgt (vgl. *Böttcher*, Par. 24 [3])⁷⁾

$$\Delta E = \frac{4\pi}{3} \alpha\mu^2\varrho \cdot \left(\frac{1}{R_a^3} - \frac{1}{R_b^3} \right) \quad (20)$$

Die in beiden Gleichungen enthaltenen Modellparameter R_a und R_b können mit Hilfe von experimentellen Werten geeicht werden. Aus physikalischen Gründen ist jedoch der Hohlraumradius R_a und die Solvathüllendicke $R_b - R_a$ schon weitgehend festgelegt, denn beide Grössen können aus Angaben über die Dichte und das Molekulargewicht des Lösungsmittels und der Dipolsubstanz abgeschätzt werden. Das

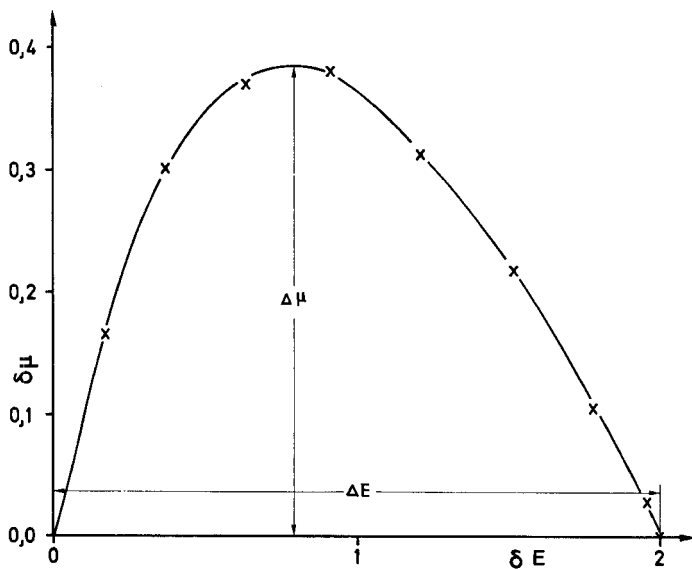


Fig. 9. Verlauf der Funktion $\delta\mu(E)$ gewonnen durch Elimination des Parameters θ . Die Einheiten von $\delta\mu$ bzw. δE wurden jeweils aus den winkelunabhängigen Grössen der Gl. (14a) bzw. (18) abgeleitet.

Beispiel: $R_a = 2,5 \text{ \AA}$, $R_b = 10 \text{ \AA}$, $\alpha = 3 \text{ \AA}^3$, $\mu = 2 \text{ D}$
Für $\Delta T = 150^\circ \text{K}$ wird $\Delta\mu = 0,3 \text{ D}$

⁷⁾ Falls für $\alpha\varrho$ die Beziehung von *Clausius-Mosotti* verwendet wird, und $R_b \rightarrow \infty$ geht, stimmt Gl. 20 mit den Angaben von *Böttcher* überein.

Ergebnis einer solchen Abschätzung (Fig. 9) zeigt deutlich, dass das Kontinuumsmodell auch quantitativ richtige Aussagen gestattet.

Diskussion. – Die experimentellen Kurven (Fig. 1 a–d, 2, 3), welche die lösungsmittelbedingte Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes wiedergeben, werden von beiden in dieser Arbeit entwickelten Modellen qualitativ durch den Abbau einer Hüllenstruktur der Solvensmolekeln gedeutet. Das statistische Modell liefert mehrere Extrema entsprechend den beobachteten Ergebnissen, während das Kontinuumsmodell auf Grund seiner mathematisch geschlossen formulierbaren Parameterdarstellung auch quantitative Aussagen allerdings nur eines Kurvenzuges erlaubt.

Die im exp. Teil zur Unterstützung der vorliegenden Messungen zitierten Untersuchungen von *Smyth & Morgan* weisen ebenfalls einen mit Maxima und Minima versehenen Kurvenverlauf auf, allerdings ist der Betrag der Abweichungen von einem mittleren Moment um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner. Wie bereits erwähnt, wurden die Messungen von *Smyth & Morgan* bei wesentlich höheren Konzentrationen der gelösten Komponente durchgeführt als die eigenen Untersuchungen. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Konzentration der Dipolkomponente den Temperatureinfluss auf das gemessene Moment wesentlich verändert. Die in Fig. 1 a–d zusammengestellten Messungen bestätigen diese Ansicht.

Die Modelle sind nicht in der Lage, eine derartige Konzentrationsabhängigkeit zu behandeln, denn ihre Anwendung bezieht sich jeweils auf eine einzelne Dipolmolekel, welche von einer Solvathülle umgeben ist, ohne Berücksichtigung von weiteren Dipolmolekeln in der Umgebung. Daher beschränkt sich die Anwendung auf niedrige Konzentrationen, wie sie auch von der *Debyetheorie* gefordert werden.

Mit dem statistischen Modell und dem einfacheren Kontinuumsmodell ist ein Weg gezeigt, auf dem eine allgemeine Deutung der immer wieder beobachteten lösungsmittelbedingten Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments möglich ist, ohne auf spezifische Wechselwirkungen polarer Molekeln mit dem Solvens zurückgreifen zu müssen.

Herrn *H. Hammerich* danken wir für die Messungen der Dipolmomente und die Anfertigung der Zeichnungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Debye*, Polare Molekeln, Hirzel, Leipzig 1929.
- [2] *H. Müller*, Phys. Z. 33, 731 (1932); 34, 689 (1933).
- [3] *C. J. F. Böttcher*, Theory of Electric Polarization, Elsevier 1954.
- [4] *L. Onsager*, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936); 64, 1238 (1942).
- [5] *C. P. Smyth & S. O. Morgan*, J. Amer. chem. Soc. 50, 1547 (1928).
- [6] *A. E. van Arkel & I. L. Snoek*, Phys. Z. 33, 662 (1932); 35 187 (1934).
- [7] *F. H. Müller*, Phys. Z. 38, 498 (1937).
- [8] *H. F. Eicke & H. Christen*, Helv. 55, 213 (1972).
- [9] *A. A. Frost & R. G. Pearson*, Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [10] *H. Christen & P. A. Straub*, Helv., erscheint demnächst.
- [11] *C. P. Smyth, S. O. Morgan & J. C. Boyce*, J. Amer. chem. Soc. 50, 1536 (1928).