

Die DK der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-benzaldazine wird durch Magnetfelder offenbar in genau derselben Weise verändert wie die der Azoxyphenoläther. Die negative dielektrische Anisotropie muß auch hier durch ein Überwiegen einer negativen Anisotropie der Orientierungspolarisation über die posi-

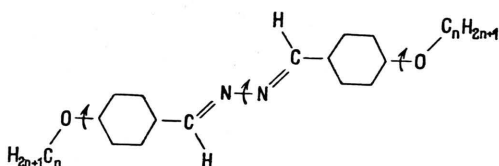


Abb. 4. 4,4'-Di-*n*-alkoxy-benzaldazin-Molekül.

tive Anisotropie der Verschiebungspolarisation zustande kommen. Die Moleküle müssen also eine starke, senkrecht zur Molekül-Längsachse stehende Dipolkomponente besitzen.

Sie unterscheiden sich von denen der Azoxyphenoläther nur in dem zwischen den Benzolringen liegenden Mittelstück. Nach den bei den Phenoläthern gemachten Erfahrungen muß in der Hauptsache diese Mittelgruppe das für das Zustande-

kommen der negativen Anisotropie verantwortliche Dipolmoment tragen. Die beiden Hälften des Moleküls müssen also gegeneinander Drehschwingungen um die N—N-Achse ausführen, so daß die starken N=C-Partialmomente im zeitlichen Mittel ein senkrecht zur Molekülachse stehendes Moment liefern. Eine innere Rotation ist dagegen kaum denkbar, da sich dabei die Stäbchenform des Moleküls zu sehr verschlechtern würde.

Über den Zusammenhang der Anisotropie mit der C-Zahl der Endgruppen läßt die Lückenhaftigkeit des vorliegenden Materials keinen Schluß zu. Immerhin kann man aber so viel erkennen, daß das beim Fortschreiten zu höheren Gliedern in der Reihe der Azoxyphenoläther gefundene sehr starke Anwachsen der Anisotropie hier nicht vorhanden ist.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Institut für experimentelle Physik der Universität Halle durchgeführt. Sie mußten infolge der Kriegsgeschichte vorzeitig abgebrochen werden. Hrn. Prof. Dr. W. Kast danke ich für seine entgegenkommende Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts und für zahlreiche anregende Diskussionen.

## Die Struktur des Äthylalkohols bei tiefen Temperaturen

Von HEINZ JAGODZINSKI

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg<sup>1</sup>

(Z. Naturforschg. 2a, 465—472 [1947]; eingegangen am 24. März 1947)

Es wird ein zur quantitativen Auswertung der Röntgenaufnahmen von Flüssigkeiten mit Atomen verschiedenen Streuvermögens geeignetes Verfahren, das sich eng an die bisherigen anschließt, behandelt. Die experimentell ermittelten Verteilungsfunktionen von Äthylalkohol bei  $-75^{\circ}$  von Harvey und bei  $-150^{\circ}$  (unterkühlt) von Prietzsck werden annähernd quantitativ gedeutet. Danach sind die ausgeprägten Maxima und Minima der Verteilungsfunktion oberhalb 3 Å bei  $-150^{\circ}$  auf die teilweise Aufhebung der freien Drehbarkeit der assoziierten Moleküle durch die Kettenlänge zurückzuführen. Weiterhin besteht bei dieser Temperatur eine erhebliche Neigung zur parallelen Lagerung mindestens sämtlicher benachbarter Alkoholmoleküle.

Bei  $-75^{\circ}$  ist das Bild der Assoziation ein dynamisches, die Lebensdauer einer Assoziation anscheinend gering, so daß die Bildung längerer Ketten unwahrscheinlich wird. Das Beugungsbild bei  $-75^{\circ}$  wird durch zwei frei zueinander drehbare assoziierte Moleküle charakterisiert, die erhebliche Verbreiterung des Maximums bei 2,75 Å wird auf den Ausrichtvorgang zweier zur Assoziation gelangenden Moleküle zurückgeführt.

Über die Auswertung der röntgenographischen Beugungsbilder von Flüssigkeiten kommen in der Literatur gelegentlich noch Unklarheiten vor; es sei deshalb an dieser Stelle kurz auf das von Zernicke und Prins<sup>2</sup> entwickelte, von Debye

und Menke<sup>3</sup> zuerst angewandte und später von Warren<sup>4</sup> in eine handliche Form gebrachte Verfahren zur Ermittlung der Verteilungsfunktion

<sup>2</sup> F. Zernicke u. J. A. Prins, Z. Physik 41, 184 [1927].

<sup>3</sup> P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. 31, 797 [1930]. S. a. Ergebn. techn. Röntgenkunde 2, 1 [1931].

<sup>4</sup> S. z. B. B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Phys. Rev. 46, 368 [1934].

<sup>1</sup> Diese Arbeit wurde durch einen Kolloquiumsvortrag des Verfassers über die Struktur der Flüssigkeiten angeregt.



eingegangen. Wir gehen aus von der von Debye<sup>5</sup> gegebenen Formel, welche die Intensität einer beliebigen statistischen Atomanordnung ohne Vorzugsrichtung im Raum angibt:

$$J(s) = \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{\sin(s r_{pq})}{s r_{pq}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

- $e$  = Ladung des Elektrons,
- $m$  = Masse des Elektrons,
- $c$  = Lichtgeschwindigkeit,
- $R$  = Abstand Präparat — Film,
- $f_p, f_q$  = Atomformfaktor des  $p$ -,  $q$ -ten Atoms,
- $r_{pq}$  = Abstand des  $p$ -ten vom  $q$ -ten Atom,
- $\Theta$  = Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl.
- $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta/2$ .

Zur Auswertung der Doppelsumme in (1) denke man sich ein beliebiges Atom herausgegriffen und die mittlere Verteilung aller übrigen Atome durch eine Verteilungsfunktion gegeben; für alle „gleichwertigen“ — d. h. in bezug auf Bindungsverhältnisse, Anordnung im Molekül und Streuvermögen ununterscheidbaren — Atome wird diese Verteilungsfunktion der Umgebung gleich sein. So sind z. B. in  $C_2H_6$  die beiden C-Atome im oben definierten Sinne gleichwertig, in  $C_2H_5OH$  aber nicht. Nach Einführung der Verteilungsfunktion muß natürlich die Summation durch die Integration ersetzt werden.

Da man jedoch aus der gemessenen Intensität auf die Verteilungsfunktion schließen will, muß die Umkehr des Integrals nach dem Fourierschen Integraltheorem vorgenommen werden. Die strenge Durchführung der Integralumkehr in diesem Verfahren ist nur für Atome gleichen Streuvermögens möglich, wenn man von der Methode absieht, die an Stelle des Streuvermögens des Atoms die Elektronen selbst in (1) einführt, wobei die  $s$ -abhängigen  $f$ -Werte herausfallen. Für die quantitative Deutung von Flüssigkeitsaufnahmen dürfte dieses Verfahren jedoch wenig Wert haben, da eine große Anzahl nicht gleichwertiger Elektronen vorhanden ist, deren Verteilungsfunktionen sich auf Grund einer Modellvorstellung in ihrer Gesamtheit nur sehr schwer überblicken lassen; lediglich für die Bestimmung der Lage der Maxima ist diese Methode praktisch durchführbar.

Zur Berechnung von (1) nehmen wir an, es seien  $N$  Moleküle mit  $m$  ungleichwertigen Atomen in der Flüssigkeit vorhanden. Zur Vereinfachung setzen wir

$$\frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} = K(s).$$

Zunächst werden die Glieder der Summe mit  $p = q$  herausgezogen und die Verteilungsfunktionen  $g_v(r)$  für die  $v$ -te Atomart eingeführt; dabei sind hier die  $g_v(r)$  Elektronenverteilungsfunktionen; die Summierung wird durch die Integration ersetzt, und man erhält:

$$J(s) = K(s) N \left\{ \sum_{v=1}^m f_v^2 + \int_0^\infty \sum_{v=1}^m f_v g_v(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right\}. \quad (2)$$

Sind die  $f_v$  alle gleich oder annähernd gleich, so können sie als  $p$ - und  $q$ -unabhängig aus der Summe in (1) herausgezogen werden, und man kann mit Atomverteilungsfunktionen an Stelle der Elektronenverteilungsfunktionen rechnen. Dadurch werden die Maxima und Minima der Verteilungsfunktionen schärfer. Beim Äthylalkohol ist das Streuvermögen der beteiligten Atomarten in guter Näherung gleich, da die C-Atome mit 6 Elektronen noch zum Teil die Bindungselektronen der H-Atome besitzen, so daß sie annähernd ein den OH-Gruppen gleiches Streuvermögen haben.

Sind die  $f_v$  aber nicht gleich, so ist die Umkehr von (2) deswegen nicht streng durchführbar, weil die  $f_v$  nicht unabhängig von  $s$  sind; das Einsetzen eines Mittelwertes für die  $s$ -Abhängigkeit der  $f_v$  muß zu Fehlern führen, da diese Mittelwertbildung zwar nach dem 2. Mittelwertsatz der Integralrechnung zulässig ist, aber die Mittelwerte nicht unabhängig von  $s$  sind. Sehr groß werden diese Fehler für den charakteristischen Verlauf aber nicht sein, da es sich bei der Integration um eine „harmonische Abtastung“ aller  $g$ -Funktionen handelt und die  $f$ -Werte nur monoton mit  $s$  abnehmen. Es ist also damit zu rechnen, daß lediglich die Absolutwerte der Verteilungsfunktionen davon betroffen werden, weil die  $f$ -Werte keine wesentlichen neuen Periodizitäten mit sich bringen. Da aber bei dem von Warren verbesserten Verfahren die Anzahl der in der Umgebung auf der Stelle von  $r$  bis  $r + dr$  liegenden Atome bzw. Elektronen ermittelt werden soll, werden für diese quantitative Bestimmung des Flächeninhalts der Fläche unter einem Maximum die Fehler empfindlicher. Um auch diese zu

<sup>5</sup> P. Debye, Ann. Physik. 46, 809 [1915].

vermeiden, kann aber von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß der Abfall der  $f$ -Werte für alle Atomarten sehr ähnlich ist. Man wird also in erster Näherung die  $s$ -Abhängigkeit der  $f_v$  durch eine gemittelte Abfallfunktion  $\bar{u}(s)$ , multipliziert mit der Elektronenzahl ( $Z_v$ ) der betreffenden Atomart, darstellen können;  $f_v = Z_v \cdot \bar{u}(s) \cdot u(s)$  wird aus den Atomformfaktoren in der Weise ermittelt, daß man  $f_v$  als Funktion von  $s$ , dividiert durch die Elektronenzahl, aufträgt und die so ermittelten Funktionen  $u_v(s)$  für alle in Betracht kommenden Atomarten unter Berücksichtigung der Stärke des Streuvermögens mittelt. Allgemein gesehen, dürfte für die meisten vorkommenden Atomkombinationen dieses Verfahren genau genug sein, jedoch können insbesondere bei leichten Atomen oder bei Kombinationen von leichten mit schweren Atomen auch größere Abweichungen vorkommen, da ja die  $s$ -Abhängigkeit der  $f$ -Werte wesentlich durch die mittlere Entfernung der äußeren Elektronen vom Kern (vor allem bei den leichten Atomen!) bestimmt wird. Man wird sich also in jedem Falle zunächst von der Güte der hier eingeführten Näherung überzeugen müssen; sicher ist jedenfalls, daß sie dem wahren Verlauf gerechter wird als die grobe Methode der Einführung eines Mittelwertes für die  $s$ -Abhängigkeit. Nach Einführung von  $\bar{u}(s)$  wird (2)

$$J(s) = K(s) N \left\{ \sum_{v=1}^m f_v^2 + \bar{u}(s) \int_0^\infty \sum_{v=1}^m Z_v g_v(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right\}.$$

Die Umkehr ist nun nach den üblichen Verfahren durchführbar, und man erhält mit  $g_v(r) = 4\pi r^2 \varrho_v$ ,  $\varrho_0$  = mittlere Elektronendichte:

$$^{5a} \text{ Das Auftreten des Gliedes } 4\pi r^2 \varrho_0 \sum_{v=1}^m Z_v \text{ beruht}$$

darauf, daß die Integralumkehr mit den offenbar divergierenden  $g_v(r)$ -Funktionen nicht zulässig ist. Zerlegt man jedoch die  $g_v(r)$  in  $4\pi r^2 \varrho_0 + g_v'(r)$ , wobei die  $g_v'(r)$  jetzt die Abweichungen von der mittleren Verteilung darstellen und deshalb sicher konvergent sind, so ergibt die Abschätzung des Integrals

$$4\pi r^2 \varrho_0 \bar{u}(s) \sum_{v=1}^m Z_v \int_0^\infty \frac{\sin sr}{sr} dr, \text{ daß es vernachlässigt}$$

werden kann. Diese Tatsache läßt sich gut verstehen, wenn man bedenkt, daß eine vollkommen gleichmäßige Verteilung des streuenden Mediums keine Interferenzen zeigt (mit Ausnahme der Stelle  $\Theta = s = 0$ ). Man gelangt so nach der Umkehr zu einer zu (3) ganz

$$\sum_{v=1}^m Z_v g_v(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 \sum_{v=1}^m Z_v + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \frac{J(s) - K(s) N \sum_{v=1}^m f_v^2}{K(s) N \bar{u}(s)} \sin(sr) ds. \quad (3)$$

Gleichung (3)<sup>5a</sup> kann nach dem von Warren<sup>5b</sup> angegebenen Verfahren ausgewertet werden.

### Die Struktur des Äthylalkohols

Äthylalkohol wurde von Harvey<sup>6</sup> bei Zimmertemperatur und bei  $-75^\circ\text{C}$  sowie von Prietzsck<sup>7</sup> im unterkühlten Zustand bei  $-150^\circ\text{C}$ , wo er bereits fest ist, röntgenographisch untersucht. Von beiden Verfassern wurde die von Zachariasen<sup>8</sup> beim Methylalkohol gefundene Neigung zur Assoziation der Moleküle durch Wasserstoffbrückenbildung der OH-Gruppen auch beim Äthylalkohol bestätigt (s. Abb. 1 und 2). Aus dem Flächeninhalt unter dem Maximum der Verteilungsfunktion  $\sum Z_v g_v(r)$  für den O—H—O-Ab-

stand bei 2,75 Å (s. Abb. 8 und 9) bestimmte Harvey die Anzahl der nächsten O-Nachbarn eines O-Atoms zu 1,2, Prietzsck zu 2. Doch sind die Werte wegen der Anwendung des Mittelungsverfahrens ohne Berücksichtigung des Verlaufs des Streuvermögens mit  $s$  nicht zuverlässig. Den auf fallenden Unterschied der Verteilungsfunktion im unterkühlten Zustand gegenüber den Ergebnissen von Harvey bei  $-75^\circ\text{C}$  oberhalb von 4 Å konnte Prietzsck nicht deuten.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß der gesamte Verlauf der experimentell von Harvey und von Prietzsck ermittelten Verteilungsfunktionen annähernd quantitativ durch die Berücksichtigung

analogen Formel, bei der das Glied  $4\pi r^2 \varrho_0 \sum_{v=1}^m Z_v$  fehlt und  $g_v'(r)$  an Stelle von  $g_v(r)$  steht. Durch Addition

von  $4\pi r^2 \varrho_0 \sum_{v=1}^m Z_v$  auf beiden Seiten der Gleichung erhält man dann (3).

<sup>5b</sup> Siehe z. B. Warren<sup>4</sup>.

<sup>6</sup> G. G. Harvey, J. chem. Physics **7**, 878 [1939].

<sup>7</sup> A. Prietzsck, Z. Physik **117**, 482 [1941]. S. a. W. Kast u. A. Prietzsck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 112 [1941].

<sup>8</sup> W. H. Zachariasen, J. Chem. Physics **3**, 158 [1935].

sichtigung der Rotation an dem von Zacharia-  
sen entworfenen Modell der Assoziation geklärt  
werden kann. Für  $-75^\circ$  — wir wollen diesen Fall  
im Verlauf dieser Arbeit mit „einfach assoziiert“  
gegenüber „mehrfach assoziiert“ bei  $-150^\circ$  be-  
zeichnen — genügt dazu ein Modell von zwei asso-  
ziierten Molekülen, die folgende freie Drehbarkei-  
ten besitzen (s. Abb. 1):

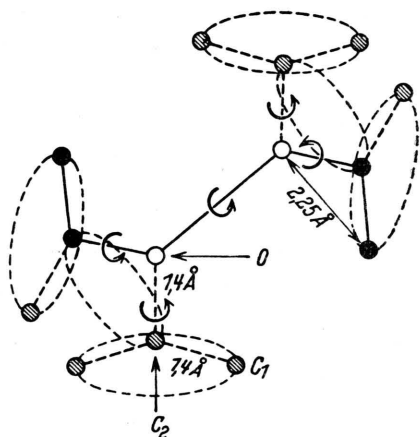


Abb. 1. Modellvorstellung einfach assoziierter Moleküle.

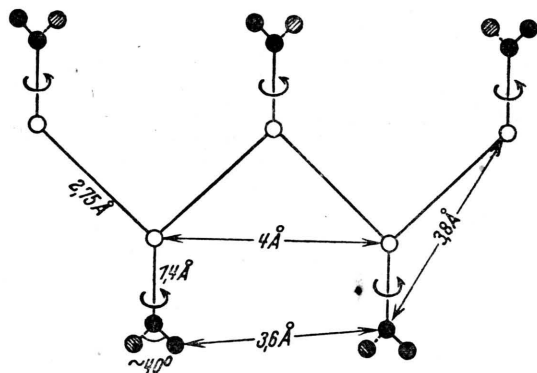


Abb. 2. Modellvorstellung mehrfach assoziierter Moleküle.

Die schraffierten Kreise stellen C-Atome in ge-  
drehten Lagen dar.

1. Rotation um die O—H—O-Bindung,
2. Rotation um die C—O-Bindung.

Es muß hier erwähnt werden, daß infolge des Mini-  
malabstandes der C—C verschiedener Moleküle  
von 3,6 Å eine volle freie Drehbarkeit nicht erreicht  
wird, jedoch spielt diese geringe Drehbehinderung  
für die Berechnung der Verteilungsfunktionen  
keine Rolle. Im mehrfach assoziierten Fall wird  
eine lange Kette mit parallel ausgerichteten Mole-  
külen angenommen, von denen nur noch die End-

glieder eine beschränkte Drehbarkeit besitzen. Die  
Moleküle sind in der Weise parallel gelagert, daß  
alle C- und O-Atome, mit Ausnahme der C-Atome  
der CH<sub>3</sub>-Gruppen in einer Ebene liegen (s. Abb. 2).  
Unter Annahme des nächsten Abstandes zweier C-  
Atome verschiedener Moleküle von 3,6 Å bleibt in  
diesem Falle für die CH<sub>3</sub>-Gruppen, die in Abb. 2  
nach unten oder oben aus der Bildebene heraus-  
treten, noch eine Drehbarkeit von etwa  $40^\circ$  übrig.  
Diese ebene Darstellung der Kette ist nicht selbst-  
verständlich, aber, wie das Endergebnis zeigt, bei  
langen Ketten bevorzugt. Für die Atomabstände  
wurden die in die Abb. 1 und 2 eingetragenen Werte  
angenommen. Unter den angegebenen Bedingun-  
gen wurden nun zunächst die Elektronendichte-  
Verteilungsfunktionen um die Atome C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und  
O (s. Abb. 1) berechnet, wobei zunächst noch die  
Elektronen annähernd im Mittelpunkt vereinigt  
wurden; die „Verschmierung“ wurde nach Ermitt-

lung der resultierenden Summe  $\sum_{v=1}^3 Z_v g_v(r)$  ausge-

führt. Es ergaben sich die in Tab. 1 aufgeführten  
Werte. Daß gelegentlich 2 Abstandsbereiche ange-  
geben werden, liegt daran, daß die CH<sub>3</sub>-Gruppen  
entweder nach oben oder nach unten zeigen können.  
Die Abstandsbereiche der übernächsten Assozia-  
tionsnachbarn wurden bei der Auswertung stärker  
„verschmiert“, als in der Tab. 1 angegeben, weil  
die Ketten ja sicher nicht streng gerade sind.

Die daraus resultierende  $\sum_{v=1}^3 Z_v g_v(r)$  ist in Abb. 3

und 4 aufgetragen und anschließend geglättet wor-  
den. Für die Elektronenzahl  $Z$  wurde der Ein-  
fachheit halber sowohl für die C als auch für die  
O 26/3 genommen, da die geringfügigen Abwei-  
chungen keinen merklichen Einfluß auf den cha-  
rakteristischen Verlauf der Verteilungsfunktionen  
haben dürften.

Hier muß nun erwähnt werden, daß die so er-

mittelte  $\sum_{v=1}^3 Z_v g_v(r)$  noch nicht die gesamte Um-  
gebung, sondern nur den Teilbereich des Modells  
erfaßt. Es ergibt sich somit eine neue Schwierig-  
keit, die Verteilungsfunktion des Außengebietes  
aus der Modellvorstellung abzuschätzen. Es muß  
ermittelt werden, welcher Teil der Oberfläche der  
um das betrachtete Atom mit dem Radius  $r$  gezo-  
genen Kugel in den Außenraum und welcher Teil



	$g_{C_1}(r)$	$g_{C_2}(r)$	$g_O(r)$
A. Einfach assoziiert:	1 C 1,4 Å 1 O 2,25 Å 1 O 3,8 – 4,9 Å 1 C 4,2 – 7,5 Å 1 C 3,6 – 7,2 Å	1 C 1,4 Å 1 O 1,4 Å 1 O 3,8 Å 1 C 4,6 – 5,1 Å 1 C 4,1 – 6,1 Å	1 C 1,4 Å 1 C 2,25 Å 1 O 2,7 Å 1 C 3,8 Å 1 C 3,6 – 4,9 Å
B. Mehrfach assoziiert:			
innermolekulare Abstände	1 C 1,4 Å 1 O 2,25 Å	1 C 1,4 Å 1 O 1,4 Å	1 C 1,4 Å 1 C 2,25 Å
gegenüberliegende nächste Assoziationsnachbarn	2 O 4,1 – 4,6 Å 2 C 5,3 – 5,8 Å 2 C 5,5 – 6,3 oder 6,0 – 6,8 Å	2 O 3,8 Å 2 C 5,1 Å 2 C 5,3 – 5,8 Å	2 O 2,7 Å 2 C 3,8 Å 2 C 4,1 – 4,6 Å
gegenüberliegende übernächste Assoziationsnachbarn	2 C 6,6 – 7,6 Å 2 C 7,6 – 8,6 Å 2 C 7,4 – 9,1 Å	2 O 6,9 Å 2 C 7,6 Å 2 C 7,6 – 8,6 Å	2 O 6,3 Å 2 C 6,9 Å 2 C 6,6 – 7,6 Å
nebeneinanderliegende nächste Assoziationsnachbarn	2 C 3,6 – 5,2 oder 3,9 – 5,7 Å 2 C 3,6 – 4,7 Å 2 O 4,0 – 5,0 Å	2 C 3,6 – 4,7 Å 2 C 4,0 Å 2 O 4,15 Å	2 O 4,0 Å 2 C 4,15 Å 2 C 4,0 – 5,0 Å
nebeneinanderliegende übernächste Assoziationsnachbarn	2 C 6,8 – 9,2 oder 7,2 – 9,5 Å 2 C 7,7 – 8,7 Å 2 O 7,8 – 8,9 Å	2 C 8,0 Å 2 O 8,1 Å 2 C 7,7 – 8,7 Å	2 O 8,0 Å 2 C 8,1 Å 2 C 7,8 – 8,9 Å

Tab. 1. Atomabstände zur Berechnung der Elektronendichte-Verteilungsfunktionen.

davon in den Wirkungsbereich des Modells fällt. Unter der Annahme, daß der kleinste C—C-Abstand etwa 3,6 Å und der geringste C—O-Abstand etwa 3,4 Å beträgt, wurde der Anteil des Außengebiets verhältnismäßig grob aus den oben erwähnten Kugelschnitten berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5, für alle 3 Verteilungsfunktionen gemittelt, angegeben. Dazu ist noch zu bemerken, daß der kleinste O—O-Abstand nicht in die Rechnung

einbezogen wurde, da ja fast alle Atome als assoziiert angesehen werden, also dieser Anteil im wesentlichen in der Modellvorstellung enthalten ist.

Für den einfach assoziierten Fall ist die Abschätzung der Verteilungsfunktion für das Außengebiet einfach; hier ist wegen der Mannigfaltigkeit

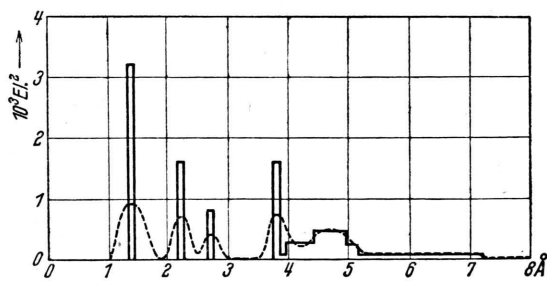


Abb. 3.

3  $\sum_{v=1}^3 Z_v g_v(r)$  für den Fall einfach assoziierter Moleküle.

— ungeglättete Funktion  
 --- geglättete Funktion

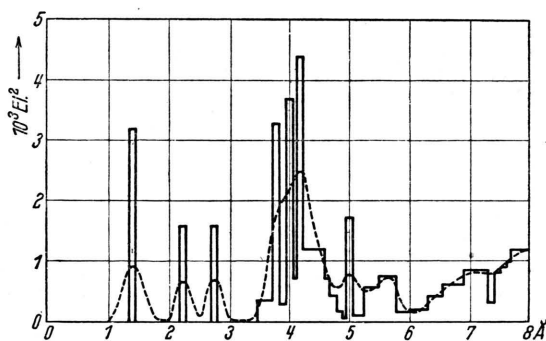


Abb. 4.

3  $\sum_{v=1}^3 Z_v g_v(r)$  für den Fall mehrfach assoziierter Moleküle.

— ungeglättete Funktion  
 --- geglättete Funktion

der Gestalt zweier assoziierter Moleküle (s. Abb. 1) nur mit einem Maximum bei etwa 4,0 bis 4,3 Å zu rechnen, da dieser Abstand aus bisherigen Ergebnissen für  $\text{CH}_3$ -Gruppen bevorzugt ist; bei größeren Abständen wird sie schnell in die mittlere Verteilung übergehen.

Im mehrfach assoziierten Falle liegen die Verhältnisse nicht so einfach, weil die verhältnismäßig starre Kettenform mit den nur wenig drehbaren  $\text{CH}_3$ -Gruppen, die aus der Kettenebene um etwa 1,3 Å heraustreten, nicht ein so starkes Maximum

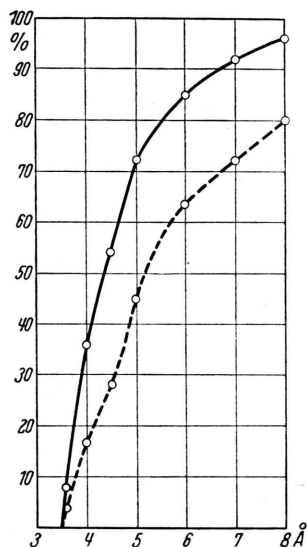


Abb. 5. Abschätzung des prozentualen Anteils des Außengebiets.

— einfach assoziierte Moleküle  
--- mehrfach assoziierte Moleküle

bei etwa 4 Å erwarten läßt, da sich nur ein Teil der C- oder O-Atome bis auf diesen Abstand nähern kann. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach der einen oder der anderen Seite weisen, also ist mit einer Verschiebung des Maximums in die Gegend von 5–6 Å zu rechnen, während im Anschluß daran wegen der verhältnismäßig starren Kettenform noch ein Minimum zu erwarten ist. Die Maxima dürfen nicht so hoch gewählt werden, daß die Gesamtfläche über der mittleren Verteilung größer ist als die Fläche der Minima unter der mittleren Verteilung, wobei man noch berücksichtigen muß, daß ein Teil durch die innermolekularen Abstände in Anspruch genommen wird. Jedoch ist der Einfluß der Höhe der gewählten Verteilungsfunktionen auf den charakteristischen Verlauf der Maxima und Minima von

untergeordneter Bedeutung, da durch sie auch nur die Höhe, nicht aber die Form der resultierenden Verteilungsfunktion beeinflusst wird.

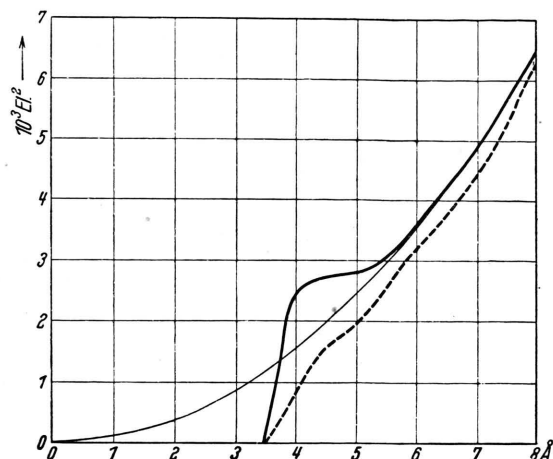


Abb. 6. Einfach assoziierte Moleküle.

— mittlere Verteilung  
— angenommene Verteilungsfunktion im Außengebiet  
--- Anteil zur  $\sum Z_V g_V(r)$  (s. Abb. 5).

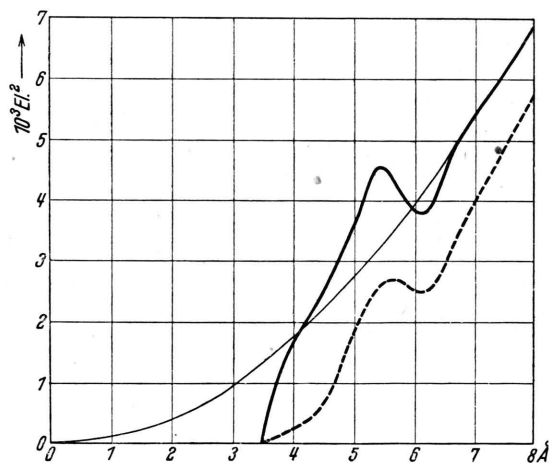


Abb. 7. Mehrfach assoziierte Moleküle.

— mittlere Verteilung  
— angenommene Verteilungsfunktion im Außengebiet  
--- Anteil zur  $\sum Z_V g_V(r)$  (s. Abb. 5).

In Abb. 6 und 7 sind die so abgeschätzten Verteilungsfunktionen für beide Fälle eingetragen und der prozentuale Anteil zu den  $g(r)$ -Funktionen aus der Abschätzung des prozentualen Anteils des Außengebietes ermittelt; Abb. 8 und 9 zeigen das Endresultat, verglichen mit den experimentellen Ergebnissen von Harvey und von Prietzsck.

Daß die hier zunächst etwas willkürlich erscheinende Einführung der Verteilungsfunktionen des Außengebietes den charakteristischen Verlauf nicht wesentlich beeinflußt, sieht man am besten daraus, daß der so berechnete Anteil des Außengebietes in Abb. 6 und 7 keine wesentlichen Maxima oder Minima mit sich bringt. In Abb. 6 ist die resultierende Funktion vollkommen glatt, in Abb. 7 ist ein einziges, breites Maximum vorhanden. Ließe man es wegfallen, so bliebe der charakteristische Verlauf der Verteilungsfunktion bestehen, da weder das Minimum bei 6,2 Å, noch das leichte Maximum

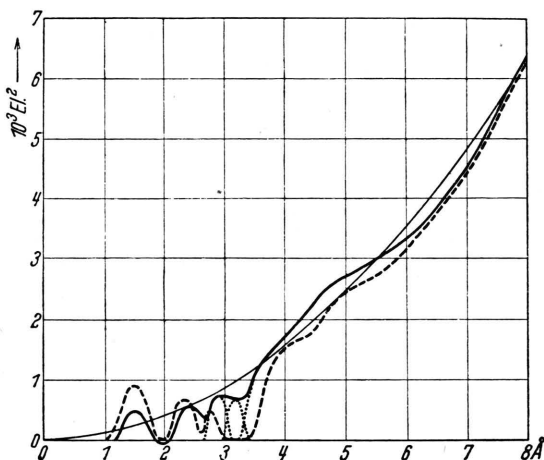


Abb. 8. Einfach assoziierte Moleküle.

— mittlere Verteilung  
 —  $\sum Z_\nu g_\nu(r)$  experimentell nach Harvey ( $-75^\circ$ )  
 ---  $\sum Z_\nu g_\nu(r)$  berechnet

bei 5,7 Å dadurch beseitigt würden. Man hätte an dieser Stelle auch den umgekehrten Weg einschlagen und die Verteilungsfunktion des Außengebietes so bestimmen können, daß eine möglichst gute Anpassung an die experimentellen Daten erzielt würde. Nur darf die sich daraus ergebende Verteilungsfunktion keine neuen, mit der Modellvorstellung nicht zu vereinbarenden Maxima oder Minima enthalten.

Die Übereinstimmung des charakteristischen Verlaufs von Theorie und Experiment in Abb. 8 und 9 ist sehr gut, wenn man bedenkt, wie grob der Anteil des Außengebietes abgeschätzt wurde; sie ist eine starke Stütze für die Richtigkeit der für die beiden Temperaturen entworfenen Modellvorstellungen.

Da der theoretische Verlauf der Funktionen im allgemeinen etwas tiefer liegt als der experimen-

telle, beruht mehr auf Fehlern in der Abschätzung des Außengebietes als auf solchen in der Wahl der Verteilungsfunktionen des Außengebietes. Anscheinend ist die Kugelform der Wirkungsbereiche der Moleküle eine zu grobe Annahme und wohl besonders an Bindungsstellen zu verfeinern. Eine merkliche Änderung des Gesamtbildes kann aber eine solche Verfeinerung nicht mit sich bringen.

Es besteht nur eine erhebliche Abweichung zwischen Theorie und Experiment: das Maximum im einfach assoziierten Falle bei 2,8 Å weist eine erhebliche Unsymmetrie nach größeren  $r$ -Werten

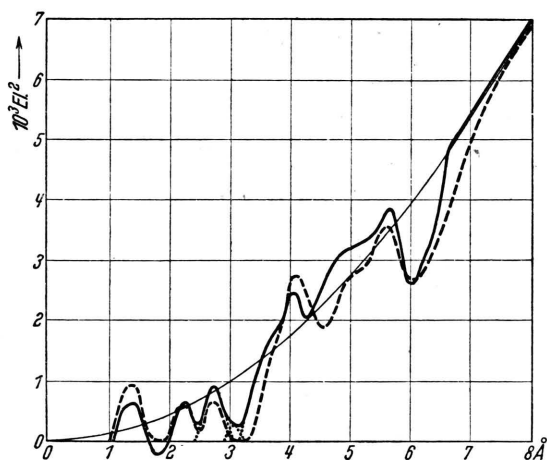


Abb. 9. Mehrfach assoziierte Moleküle.

—\* mittlere Verteilung  
 —\*  $\sum Z_\nu g_\nu(r)$  experimentell nach Prietzschk ( $-150^\circ$ )  
 ---  $\sum Z_\nu g_\nu(r)$  berechnet

hin auf; auch bei  $-150^\circ$  ist sie noch vorhanden, aber merklich vermindert. Der krasse Unterschied bei beiden Temperaturen kann nicht lediglich ein Temperatureffekt sein, da es den Anschein hat, daß sich in der Harvey'schen Verteilungsfunktion zwei Maxima überlagern, das eine etwa bei 2,8 Å, das zweite bei 3,2 Å. Eine grobe Abschätzung nach graphischer Zerlegung der Funktion in 2 Maxima an dieser Stelle ergab, daß der Flächeninhalt des 2. Maximums etwa 40 % des 1. beträgt (s. punktierte Aufteilung des Maximums bei 2,8 Å in Abb. 8 und 9). Es ist ziemlich selbstverständlich, daß dieses 2. Maximum auch einem O—O-Abstand zukommen muß. Da der Wert 3,2 Å für das angenommene 2. Maximum sehr gut zu dem röntgenographisch bestimmten van der Waalsschen Bindungsabstand zweier OH-Gruppen paßt, ist es wahrscheinlich, daß hier eine Vorstufe zur Assoziation vorliegt.

Es ist einleuchtend, daß die Assoziation nur unter einem bestimmten Valenzwinkel zwischen der innermolekularen O—C-Bindung und der intermolekularen O—O-Bindung (nach der Modellvorstellung etwa  $135^\circ$ ) erreicht werden kann. Weiterhin ist unwahrscheinlich, daß sich 2 Moleküle sofort in der richtigen Lage treffen werden, bzw. die Ausrichtung der Moleküle zueinander wegen der geringen Bindungsenergie der Assoziation bereits bei der Annäherung bewirkt wird. Nimmt man also an, daß die endgültige Ausrichtung der Moleküle im van der Waalsschen Abstand 3,2 Å erfolgt und die Assoziation (2,8 Å Abstand) bei Erreichung des Sollwertes des Valenzwinkels vollzogen wird, so klärt sich das Verhalten des Maximums mit Sinken der Temperatur ohne weiteres auf, da der Bildungsvorgang ja immer mehr zugunsten beständiger Assoziationen in den Hintergrund tritt und schließlich beim Festwerden „einfriert“.

Da Äthylalkohol bei  $-75^\circ$  flüssig ist, muß bei dieser Temperatur das Gesamtbild der Assoziation ein dynamisches sein. Es werden zwar nicht alle in der Vorstufe der Assoziation befindlichen Moleküle endgültig assoziiert werden, da die Zerfallswahrscheinlichkeit der Vorstufe sicher höher ist als die der Endstufe, aber ein Teil wird den Endzustand erreichen, der gleiche Teil der bereits assoziierten Moleküle muß aber wegen des Gleichgewichts auch wieder zerschlagen werden. Da das Beugungsbild durch das Modell zweier assoziierter Moleküle bereits erklärt wird, ist anzunehmen, daß der größte Teil der assoziierten Moleküle Zweier-Gruppen bildet und größere Kettenlängen selten vorkommen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit für lange Ketten sehr stark anwachsen muß. Die stärkste Stütze für die hier entworfene Vorstellung ist die bei etwa 3,8 Å befindliche Ausbuchtung des

starken Anstiegs bei 4 Å, die dem Abstand C—O zweier assoziierter Moleküle entspricht und in beiden Fällen wenig verändert ist. Wenn wir Abb. 1 und 2 betrachten, so stellen wir fest, daß dieses der einzige intermolekulare Abstand ist, der neben dem O—O-Abstand als fester, durch die Drehbarkeit der Moleküle nicht beeinflussbarer Abstand auftritt.

Für den mehrfach assoziierten Fall läßt sich nun der Gesamtverlauf der Verteilungsfunktion leicht verstehen. Die Maxima und Minima oberhalb 3,5 Å sind nach unserer Modellvorstellung auf die Aufhebung der freien Drehbarkeit der assoziierten Moleküle untereinander zurückzuführen; lediglich für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen bleibt noch eine geringe Drehbarkeit von etwa  $40^\circ$  übrig; werden die Verteilungsfunktionen ohne diese berechnet, so wird der Unterschied zwischen dem Minimum bei etwa 5,3 Å und dem Maximum bei 5,7 Å viel ausgeprägter und somit eine schlechtere Anpassung an die experimentellen Ergebnisse erzielt.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß das Maximum bei 4 Å nicht nur, wie Prietzsck es annahm, den Äthylgruppen allein zuzuordnen ist, sondern praktisch gleich viele O—O- und O—C-Abstände in dieses Gebiet fallen. Die Angabe von 6,2 nächsten Äthylnachbarn dürfte daher völlig unzutreffend sein.

Diese Arbeit mag ein weiterer Beitrag zu der Erkenntnis sein, daß zur Deutung eines Flüssigkeitsbildes auf röntgenographischem Wege keineswegs die Zuordnung der Maxima im Beugungsbild ausreicht, sondern lediglich die Klärung des Gesamtverlaufs der Verteilungsfunktion befriedigenden Aufschluß über die Struktur der Flüssigkeit geben kann.

Hrn. Prof. Dr. F. Laves möchte ich an dieser Stelle für anregende Diskussionen und besonders dafür, daß er mir die Voraussetzungen zur Durchführung dieser Arbeit geschaffen hat, herzlich danken.