

lungen festgestellten Häufigkeitsverteilungen, wenn man aus unseren Gefrierkernspektren als den Verteilungskurven für die Temperatur des Gefrierereinsatzes die „integralen“ Kurven für die Häufigkeit von Unterkühlungen bis zu bestimmten Temperaturen errechnet.

In der Atmosphäre erfolgt die Eisbildung nach Pepler hauptsächlich um -12°C , also in unserem zweiten Maximum. Aus dem konformen Verlauf seiner damit eigentlich nicht verträglichen Kurve der atmosphärischen Unterkühlungen — aus dem Vereisungsbeginn am Flugzeug — mit unserer integralen Kurve für genügend frische Kerne (zu Kurve 19) haben wir damals geschlossen, daß unter gewissen Bedingungen eigentlich auch um -4°C in der Atmosphäre eine bevorzugte Eisteilchenbildung vorkommen müßte. Inzwischen hat Schwerdtfeger¹⁶ nachweisen können, daß bei der Schauerbildung über See zumindest im Sommer, in einer erheblichen An-

¹⁶ W. Schwerdtfeger, Meteor. Rundschau 1, 453 [1948].

zahl von Fällen aber auch in den übrigen Jahreszeiten, der -12°C -Bereich gar keine bevorzugte Rolle spielt, wogegen gerade der Bereich um -4°C mit bemerkenswerter Häufigkeit hervortritt. Schwerdtfegers Darstellung, daß eine entscheidende Wirkung der Gefrierkerne erst bei -12°C angenommen würde, bedarf allerdings nach unseren Ergebnissen einer Richtigstellung dahingehend, daß die Wirksamkeit der Gefrierkerne von uns experimentell ermittelt worden ist und schon das früher⁶ veröffentlichte Gefrierkernspektrum die beiden Maxima bei -4°C und um -12°C zeigte. Eine Bevorzugung des ersten Maximums bei der Schauerbildung bedeutet nach unseren neuen Ergebnissen die vorwiegende Wirkung von frischen, abgetrockneten Kernen (gemäß unserer Kurve 19), wobei sogar an eine Impfung durch Salzteilchen (gemäß unserer Kurve 10 a) zu denken wäre.

Die beobachtete Wirkung der Kerne im ersten Maximum macht es auch verständlich, daß in der Natur größere Wassermengen nie merklich unterkühlt sind.

Zur Relaxation und Assoziation von polaren Kettenmolekülen in der reinen Flüssigkeit

Von G. KLAGES und G. KREMLING

Aus dem Physikalischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 5a, 675—682 [1951]; eingegangen am 13. Dezember 1950)

Absorptions- und Dispersionsmessungen im Gebiet von 10 bis 300 m an langkettigen aliphatischen Chloriden und Alkoholen in der reinen Flüssigkeit werden nach der Debye-Ramm-schen Theorie der Rotationsbehinderung und der Onsagerschen Theorie diskutiert und mit Messungen in der verdünnten Lösung verglichen. Die nichtassoziierenden Chloride zeigen eine größere Dipolbeweglichkeit in der reinen Flüssigkeit, die auf eine besondere Flüssigkeitsstruktur (Parallellagerung der Ketten) zurückgeführt wird. Bei den Alkoholen sinkt die Beweglichkeit durch Assoziation, die mit zunehmender Kettenlänge monoton abnimmt. Die exakte Ermittlung des Assoziationsgrades macht noch Schwierigkeiten, da bei den langkettigen Alkoholen noch eine Dipolbeweglichkeit innerhalb der Komplexe vorhanden ist, was aus dem angedeuteten Auftreten von mehreren Relaxationszeiten und Dipolabsorption im glasigen und kristallinen Zustand geschlossen wird.

Die Größe der Relaxationszeit von Dipolmolekülen in der Flüssigkeit, die bestimmend ist für die Lage des Gebiets der Dipolverluste und anomalen Dispersion im elektromagnetischen Spektrum¹, wird durch mehrere Faktoren bedingt. Neben der Größe und Form des Moleküls, seiner inneren Beweglichkeit und der Lokalisierung des Dipols spielen die Wechselwirkungskräfte des Moleküls mit seiner Um-

gebung eine entscheidende Rolle. Sie können in erster Näherung — besonders bei verdünnten Lösungen in einem unpolaren Lösungsmittel — durch eine Reibungsgröße erfaßt werden, die der makroskopisch gemessenen Viskosität η proportional ist. In der reinen Flüssigkeit ruft die Wechselwirkung eines Dipolmoleküls mit den Nachbardipolen die Ausbildung einer gewissen Orientierung der Dipole hervor, aus der zusätzliche Wechselwirkungskräfte resultieren.

¹ P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.



Weicht nun, wie bei Kettenmolekülen, die Molekülform stark von der Kugelgestalt ab, so entsteht außerdem noch in Elementarbereichen der Flüssigkeit eine quasikristalline Struktur, die wesentlich nur in der Geometrie der Moleküle ihren Ursprung hat. Innerhalb einer solchen Struktur ist ein Molekül bei der Rotation anderen Behinderungskräften unterworfen als in einer Umgebung nahezu kugelförmiger Moleküle, auch wenn bei Strömungsuntersuchungen beide Medien die gleiche Zähigkeit η zeigen. Anzeichen für einen solchen Effekt wurden in einer früheren Untersuchung² bei den aliphatischen Chloriden längerer Kettenlänge gefunden. Bei ihnen ist wegen der Größe des Cl-Atoms das Moment nicht an der Moleküloberfläche lokalisiert, so daß keine Assoziation zu langlebigen Komplexen in der Flüssigkeit erfolgen kann. Dagegen assoziieren die entsprechenden Alkohole durch Wasserstoffbrückenbildung zum O-Atom eines benachbarten Moleküls, wodurch sich rotierendes Volumen und Relaxationszeit vergrößern.

Im folgenden soll das dielektrische Verhalten der langkettigen aliphatischen Chloride und Alkohole, die sich nur in der Natur der polaren Gruppe unterscheiden, miteinander verglichen werden, als typische Vertreter von assoziierenden und nichtassoziierenden Flüssigkeiten mit sonst geometrisch gleicher Molekülstruktur. Es kann damit ein Beitrag³ geliefert werden zur Frage, wie weit Relaxationsmessungen Aufschluß über besondere Flüssigkeitsstrukturen und Assoziation geben können.

A. Chloride

Die exakte Auswertung der früheren Messungen^{2,4} war durch den Umstand erschwert, daß bei *n*-Dodecylchlorid und *n*-Cetylchlorid der reelle Anteil ϵ' der DK bei 1,5 m Wellenlänge noch nicht den statischen Wert angenommen hat, obwohl innerhalb der Meßfehlergrenze ϵ' sich nicht mehr mit der Frequenz ändert, so daß die obere Grenze des Dispersionsgebiets erreicht sein müßte. Es besteht dann einmal die Möglichkeit, daß die Dispersionskurve stetig, aber sehr flach bei noch längeren Wellen in den statischen Wert einmündet, oder zweitens könnte noch ein getrenntes Absorptionsgebiet bei sehr viel längeren Wellen existieren. Ohne Klärung dieser Alternative ist die Ermittlung eines Wertes für die Relaxationszeit der reinen Flüssigkeit, der zur Erfassung der

λ	10 cm	36,6 cm	4,03 m	10,8 m
Methode	Dispersion 2. Drudesche Methode		Absorption Dipol- erwärmung Dekrement im Resonanzkreis	
$\tau \cdot 10^{11}$ sec	1,85	3,7	4,06	5,1

Tab. 1. Dodecylchlorid. Relaxationszeit τ in Abhängigkeit von der Wellenlänge. 23°C.

Struktureinflüsse mit dem in verdünnter Lösung in Beziehung gesetzt werden kann, noch unsicher.

Wir haben daher Dispersions- und Absorptionsmessungen an Dodecylchlorid⁵ als reiner Flüssigkeit im Gebiet von 300 m bis 10 m durchgeführt. Es fand dazu eine der gebräuchlichen Resonanzmethoden Verwendung, in der man ϵ' aus der Lage der Resonanzkurve und ϵ'' aus der Zunahme des log-Dekrements, ermittelt aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve, bestimmt. Im gesamten Temperaturbereich vom Schmelzpunkt bei $-16,5^\circ\text{C}$ bis 60°C ergab sich für keine Frequenz eine Dispersion, so daß ein zweites der Dipolorientierung zuzuschreibendes Dispersionsgebiet nicht vorhanden sein dürfte. Bei 23°C ist gleichbleibend von 10,8 bis 300 m $\epsilon' = 4,15$, während für 1,5 m früher 4,10 gemessen wurde, so daß also ein langer, flacher Ausläufer der Dispersionskurve oberhalb von 100 cm vorliegt.

Bei 30 und 10,8 m zeigt die Flüssigkeit im unteren Teil des untersuchten Temperaturbereichs Absorption, so daß aus dem ermittelten ϵ'' die Debyesche Relaxationszeit τ zu berechnen ist¹. Vergleichen wir zunächst die mit verschiedenen Meßmethoden sich ergebenden Werte von τ für eine Temperatur (23°C) (Tab. 1). Der systematische Gang der so errechneten formalen Relaxationszeit mit der Meßwellenlänge läßt auf die Beteiligung von mehreren Relaxationszeiten bei der Orientierung der Dipole im elektrischen Felde schließen. Wie schon früher diskutiert⁴, ist das in Übereinstimmung mit der Molekülstruktur des aliphatischen Chlorids, da freie Drehbarkeit um jede einzelne C-C-Bindung innerhalb der Kette anzunehmen ist, so daß die Einstellung des am Kettenende lokalisierten Moments durch die Rotationsdiffusion polarer Gruppen verschiedener Größe und Relaxationszeit möglich ist. Außerdem kann die Molekülform geometrisch von der gestreckten bis zur geknäuelten variieren, wobei die Relaxationszeit sich

² E. Fischer u. G. Klages, Physik. Z. **40**, 721 [1939].

³ E. Fischer, Z. Physik **127**, 49 [1949].

⁴ G. Klages, Physik. Z. **43**, 151 [1942].

⁵ Für die freundliche Überlassung der Chloride und Alkohole sind wir Hrn. Prof. Dr. Blaser, Henkel-Werke, Düsseldorf, sehr zu Dank verpflichtet.

$t^{\circ}\text{C}$	ϱ	$\eta \cdot 10^2$	ϵ''	$\tau \cdot 10^{11}$ sec	$\tau/\eta \cdot 10^9$	$\tau/\eta \cdot 10^9$ Verd. Lös.	R'	R	R'/R
— 10	0,887	6,00	0,072	10,8	1,79	6,78	0,264	0,638	0,413
0	0,879	4,33	0,056	8,9	2,06	6,54	0,316	0,655	0,482
10	0,872	3,38	0,043	7,27	2,14	6,30	0,339	0,673	0,505
20	0,864	2,70	0,032	5,76	2,14	6,10	0,350	0,687	0,510

Tab. 2. Dodecylchlorid. 10,8 m. Diskussion nach Debye und Ramm.

nach Perrin⁶ mit wachsender Streckung vergrößert, so daß insgesamt eine kontinuierliche Relaxationszeitverteilung resultiert, die derjenigen ähnlich sein wird, die Kirkwood und Fuoss⁷ für Polyvinylchlorid theoretisch abgeleitet haben.

Die gemessene Relaxationszeit am langwelligen Ende des Absorptionsbereichs, d. h. bei 10,8 m — als Langwellenrelaxationszeit τ_L bezeichnet —, stellt dabei den Schwerpunkt des Relaxationszeitspektrums dar, wenn man jede Relaxationszeit mit einem Gewicht $G(\tau)$ belegt, das ein Maß für ihre Beteiligung am gesamten Vorgang ist. Es gilt:

$$\tau_L = \frac{\int_0^{\infty} G(\tau) \tau \, d\tau}{\int_0^{\infty} G(\tau) \, d\tau}$$

Wenn man Einflüsse der Flüssigkeitsstruktur auf die Relaxation der reinen Flüssigkeit untersuchen will, sind natürlich nur die Größen τ_L von reiner Flüssigkeit und verdünnter Lösung miteinander vergleichbar. In verdünnter Lösung betrug bei Fischer die Meßwellenlänge 4,03 m, während die Mitte des Dispersionsgebiets bei etwa 1 cm zu erwarten ist, so daß sich hieraus ebenfalls die Langwellenrelaxationszeit ergibt. Auf Grund der neuen Messungen kann nun für einen ganzen Temperaturbereich in Tab. 2 der Vergleich gezogen werden⁸. Da hierbei die Relaxationszeiten auf gleiche Viskosität bezogen werden müssen, sind Zähigkeit und Dichte der reinen Flüssigkeit neu bestimmt. Die Vergleichswerte der verdünnten Lösung kann man aus dem gemessenen Wert bei 23°C $\tau = 3,72 \cdot 10^{-11}$ sec unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von τ/η (proportional $1/T$) berechnen. Für die Diskussion wurde zunächst die Debye-Rammsche Theorie der Rotationsbehinderung⁹ der Dipole in der reinen Flüssigkeit

infolge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zugrunde gelegt. Danach soll die reduzierte Relaxationszeit in der reinen Flüssigkeit gegenüber der in der verdünnten Lösung erniedrigt sein um einen Faktor R' , der im Grenzfall hoher DK gleich ist dem entsprechenden Reduktionsfaktor R für den Dipolanteil der Molekularpolarisation¹⁰. R und R' sind in Tab. 2 aufgenommen, wobei für das Dipolmoment 2,02 D, der Literaturwert für *n*-Propylchlorid, gesetzt ist, unter der Annahme, daß sich das Moment in erster Näherung nicht mit der Kettenlänge ändert, was an den aliphatischen Alkoholen experimentell verifiziert ist. Bei den bisher untersuchten nichtassoziierenden Flüssigkeiten^{2,3} war die Vorhersage der Debye-Rammschen Theorie annähernd erfüllt, während bei den aliphatischen Chloriden, wie schon früher festgestellt, R' viel zu klein ist. Dieses wurde als Anzeichen für den eingangs erwähnten besonderen Struktureffekt gedeutet, indem angenommen wurde, daß im Relaxationszeitspektrum des Moleküls, infolge bevorzugter Parallellagerung der Ketten in der reinen Flüssigkeit, die großen Werte verschwinden oder in ihrem Gewicht G stark geschwächt sind, so daß der gemessene Schwerpunkt der Verteilung — die Langwellenrelaxationszeit — sich verkleinert. Die verschwindenden großen τ -Werte sind Rotationen des gestreckten Moleküls um eine kurze Achse zugeordnet, die in der Flüssigkeit nicht oder nur sehr wenig angeregt sind. Der jetzt mögliche Vergleich bei mehreren Temperaturen läßt einen Gang in den Verhältnisswerten R'/R erkennen, der auf eine Verminderung des Ordnungszustandes der Flüssigkeit bei steigender Temperatur hindeutet.

Für den Reduktionsfaktor der Orientierungspolarisation R liefert die Debyesche Theorie eine Beziehung mit der Behinderungsenergie E eines Dipols im resultierenden Feld seiner Nachbarn

$$R = 1 - L^2(E/kT),$$

⁶ F. Perrin, J. Physique Radium **5**, 497 [1934].

⁷ I. G. Kirkwood u. R. M. Fuoss, J. chem. Physics **9**, 329 [1941].

⁸ In der früheren Arbeit war das nur für eine Temperatur möglich. Außerdem ist der Wert für die verdünnte Lösung inzwischen von E. Fischer, Z. Naturforschg. **4a**, 709 [1949], berichtet worden.

⁹ P. Debye u. W. Ramm, Ann. Physik (5) **28**, 28 [1937].

¹⁰ P. Debye, Physik. Z. **36**, 100 [1935].

wenn $L(x)$ die bekannte Langevin-Funktion $\text{Erg } x = \frac{1}{x}$ ist. Da diese Energie durch Wechselwirkung von Dipolen entsteht, muß sie proportional der Dipolfeldstärke, also umgekehrt proportional der 3. Potenz des mittleren Dipolabstands \bar{r} sein¹¹. Weil \bar{r}^3 aber in erster Näherung der Dichte ρ umgekehrt proportional ist, müßte E/ρ bei verschiedenen Temperaturen für eine Substanz konstant sein. Das trifft für das mehr kugelförmige Chlorbenzol zu, während zwischen -10 und 60°C für Dodecylchlorid E/ρ mit der Temperatur um 6% abfällt. Hier ist also bei tieferen Temperaturen die Molekularpolarisation kleiner, als man es nach den Messungen bei 60°C und dieser Rechnung erwarten sollte. Vielleicht ist dies ein Hinweis auf eine Verringerung des wirksamen mittleren elektrischen Moments, verursacht durch das bei sinkender Temperatur fortschreitende Einfrieren der oben besprochenen Rotationen, bei dem die zugehörigen Momentkomponenten für die Polarisation unwirksam werden. Ihre Quadrate sind die Werte der Verteilungsfunktion $G(\tau)$. Dieses Ergebnis der genaueren Analyse der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation wäre dann im Einklang mit dem der Relaxationsmessungen. Letztere schließen eine Deutung durch unpolare Assoziation aus, bei der die Relaxationszeit größer werden müßte.

Die Onsagersche Theorie¹², die man ebenfalls zur Diskussion heranziehen kann, geht nun von anderen physikalischen Voraussetzungen aus. Sie berechnet das innere Feld aus der Rückwirkung, die der Dipol auf seine als Kontinuum angenommene Umgebung ausübt, und verwendet dieses zur Berechnung der Molekularpolarisation. Es ergibt sich dann ebenfalls eine Verringerung der Orientierungspolarisation gegenüber dem Wert, den man aus dem Dipolmoment des Moleküls erwartet, um einen Faktor R_0

$$R_0 = \frac{3 \epsilon_0 (n^2 + 2)}{(2 \epsilon_0 + n^2) (\epsilon_0 + 2)}.$$

In Abb. 1 ist dieser Onsagersche Reduktionsfaktor mit dem gemessenen wirklichen verglichen. Man sieht, daß sich beide Kurven für höhere Temperaturen einander nähern, was anschaulich verständlich ist, da für höhere Temperaturen der Onsagersche Kontinuumsansatz eher berechtigt erscheint als für tiefere. Chlorbenzol zeigt denselben Verlauf beider Faktoren.

In Ausweitung der Onsagerschen Theorie auf Wechselfelder wird nun angenommen¹³, daß die

$t^\circ\text{C}$	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ sec	$\tau_0/\eta \cdot 10^9$	$(\tau_0/\eta) : (\tau/\eta)$ Verd. Lösung
-10	15,3.	2,56	0,383
0	12,5	2,89	0,443
10	10,1	2,97	0,470
20	7,85	2,91	0,477

Tab. 3. Dodecylchlorid. 10,8 m. Diskussion nach Onsager.

Relaxationszeit in der reinen Flüssigkeit dieselbe ist wie in der verdünnten Lösung, lediglich variiert durch die unterschiedliche Viskosität. Aus dem gemessenen ϵ'' erhält man nach Onsager-Kirkwood dann eine andere reduzierte Relaxationszeit τ_0/η , die direkt mit dem Wert in der verdünnten Lösung in Beziehung

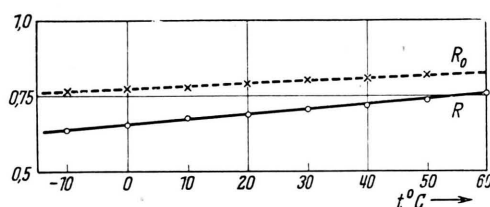


Abb. 1. *n*-Dodecylchlorid. Reduktionsfaktor der Molekularpolarisation gemessen (R) und theoretisch nach Onsager (R_0).

gesetzt werden kann. Der Unterschied zur Relaxationszeit τ nach Debye ist gegeben durch¹⁴:

$$\tau = \frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2} \cdot \frac{1}{1 - \zeta(\epsilon_0)} \tau_0.$$

Für die Funktion $\zeta(\epsilon_0)$ gilt am langwelligen Ende des Dispersionsbereichs

$$\zeta = \frac{n^2 (\epsilon_0 - n^2)}{\epsilon_0 (2 \epsilon_0 + n^2)}.$$

Sie verschwindet für hohes ϵ_0 und hat bei $\epsilon_0 \approx 5$ ein Maximum. Rein formal entspricht der Faktor von τ_0 dabei dem Debyeschen Reduktionsfaktor R' , da ja τ_0 auch für die Relaxation in der verdünnten Lösung gilt.

In Tab. 3 sind nun die Onsagerschen Relaxationszeiten berechnet. Wie auch in der obigen Diskussion nach Debye-Ramm sind sie in der reinen Flüssigkeit zu klein und nähern sich mit steigender Temperatur etwas den erwarteten Werten.

B. Alkohole

Nachdem so ein Überblick über das dielektrische Verhalten von nicht assoziierenden aliphatischen

¹¹ F. H. Müller, Physik. Z. 38, 498 [1937].

¹² L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

¹³ I. G. Kirkwood, J. chem. Physics 7, 592 [1939].

¹⁴ E. Fischer, Ann. Physik (6) 6, 117 [1949].

Kettenmolekülen gewonnen ist, wollen wir dem die entsprechenden Alkohole, bei denen Assoziation auftritt, gegenüberstellen. Dazu wurden in derselben Weise die normalen primären Alkohole mit 8, 12 und 16 C-Atomen untersucht und ihre Orientierungspolarisation in der reinen Flüssigkeit bestimmt. Bei 300 m zeigen sie im Bereich von 40° C weder Dispersion noch Absorption, so daß das dort erhaltene ϵ' der statische Wert ist.

Ein interessantes Ergebnis folgt aus einem Vergleich zwischen der Orientierungspolarisation der reinen Alkohole in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der eines niedrigen Alkohols in der Lösung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs in Abhängigkeit von

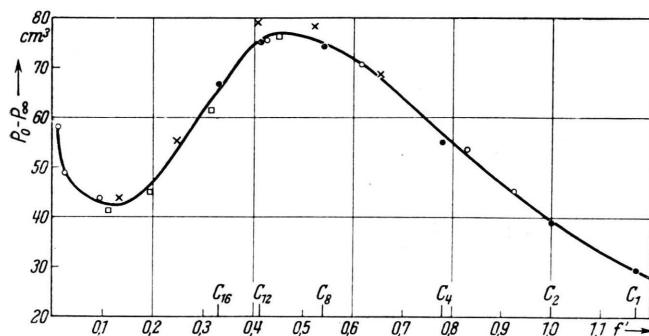


Abb. 2. Orientierungspolarisation der aliphatischen Alkohole in Heptanlösung, bezogen auf gleiche Konzentration der polaren Gruppen. 40° C. ○ Äthylalkohol; × *n*-Butylalkohol; □ *n*-Octylalkohol; ● reine Alkohole.

der Konzentration. Es wurden dazu Messungen von Smyth und Stoops¹⁵ in Heptan als „milieugleichem“ Lösungsmittel für Äthyl-, *n*-Butyl- und *n*-Octylalkohol im ganzen Konzentrationsbereich herangezogen. In der Auswertung beziehen wir alle Messungen auf Äthylalkohol, indem wir uns von den langkettigen Alkoholen die aliphatische Kette bis auf zwei C-Atome abgeschnitten denken und aus den abgeschnittenen Resten Heptan-Moleküle aufbauen. Wir können dann für jeden Alkohol mit *m* C-Atomen und dem Molenbruch *f* in der Heptanlösung einen Vergleichsmolenbruch *f'* ausrechnen als

$$f' = \frac{f}{1 + f \frac{m-2}{7}}$$

In Abb. 2 ist dann für verschiedene Alkohole die Orientierungspolarisation, d. h. die Molekularpolarisation vermindert um die Molekularrefraktion, in Ab-

hängigkeit von *f'* gezeichnet, wobei die reinen Flüssigkeiten auf der Abszissenachse besonders hervorgehoben sind. In guter Näherung liegen alle Punkte auf einer Kurve. Insbesondere zeigen die reinen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Kettenlänge in demselben Gebiet das bekannte Maximum¹, das sich in der Konzentrationsabhängigkeit eines Alkohols ergibt. Man kann also sagen, daß es für die Polarisation nur auf die Konzentration der polaren Gruppen ankommt, gleichgültig, ob die unpolaren Ballast-

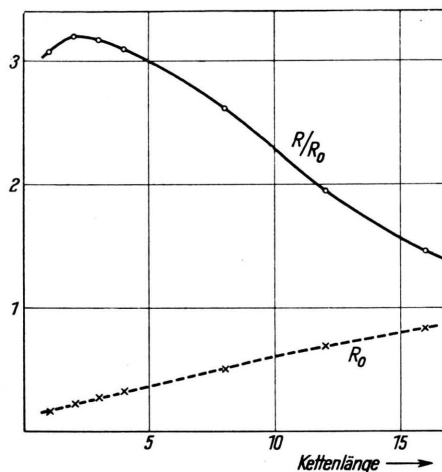


Abb. 3. Aliphatische Alkohole verschiedener Kettenlänge. Vergleich des gemessenen Reduktionsfaktors *R* mit dem theoretischen nach Onsager (*R*₀).

gruppen sich im Alkoholmolekül befinden oder getrennte unpolare Moleküle bilden.

Wie schon Mecke¹⁶ für die Konzentrationsabhängigkeit gezeigt hat, ist dabei das Maximum nicht als Assoziationsmaximum zu deuten. Wenn wir das Bild von Debye und Ramm gebrauchen, so rührt der Abfall nach hohen Konzentrationen vielmehr von der zunehmenden Verkleinerung der Molekularpolarisation durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung her, die den Assoziationseinfluß überkompensiert. Dasselbe folgt für die reinen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Um ein Maß für die zu erwartende Herabsetzung der Orientierungspolarisation allein durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder analog durch das nach Onsager modifizierte innere Feld zu erhalten, berechnen wir den Reduktionsfaktor *R* nach der Onsagerschen Formel — mit *R*₀ bezeichnet (Abb. 3). Gleichzeitig kann man den wirklichen

¹⁵ C. P. Smyth u. W. N. Stoops, J. Amer. chem. Soc. 51, 3312 [1929].

¹⁶ R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 269 [1948]; R. L. Schupp, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 12 [1949].

Substanz	ϱ	$\eta \cdot 10^3$	λ in m	ϵ''	$\tau \cdot 10^{11}$ sec	$(\tau/\eta) \cdot 10^9$ Verd. Lös.	R'
Methylalkohol	0,772	0,460	4,36	0,345	0,353	0,199	3,87
Äthylalkohol	0,770	0,850	5,18	0,587	1,26	0,244	6,08
n-Butylalkohol	—	1,78	—	—	4,61	0,366	7,08
n-Octylalkohol	0,812	4,00	31,6	0,25	25,5	0,686	9,28
n-Dodecylalkohol	0,819	8,1	31,2	0,14	37,5	1,081	4,27
n-Cetylalkohol (50°)	0,817	10,1	10,8	0,15	31,8	1,52	2,09

Tab. 4. Aliphatische Alkohole. 40° C. Diskussion nach Debye und Ramm.

Reduktionsfaktor R aus ϵ' , der Dichte ϱ und dem elektrischen Moment des Einzelmoleküls ermitteln. Der Quotient R/R_0 ist dann ein Maß für die noch übrigbleibende Wirkung der Assoziation. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß R/R_0 monoton vom Äthylalkohol bis zum Cetylalkohol abfällt. Die Assoziation wird mit steigender Kettenlänge kleiner, wie man es auch anschaulich erwarten sollte, und es ist nicht etwa so, daß der Cetylalkohol stärker assoziiert ist als z. B. der Butylalkohol, wie man es ohne nähere Analyse aus der Molekularpolarisation (Abb. 2) schließen könnte.

Um weitere Aussagen über die Assoziation zu machen, wurde aus der Absorption die Relaxationszeit nach Debye berechnet. Für 40° C sind in Tab. 4 die Meßwerte und berechneten Größen zusammengestellt, wobei für die drei niedrigen Alkohole Messungen von Fischer³ und Hackel¹⁷, für die anderen eigene herangezogen wurden. Die so erhaltenen Reduktionsfaktoren R' sind größer als 1, worin sich die Assoziation in der reinen Flüssigkeit dokumentiert, da die Komplexe wegen ihres größeren Volumens eine erhöhte Relaxationszeit gegenüber dem Einzelmolekül zeigen müssen. In Abhängigkeit von der Kettenlänge durchläuft R' etwa beim Octylalkohol ein Maximum, ähnlich wie die Molekularpolarisation (Abb. 2). Aber auch hier heißt das nicht, daß beim Octylalkohol der höchste Assoziationsgrad erreicht ist, da ja sowohl Assoziation als auch Dipol-Dipol-Wechselwirkung — bzw. das Onsagersche innere Feld — in diesen Reduktionsfaktor eingehen. Wir können diese „normalen“ Einflüsse der Dipolflüssigkeit wieder dadurch zu eliminieren versuchen, daß wir die Onsagerschen Relaxationszeiten beim Vergleich mit denen der verdünnten Lösung benutzen, wie es in Tab. 5 geschehen ist. Der aufgeführte Verhältniswert $A = \frac{\tau_0/\eta}{(\tau/\eta)_{\text{Verd. Lös.}}}$ spiegelt dann allein die Assoziation bzw. besondere Eigenschaften der geo-

Substanz	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ sec	$\tau_0/\eta \cdot 10^9$	A	A'
Methylalkohol	2,84	6,18	31,1	21,4
Äthylalkohol	7,64	8,97	36,8	19,6
n-Butylalkohol	19,2	10,80	29,5	12,6
n-Octylalkohol	61,1	15,3	22,3	7,0
n-Dodecylalkohol	61,8	7,64	7,06	1,99
n-Cetylalkohol (50°)	41,4	4,06	2,69	0,65

Tab. 5. Aliphatische Alkohole. 40° C. Diskussion nach Onsager.

metrischen Struktur der Flüssigkeit wider. Das ausgeprägte Maximum beim Octylalkohol ist in A verschwunden. Methylalkohol liegt zwar noch etwas tiefer als Äthylalkohol, was sich bei folgender Überlegung klären wird.

Die Größe A darf man nämlich nicht einfach als Assoziationsmaß auffassen. Fischer¹⁸ hat schon darauf hingewiesen, daß die Relaxationszeiten der Alkohole in verdünnter Lösung sehr klein sind, was durch die freie Drehbarkeit der polaren Gruppen im Einzelmolekül, d. h. der OH-Gruppe allein bzw. zusammen mit den benachbarten CH₂-Gruppen, verursacht wird. Bei der Assoziation durch H-Brückenbildung in der reinen Flüssigkeit ist die polare Gruppe jedoch nicht mehr frei drehbar, woraus allein sich schon eine Erhöhung der Relaxationszeit ergibt. Diesen Anteil kann man dadurch erfassen, daß man als Vergleichswerte für die verdünnte Lösung die Relaxationszeiten wählt, die dem Molekül als starrem Gebilde zuzuschreiben sind. Fischer¹⁸ hat diese abgeschätzt aus Molekülvolumen und -form unter Berücksichtigung von gemessenen Werten für starre Moleküle ähnlichen Volumens. So können natürlich nur Richtwerte entstehen, da die Orientierung des Dipolmoments im Molekül besonders bei sehr langen Ketten von starkem Einfluß ist. Wenn man einen Momentwinkel von 60° gegen die Achse der größten

¹⁷ W. Hackel, Physik. Z. 38, 195 [1937].¹⁸ E. Fischer, Z. Naturforschg. 4a, 707 [1949].

Ausdehnung des Moleküls in der gestreckten Form annimmt, so ergeben sich statt A die in Tab. 5 als A' aufgeführten Vergleichswerte. Diese zeigen einen vollständig monotonen Abfall, so daß die Anomalie bei A für Methylalkohol mit dem Einfluß der behinderten freien Drehbarkeit im Komplex zusammenhängen dürfte. Bei den kleinen Molekülen ist die durchgeführte Abschätzung der Relaxationszeiten bei starrem Verhalten noch verhältnismäßig sicher, da wegen der geringeren Abweichung von der Kugelgestalt keine großen Formfaktoren zu berücksichtigen sind. Bei den langkettigen Alkoholen liefert die Annahme völlig starrer Moleküle bei der Berechnung der Vergleichswerte A' sicher nur eine untere Grenze. Außerdem ist daran zu denken, daß dort eine Herabsetzung der Relaxationszeiten in der reinen Flüssigkeit ähnlich wie bei den aliphatischen Chloriden großer Kettenlänge durch eine zusätzliche geometrische Flüssigkeitsstruktur verursacht sein dürfte. Aus dem Gang von A bzw. A' darf man also nur den Schluß ziehen, daß die Assoziation mit der Kettenlänge stetig abnimmt, ohne, wenigstens bei den langen Ketten, quantitativ auf das Assoziationsmaß oder die mittlere Zähligkeit der Komplexe schließen zu können. Aus den sehr großen Werten von etwa 20 bei den niedrigsten Alkoholen folgt auch nicht ohne weiteres, daß das Komplexvolumen im Mittel 20-mal so groß ist wie das des Einzelmoleküls, was auch im Widerspruch zu Überlegungen von Eucken¹⁹ auf Grund von Dampfdruckmessungen stünde, nach denen die Zähligkeit etwa 5 betragen sollte. Die errechneten Größen A' sind ausschließlich Folgerungen aus dem theoretischen Ansatz von Onsager, dessen Verwendung bei assoziierten Flüssigkeiten vielleicht nicht mehr als nur formale Bedeutung beizumessen ist. Ferner ist der Vergleich mit Messungen in Benzollösung als nicht „milieugleichem“ Lösungsmittel für die aliphatischen Alkohole noch mit der Unsicherheit spezifischer Lösungsmiteleinflüsse verknüpft.

Einen weiteren Hinweis auf das Vorhandensein von Assoziation bei den langkettigen Alkoholen bringen Relaxationsuntersuchungen bei mehreren Temperaturen. In Tab. 6 sind dazu Meßergebnisse an Dodecylalkohol bei einer Wellenlänge von 31,2 m aufgeführt²⁰. Bei 25° Temperaturdifferenz beträgt der Gang von A' etwa 1:2 und hat damit ungefähr dieselbe Größe wie bei den Alkoholen niedriger Kettenlänge nach Fischer³. Er steht im Zusammenhang

¹⁹ A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 255 [1949].

²⁰ Octyl- und Cetylalkohol verhalten sich ähnlich.

$t^{\circ}\text{C}$	ρ	$\eta \cdot 10^2$	ϵ''	$\tau \cdot 10^{10}$ sec	R'	A	A'
25	0,829	14,0	0,36	8,7	5,36	9,75	2,63
30	0,826	11,7	0,26	6,6	5,00	8,75	2,46
35	0,822	9,7	0,20	4,9	4,62	7,90	2,23
40	0,819	8,1	0,14	3,7	4,25	7,06	1,99
45	0,816	6,8	0,09	2,7	3,70	6,00	1,69
50	0,813	5,9	0,055	1,9	3,06	4,86	1,37

Tab. 6. *n*-Dodecylalkohol. Relaxation bei 31,2 m Wellenlänge.

mit der Auflösung der Komplexe mit steigender thermischer Bewegung. Die Tab. 6 und 2 für Alkohol und Chlorid derselben Kettenlänge zeigen das unterschiedliche Verhalten der beiden Substanzen oberhalb ihrer Schmelzpunkte (24°C bzw. -16,5°C) bezüglich Größe und Gang der Relaxationszeiten, Reduktionsfaktoren und sonstigen physikalischen Konstanten.

Über die Form der Absorptionskurve der langkettigen Alkohole in Abhängigkeit von der Frequenz läßt sich aus den vorliegenden Messungen noch nicht sehr viel ableiten, da nur das langwellige Ende des Absorptionsgebiets erfaßt ist. Der Vergleich der Meßwerte bei 30 und 10 m ergibt lediglich eindeutig, daß die errechnete formale Relaxationszeit mit der Wellenlänge absinkt, was bekanntlich auf das Vorhandensein von mehreren Relaxationszeiten schließen läßt. Bei Methyl-, Äthyl- und *n*-Propylalkohol läßt sich dagegen die gesamte Dispersions- und Absorptionskurve der reinen Flüssigkeit durch eine Relaxationszeit darstellen²¹. Das ist als experimentelle Bestätigung dafür aufzufassen, daß die Beweglichkeit der polaren Gruppe durch die Assoziation aufgehoben wird, da sie sich sonst in einer zusätzlichen, sehr kleinen Relaxationszeit und einer Verformung der Dispersions- und Absorptionskurve bemerkbar machen müßte. An Propylalkohol haben Girard und Abadie für Mischungen mit Hexan und Benzol²² mehrere Relaxationszeiten gefunden, die auf eine Änderung der Rotationsmöglichkeiten bei sinkendem Assoziationsgrad im Sinne einer freien Drehbarkeit hindeuten. Wenn man unsere Ergebnisse als Hinweis nimmt, daß auch die langkettigen Alkohole ein Relaxationszeitspektrum zeigen, so wäre bei ihnen eine gewisse Beweglichkeit innerhalb der Kette auch in der reinen

²¹ M. v. Ardenne, O. Groos u. G. Otterbein, Physik. Z. 37, 533 [1936]; A. Esau u. G. Bätz, Physik. Z. 38, 774 [1937]; S. Mizushima, Sci. Pap. Inst. physik. chem. Res. Tokyo 5, 201 [1927] u. 9, 209 [1928].

²² P. Girard u. P. Abadie, J. Physique Radium (VIII) 1, 281 [1940].

Flüssigkeit vorhanden. Nach den Erfahrungen bei der Polarisation über ihre Abhängigkeit von Kettenlänge und Konzentration (Abb. 2) könnte man beide Fälle als in der Assoziation ähnlich ansehen. Allerdings scheint für die Relaxation die Konzentrationsabhängigkeit *nicht* der Kettenlängenabhängigkeit zu entsprechen, es wird vielmehr bei den mittleren Konzentrationen auch in der Onsagerschen Auswertung ein Maximum von A' beobachtet²³. Zur genaueren Diskussion des Dispersionsverlaufs der langkettigen Alkohole sind Messungen im Dezimetergebiet begonnen. Da die innere Beweglichkeit des Moleküls oder Komplexes, wie wir sahen, bei der Abschätzung des Assoziationsgrades aus der gemessenen Rela-

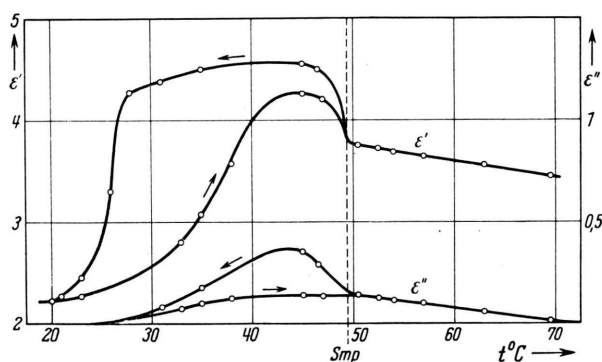


Abb. 4. Dielektrizitätskonstante und Absorption von *n*-Cetylalkohol bei 10,8 m Wellenlänge in der Umgebung des Schmelzpunktes.

xationszeit eine entscheidende Rolle spielt, wird es ratsam sein, für endgültige Schlüsse die Betrachtung nicht auf die Langwellenrelaxationszeit zu beschränken, sondern dazu den gesamten Dispersionsverlauf heranzuziehen.

²³ Diskussionsbemerkung E. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 16 [1949].

²⁴ K. W. Wagner, Arch. Elektrotechn. **2**, 371 [1914].

²⁵ E. Frosch, Ann. Physik (5) **42**, 254 [1942].

Auch im festen Zustand läßt sich noch eine Dipolbeweglichkeit nachweisen. Eigene Messungen am Dodecylalkohol ergaben ein ausgeprägtes Dispersions- und Absorptionsgebiet mit einer Relaxationszeit von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ sec bei 0°C. Diese ist zu klein, um auf die Wirkung von Inhomogenitäten innerhalb der Flüssigkeit entsprechend der Wagnerschen²⁴ Theorie zurückgeführt werden zu können.

Ebenso dürfte das in Abb. 4 gezeigte Verhalten des Cetylalkohols in der Umgebung seines Schmelzpunktes 49,5°C in Anbetracht der hohen Meßfrequenzen durch Dipoleffekte verursacht sein. Die Flüssigkeit nimmt unterhalb des Schmelzpunktes zunächst eine glasige Form an mit sprunghaft sich erhöhender Polarisation und stetig ansteigender Absorption, um erst etwa 10° tiefer zu kristallisieren. Im glasigen Zustand hat Frosch²⁵ eine Dispersion bei Niederfrequenz gefunden, die stark zeitabhängig ist und auf Schichtenbildung verschiedener Phasen beim Erstarren zurückgeführt wird. Eine Auswirkung dieses Dispersionsmechanismus ist aber bei 30 MHz nicht mehr zu erwarten. Der glasige, unterkühlte Zustand tritt nur bei den Alkoholen und nicht bei den Chloriden auf, so daß er als eine Begleiterscheinung der Kettenassoziation anzusehen ist²⁶. Bei der Kristallisation entsteht eine Hysterese auch der elektrischen Werte, ähnlich wie sie bei Umwandlungspunkten an Campher und Isoborneol²⁷ sowie bei Cyclohexanol²⁸ beobachtet ist.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. H. Klumb für die Ermöglichung dieser Arbeit durch Zurverfügungstellung von Institutsmitteln und Hrn. Prof. Dr. E. Fischer, Hechingen (Hohenzollern), für freundliche Hinweise und klärende Diskussionen.

²⁶ Genauere Untersuchungen in diesem Temperaturbereich, insbesondere der Zeitabhängigkeit, werden aufgenommen.

²⁷ W. A. Yager u. S. O. Morgan, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2071 [1935].

²⁸ A. H. White u. S. O. Morgan, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2078 [1935].