

Dielektrische Relaxationszeit und Assoziation I

I. Grundlage der Untersuchungsmethode am Beispiel einer nicht-assozierten und einer assoziierten Dipolflüssigkeit (Chlorbenzol, Phenol)

Von ERICH FISCHER*

Aus dem Institut für Allgemeine Physik der Universität Ankara (Türkei)

(Z. Naturforschg. **8a**, 168—176 [1953]; eingegangen am 23. Oktober 1952)

Das Prinzip der Methode, welche aus der dielektrischen Relaxationszeit τ Aussagen über den Assoziationszustand von Dipol-Lösungen und -Flüssigkeiten zu erhalten gestattet, wird an den Beispielen Chlorbenzol und Phenol, beide in CCl_4 , dargelegt. Für Nichtvorhandensein von Assoziation (Chlorbenzol) ist charakteristisch, daß τ/η (η = Viskosität) von der Konzentration unabhängig ist. Bei assoziierenden Molekülen (Phenol) steht der beobachtete Anstieg von τ/η mit der Konzentration unter bestimmten Voraussetzungen über die Komplexbildung in einem einfachen Zusammenhang mit der mittleren Zähligkeit der Komplexe bei den verschiedenen Konzentrationen. Dieser Zusammenhang und seine Voraussetzungen werden geprüft durch den Vergleich mit den UR-spektroskopisch bestimmten mittleren Zähligkeiten. Eine Abweichung bei kleinen Konzentrationen liegt an der in den Voraussetzungen nicht berücksichtigten weitgehenden Momentkompensation bei der Bildung von Zweierkomplexen, eine Abweichung bei höheren Konzentrationen an der noch bestehenden Beweglichkeit der durch H-Brücken gekoppelten OH-Dipolgruppen innerhalb großer Assoziationsketten.

Dielektrische Relaxationszeit τ von polaren Partikeln einer Flüssigkeit oder Lösung ist nach der Debyeschen¹ Formel $\tau = 3\eta v/kT$, dem Partikelvolumen $v = 4/3\pi a^3$ (a = Radius) und der Viskosität η proportional. (Diese Formel enthält bekanntlich den Stokesschen Ansatz $\rho = 8\pi\eta a^3 = 6\eta v$ für den rotatorischen Reibungswiderstand der Partikeln.) Im Prinzip sollte es also möglich sein, aus der Relaxationszeit das wirksame Partikelvolumen zu bestimmen und damit zu erkennen, ob die polaren Moleküle als Einfach-Moleküle oder als Assoziationskomplexe in der Flüssigkeit oder Lösung vorliegen.

Zwei Voraussetzungen müssen für eine darauf gegründete Methode zur Bestimmung der Assoziation gegeben sein. Die erste ist die systematische Kenntnis der Relaxationszeiten nicht-assoziierender Dipolmoleküle, d. h. deren Abhängigkeit von Molekülvolumen, Molekülform und innermolekularer Beweglichkeit; sie ist erfüllt durch experimentelle und theoretische Untersuchung der dielektrischen Relaxation verschiedenartiger Moleküle, die man zur

Vermeidung von Dipolwechselwirkung in einer unpolaren Flüssigkeit verdünnt gelöst hatte².

Zweite Voraussetzung ist, daß man bei hohen Konzentrationen polarer Moleküle die dadurch bedingte Veränderung des inneren elektrischen Feldes berücksichtigen kann, entweder durch eine Ergänzung des Clausius-Mosottischen Ansatzes oder durch eine entsprechende Neuberechnung. (Das gleiche gilt, wenn man aus der Dielektrizitätskonstanten konzentrierter Lösungen oder reiner Dipolflüssigkeiten Dipolmomente berechnen will.) Debye³ hat 1935 das Clausius-Mosottische Feld durch ein Rotations-Behinderungs-Potential ergänzt, dessen Größe der beobachteten Orientierungspolarisation angepaßt wird und welches erst in seiner Auswirkung auf den Sättigungseffekt und auf die Relaxationszeit geprüft werden kann. Gelegentlich einer solchen Prüfung dieser Theorie durch Relaxationszeit-Messungen wurde auch 1939 erstmalig festgestellt⁴, daß die Relaxationszeiten von reinen aliphatischen Alkoholen im Gegensatz zu denjenigen normaler Flüssigkeiten erheblich

* Die in der Arbeit mitgeteilten Messungen wurden 1950 im Hechinger Institut der Max-Planck-Gesellschaft durchgeführt. S. Notiz: E. Fischer, Z. Naturforschg. **5a**, 628 [1950].

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

² S. z. B. den Bericht v. F. H. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25**, [1951].

³ P. Debye, Physik. Z. **36**, 100 [1935]; P. Debye u. W. Ramm, Ann. Physik (5) **28**, 28 [1937].

⁴ E. Fischer, Physik. Z. **40**, 645, 661—662 [1939].



größer sind als die für Einfachmoleküle zu erwartenden Werte, und dies als eine Folge stöchiometrischer Assoziation angesehen. Inzwischen hat die von Onsager⁵ 1938 durchgeführte Neuberechnung des inneren Feldes mit Erfolg als Grundlage für die Auswertung von Dipolmomenten aus der DK von reinen Dipolflüssigkeiten oder konzentrierten Lösungen gedient^{6,7}. Die Anwendung der Onsagerschen Theorie auf die Relaxation und die Auswertung der Relaxationszeiten aus Messungen der DK-Dispersion und des dielektrischen Verlustes wurde kürzlich behandelt, und zwar für reine Dipolflüssigkeiten⁸, für Lösungen und Mischungen von einfachen und assoziierenden Dipolsubstanzen⁹, und es eröffnet sich nun die Möglichkeit, Assoziation infolge H-Brücken oder spezieller Dipol-Wechselwirkung durch Bestimmung der Relaxationszeit quantitativ zu erfassen. Wenn keine Assoziation vorliegt, das Volumen der Dipol-Partikel also bei allen Konzentrationen konstant bleibt (Volumen des Einzel-Moleküls), ist ein von der Konzentration unabhängiger τ/η -Wert zu erwarten, ebenso wie in diesem Falle das nach Onsager berechnete Moment konstant bleibt. Assoziieren dagegen die Dipol-Moleküle, so müssen sich die τ/η -Werte wegen der Vergrößerung der Partikelvolumina je nach dem Grad der Assoziation (allgemein mit zunehmender Konzentration) erhöhen. Das mittlere Moment pro einzelnes Dipol-Molekül kann sich dabei sowohl erhöhen (polare Assoziation) als auch erniedrigen (unpolare Assoziation) oder auch nur wenig ändern. Im letzten Fall, wenn sich die Assoziation nicht in Änderungen des Dipolmoments anzeigt, ist die Relaxationszeit ein scharfes und quantitativ verwertbares Reagens auf Assoziation.

Als Beispiele zur Demonstration der Untersuchungsmethode haben wir einmal Chlorbenzol als eine Dipolflüssigkeit gewählt, die als frei von Assoziation zu erwarten war, und zum andern Phenol, welches durch seine OH-Gruppe die Fähigkeit zu starker Assoziation besitzt und welches bereits nach anderen Methoden in dieser Hinsicht untersucht wurde, so daß Vergleich mit den auf andere Weise erzielten Ergebnissen und deren Ergänzung möglich ist. Als unpolares Lösungsmittel diente CCl_4 , und

es wurde bei Chlorbenzol der ganze Konzentrationsbereich bis zur reinen Dipolflüssigkeit, bei Phenol der Bereich bis zu 65 Mol% erfaßt.

I. Meßmethode und Auswertung

Gemessen wurde die bei Anlegen einer Hochfrequenzspannung in einem Flüssigkeitskondensator pro sec entwickelte Wärmemenge W nach der in früheren Arbeiten¹⁰ bereits verwandten Steighöhen-Methode. Aus W berechnet sich der imaginäre Anteil ε'' der komplexen Dielektrizitäts-Konstanten (DK) $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ nach der Formel $W = \varepsilon'' \omega V^2 C_0 / 2$ (V = Scheitelspannung, ω = Kreisfrequenz, C_0 = Leerkapazität d. Flüssigkeitskondensators). Gemessen wurde im Frequenzgebiet zwischen 50 und 70 MHz. Bei Flüssigkeiten oder Lösungen mit ins Gewicht fallender Ohmscher Leitfähigkeit muß von W noch der Leitfähigkeitsverlust $W_L = \frac{1}{2} (V^2/R)$ abgezogen werden (R = Widerstand des gefüllten Kondensators bei Niederfrequenz), um den vom reinen Dipolverlust herrührenden ε'' -Wert zu erhalten.

Im Gebiet der Meßfrequenzen, welches von dem Frequenzbereich der anomalen Dispersion (einige 1000 MHz) noch genügend weit entfernt ist, läßt sich ε'' bereits sehr genau messen und ist hier proportional ω , demnach W proportional ω^2 . Bei dielektrischem Verlust und Dispersion infolge Relaxation ist dieser Anfangsverlauf von ε'' bzw. W stets gegeben; es genügt in diesem Gebiet infolgedessen die Messung von W bzw. ε'' bei einer einzigen Frequenz. Erst bei höheren Frequenzen im Gebiet der DK-Dispersion biegt ε'' zu einem Maximum um, welches im Falle mehrerer vorhandener Relaxationszeiten noch eine Verbreiterung erfährt. Die Dipoltheorie gibt für den Verlauf von ε'' bei genügend niedrigen Frequenzen die Beziehung

$$\varepsilon'' = A (\varepsilon_0 - n^2) \omega \tau, \quad (1)$$

wobei ε_0 die statische DK, $\varepsilon_\infty = n^2$ die DK oder das Quadrat des Brechungsindex bei hohen Frequenzen jenseits des Gebietes anomaler Dispersion sind und τ die Relaxationszeit ist, welche im Falle des Vorhandenseins mehrerer Relaxationszeiten eine definierte mittlere Relaxationszeit bedeutet (s. u.).

⁵ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

⁶ C. F. Böttcher, Physica **5**, 635 [1938], Diss. Leiden 1940.

⁷ R. Mecke, R. L. Schupp u. A. Reuter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 269 [1948]; **53**, 12 [1949]; Z. Naturforschg. **4a**, 182, 368 [1949].

⁸ E. Fischer, Ann. Physik (6) **6**, 117 [1949].

⁹ E. Fischer, Z. Naturforschg. **6a**, 446 [1951].

¹⁰ S. E. Fischer u. F. C. Frank, Physik. Z. **40**, 345 [1939].

Die Größe A hängt nun von den Annahmen über das auf das Dipolmolekül wirkende innere Feld ab, und daher ist die Auswertung der Relaxationszeit τ aus ε'' von dieser Annahme direkt abhängig. Wir legen der Auswertung das Onsagersche innere Feld zugrunde, weil sich mit ihm die Dipolmomente aus konzentrierten Lösungen und für reine Dipolflüssigkeiten berechnen ließen und sich dabei für nicht-assoziierte Dipolsubstanzen annähernd konstante Momente im ganzen Konzentrationsbereich ergaben. In diesem Falle ist die Größe A , von einer kleinen Korrektur abgesehen, gleich 1, wie durch Übertragung^{8,9} der Onsagerschen Annahme auf die Relaxationserscheinung gezeigt wurde:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{1-\zeta} (\varepsilon_0 - n^2) \omega \tau.$$

Die Korrektionsgröße

$$\zeta = \frac{n^2 (\varepsilon_0 - n^2)}{(2\varepsilon_0 + n^2) \varepsilon_0} + \frac{4 \cdot (\varepsilon_0 - n^2) (n_2^2 - n^2)}{(2\varepsilon_0 + n^2) (2\varepsilon_0 + n_2^2)}$$

liegt praktisch zwischen 0 und 0,1 und das zweite Glied kommt nur für Lösungen in Betracht, bei denen der Brechungsindex n_2 der gelösten Dipolsubstanz von dem n -Wert der Lösung sehr abweicht. Um evtl. eine leichte Umrechnung der auf diese Weise ausgewerteten Relaxationszeiten τ für andere Annahmen über das innere Feld zu gewährleisten, ist in den unten angegebenen Tabellen ζ mit angegeben. [Bei Annahme des Clausius-Mosottischen inneren Feldes ist $A = (\varepsilon_0 + 2)/(n^2 + 2)$. In diesem Falle sind die berechneten μ und τ/η -Werte (η = Viskosität) für nicht-assoziierte Dipolsubstanzen von der Konzentration abhängig, wenn man nicht zusätzlich Reduktionsfaktoren nach der Debyeschen Theorie der Rotationsbehinderung einführt.]

Die Relaxationszeit τ , die aus dem mit ω proportionalen Anfangsanstieg von ε'' nach Gl. (1) berechnet wird, ist die als „Langwellen-Relaxationszeit“¹¹ bezeichnete Größe $\tau = \Sigma A_i \mu_i^2 \tau_i / \Sigma A_i \mu_i^2$, wenn nämlich dem Molekül nicht eine einzige, sondern mehrere mit Momentkomponenten μ_i gekoppelte Relaxationszeiten τ_i zuzuordnen sind wegen der Molekülform oder wegen innermolekularer Beweglichkeit oder wenn infolge Assoziation verschiedenen große Komplexe mit verschiedenen Relaxationszeiten und Momenten vorliegen. In diesem Falle ergibt die τ -Messung bei niedrigen Frequenzen also einen definierten Mittelwert der verschiedenen Relaxationszeiten (mit den Momentanteilen μ_i als

Gewichten), der bereits Schlüsse auf die Struktur des einzelnen Dipolmoleküls und, was hier interessiert, auf Vorhandensein von Assoziation zuläßt. Der Verlauf von ε'' ändert sich dann bei höheren Frequenzen gegenüber demjenigen für eine einzige Relaxationszeit, und eine genaue Bestimmung des Dispersions- und Absorptionsverlaufs (ε' u. ε'') kann noch detailliertere Aussagen zur Frage der Assoziation ergeben (z. B. über deren Einfluß auf die Beweglichkeit der OH-Gruppen). Gegenüber dieser weitergehenden und einen größeren experimentellen Aufwand erfordernden Aufgabe beschränken wir uns hier auf die Diskussion der mittleren Langwellen-Relaxationszeit, weil sie leicht zu bestimmen ist und bereits wesentliche Einblicke liefert.

Da für die Prüfung auf Assoziation der Verlauf von τ/η mit der Konzentration der polaren Moleküle zu verfolgen ist, wurde für die Lösungen gleichzeitig die Viskosität mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (mit der dazu notwendigen Dichtemessung) bestimmt. Die zur Auswertung benötigten Werte der statischen DK ε_0 der Lösungen wurden mit einer DK-Präzisions-Meßapparatur (Quarzresonanzkreis) gemessen, und zwar jeweils die Differenz $\Delta\varepsilon$ gegenüber dem Lösungsmittel; $\varepsilon_0 = \varepsilon$ (Lösungsm.) $+$ $\Delta\varepsilon$. Außerdem wurde der Brechungsindex der Na-D-Linie für die Lösungen bestimmt und die Differenz Δn^2 der n_D^2 -Werte von Lösung und Lösungsmittel zur DK des Lösungsmittels addiert; dieser Wert wurde dann als der Grenzwert $\varepsilon_\infty = n^2$ angesehen, den die DK nach Durchlaufen des Gebiets anomaler Dispersion schließlich annimmt. Die zur Auswertung von τ benötigten Werte von $\Delta\varepsilon$ und Δn^2 sind in den Tabellen mit angegeben ($\varepsilon_0 - n^2 = \Delta\varepsilon - \Delta n^2$).

Die verwendeten Substanzen wurden in der besten erhältlichen Qualität bezogen und in üblicher Weise weiter gereinigt: das Lösungsmittel CCl_4 (p. a. Merck) in einer mit P_2O_5 beschickten Umlaufapparatur destilliert und getrocknet, Chlorbenzol (v. best. Brech.-Index, Merck) und Phenol (p. a. Merck) mehrmals destilliert.

II. Meßergebnisse und Diskussion

1. Chlorbenzol in CCl_4 (Beispiel nichtassoziiierender Dipolmoleküle)

Tab. 1 enthält die Daten (bei 25°C) für verschiedene Lösungen von Chlorbenzol in CCl_4 und für reines Chlorbenzol; x ist der Mol-Anteil der polaren Komponente Chlorbenzol. Das Resultat, die Rela-

¹¹ E. Fischer, Physik Z. 40, 645, 648 [1939].

xationszeit τ , ergibt sich jeweils nach Gl. (1) aus dem durch Messung von W bestimmten ε'' -Wert, aus der Meßfrequenz und aus den Werten von $\Delta\varepsilon$ — Δn^2 und ζ . Die Tabelle enthält ferner für die betreffenden Konzentrationen x die nach Onsager aus DK, Brechungsindex und Dichte berechneten Dipolmomente μ_x von Chlorbenzol. Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung⁹

$$x \cdot \frac{4\pi N\mu_x^2}{9kT} = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + n_2^2)}{(2\varepsilon_0 + n^2)\varepsilon_0(n_2^2 + 2)}(1 - g), \quad (2)$$

worin n_2 den Brechungsindex von reinem Chlorbenzol, n denjenigen der Lösung, N die Zahl aller Moleküle pro cm^3 , und g eine gegen 1 kleine Korrektionsgröße bedeutet, die den Unterschied der beiden Brechungsindizes n und n_2 berücksichtigt. Die so bestimmten Dipolmomente μ_x von Chlorbenzol ändern sich nur wenig mit der Konzentration. Sie sollten konstant sein, wenn die Voraussetzungen der Onsager-Theorie zutreffen (kugelförmige Moleküle mit Dipol in ihrem Zentrum; Feldrückwirkung durch eine Umgebung, die als ein Kon-

tinuum mit der DK ε_0 angenommen wird) und wenn Chlorbenzol nicht assoziiert ist. Der beobachtete Gang (innerhalb 10%) dürfte daran liegen, daß die einfachen Voraussetzungen der Theorie nicht ganz zutreffen. Erst größere Abweichungen der μ_x -Werte lassen mit Sicherheit auf Assoziation schließen. Allerdings ist ein Schluß von der angenäherten Konstanz von μ_x auf Nicht-Vorhandensein von Assoziation nicht zwingend; denn außer Erhöhung und Erniedrigung ist auch annähernd gleichbleibender μ_x -Wert im Falle von Assoziation möglich (s. die Beispiele der nachfolgenden Arbeit II¹²). Erst die Hinzuziehung der Relaxationsuntersuchung kann völlige Sicherheit geben, daß Chlorbenzol nicht assoziiert ist und die geringe Abweichung von der μ_x -Konstanz an einem verbleibenden Mangel der Theorie liegt.

Diese Bestätigung finden wir nun, wenn wir den Verlauf der Relaxationszeit mit der Konzentration

¹² E. Fischer u. R. Feßler, Z. Naturforschg. 8a, 177 [1953].

x	$t^\circ \text{C}$	$\varepsilon'' \cdot 10^2 *$	$\Delta\varepsilon$	Δn^2	$\eta \cdot 10^2$	μ_x	ζ	$\tau \cdot 10^{11}$	$(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$
1. Chlorbenzol in CCl_4 , * gemessen bei $\nu = 66,75 \text{ MHz}$									
$\rightarrow 0$	25				0,905	1,53		1,26	1,26
0,105	25	0,1776	0,343	0,020	0,890	1,51	0,042	1,26	1,28
0,244	25	0,4130	0,797	0,046	0,866	1,47	0,074	1,21	1,27
0,674	25	1,073	2,255	0,127	0,803	1,43	0,102	1,08	1,22
1,000	25	1,493	3,380	0,187	0,750	1,40	0,101	1,00	1,21
2. Phenol in CCl_4 , * gemessen bei $\nu = 66,11 \text{ MHz}$									
$\rightarrow 0$	25				0,905	1,41		0,93	0,93
	42				0,74	1,41		0,72	0,72
0,00942	25	0,0120	0,0324	0,0031	0,915	1,41	0,005	0,98	0,97
	42	0,00803	0,0290		0,75	1,41	0,004	0,77	0,76
0,01933	25	0,0232	0,0647		0,928	1,41	0,010	0,95	0,93
	42	0,01776	0,0588	0,0064	0,76	1,41	0,009	0,81	0,79
0,03021	25	0,04295	0,0982	0,0101	0,942	1,41	0,014	1,16	1,11
	42	0,02650	0,0909		0,77	1,42	0,013	0,78	0,76
0,0827	25	0,2616	0,2615		1,02	1,46	0,034	2,60	2,31
	42	0,1604	0,2510	0,0275	0,83	1,48	0,033	1,67	1,49
0,1225	25	0,779	0,4328		1,09	1,51	0,050	4,54	3,75
	42	0,452	0,4025	0,0407	0,88	1,53	0,048	2,86	2,41
0,1822	25	1,891	0,767		1,22	1,59	0,073	6,03	4,48
	42	1,055	0,685	0,0605	0,96	1,59	0,069	3,79	2,92
0,274	25	4,89	1,368		1,49	1,73	0,096	8,33	5,05
	42	2,77	1,210	0,0910	1,13	1,68	0,092	5,42	3,54
0,372	25	10,44	2,230		1,94	1,85	0,109	10,62	4,95
	42	6,04	1,946	0,1236	1,40	1,78	0,106	7,13	3,77
0,511	25	23,0	3,83		2,74	1,98	0,107	13,6	4,50
	42	13,4	3,23	0,170	1,88	1,90	0,107	9,38	3,69
0,650	25	44,7	5,72		3,93	2,10	0,096	17,7	4,08
	42	25,4	4,86	0,216	2,51	2,00	0,100	11,8	3,50

Tab. 1 und 2.

betrachten. Der Wert von τ/η wird bei konstanter Temperatur nur durch die Volumina der Partikeln bestimmt, die durch das Feld orientiert werden, d. h. er ist bei fehlender Assoziation durch das Einzelmolekül-Volumen gegeben und als konstant zu erwarten. Das ist, wie die letzte Spalte der Tab. 1 zeigt, bei Chlorbenzol der Fall. [Wir bilden jeweils $(\tau/\eta)_x \eta_0$ (η_0 -Viskosität des Lösungsmittels), d. h. wir beziehen die Relaxationszeit bei der Konzentration x auf die Viskosität des reinen Lösungsmittels ($x = 0$).] Ein Gang von einigen Prozenten geht in derselben Richtung (Abnahme) wie bei den μ_x -Werten. Diese Übereinstimmung des Ganges ist, wenn er als reell, d. h. außerhalb der Fehlergrenzen liegend angenommen wird, sinnvoll. Denn wenn das innere Feld nach Onsager nicht berücksichtigt und nur das Clausius-Mosottische Feld angenommen wird, ergibt sich sowohl für μ_x als auch für $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ ein stärkerer Abfall der Werte mit der Konzentration. Eine verbleibende Unzulänglichkeit der Onsager-Theorie sollte sich also in einem geringen gleichsinnigen Gang der μ_x und $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Werte auswirken.

Das Ergebnis der Untersuchungen an Chlorbenzol in CCl_4 ist also folgendes: Eine nichtassoziiierende Dipolsubstanz, in einer unpolaren Flüssigkeit gelöst, ist durch weitgehende Unabhängigkeit des $(\tau/\eta)_x$ -Wertes von der Konzentration x gekennzeichnet, und zwar ist diese Konstanz etwa in dem Maße vorhanden, wie sich die Brauchbarkeit des Onsager-schen Ansatzes in der Konzentrations-Unabhängigkeit des μ_x -Wertes erweist. Man wird also bei anderen Dipolsubstanzen das Auftreten von merklichen Zunahmen der $(\tau/\eta)_x$ -Werte mit der Konzentration x auf Assoziation zurückführen. Damit ist die Grundlage gegeben für eine sehr empfindliche Methode, die Assoziation von polaren Flüssigkeiten und Lösungen festzustellen und quantitativ zu erfassen, insbesondere, wenn die μ_x -Werte sich mit der Konzentration kaum ändern und damit ihrerseits eine Assoziation nicht erkennen lassen¹².

2. Phenol in CCl_4 (Beispiel assoziierender Dipolmoleküle)

Die Messungen an Phenol in CCl_4 bei 25 und 42°C sind in Tab. 2 wiedergegeben. Bevor wir die daraus resultierenden τ -Werte diskutieren, betrachten wir zunächst die DK-Messungen und die aus

ihnen folgenden Onsager-Momente μ_x . Die DK-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Ergebnissen von Mecke, Reuter u. Schupp¹³ überein; es wurden daher die von ihnen ausgewerteten μ_x -Werte in Tab. 2 und in Abb. 1 eingetragen. Der Anstieg vom Wert $\mu_1 = 1,41 D$ für das monomere Molekül (Grenzwert für unendliche Verdünnung) bis zu Werten 2,10 bzw. 2,00 D für $x = 0,65$ ist Folge der Assoziation des Phenols. D. h. im allgemeinen geht ein m -facher Komplex von Phenol-Molekülen mit einem mittleren (Moment)² $\mu_{Am}^2 = m \cdot \mu_m^2$ ein, welches größer ist als $m \cdot \mu_1^2$. (Es ist mit μ_m^2 das Moment-Quadrat pro Einzelmolekül des m -fachen Komplexes bezeichnet, welches hier also $> \mu_1^2$ wird.) Infolgedessen wird das durch die DK

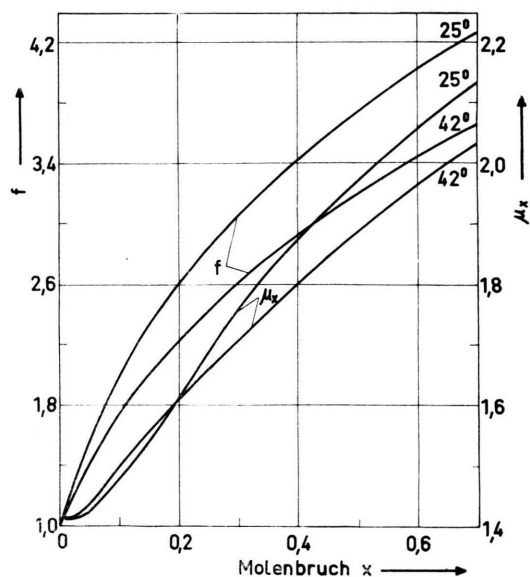


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des (Onsager-)Dipolmoments und der mittleren Zähligkeit f (nach Kempter u. Mecke) für Phenol in CCl_4 .

gemessene Onsager-Moment μ_x , welches ein Mittelwert über die Momente der Einer- und Mehrfach-Moleküle ist, vergrößert. $\mu_x^2 = \Sigma A_m m \mu_m^2 / \Sigma m A_m$, A_m = Anzahl der m -fachen Komplexe pro cm^3 . In Abb. 1 ist außerdem die durch Kempter und Mecke¹⁴, UR-spektroskopisch bestimmte mittlere Zähligkeit f der Komplexe in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen, welche als $f = \Sigma m A_m / \Sigma A_m$ definiert ist. (Dabei wurde angenommen, daß beim Phenol Kettenassoziation stattfindet, d. h. die

¹³ R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforschg. **4a**, 182 [1949].

¹⁴ K. Kempter u. R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 229 [1940].

Anlagerung eines Moleküls ist unabhängig von m ein energetisch gleicher wiederholbarer Schritt.) Der aus der DK-Messung folgende mittlere Momentwert μ_x pro einzelnes Phenolmolekül steigt also an mit dem in f ausgedrückten und mit der Konzentration zunehmenden Assoziationsgrad. Der Anstieg bleibt jedoch weit unterhalb des maximal Möglichen, für welchen $\mu_x^2/\mu_1^2 = \mu_x^2/1,41^2$ gleich $(2f-1)$ gelten würde⁹, und zwar unter der Bedingung, daß polare Kettenassoziation mit linearer Addition der Momente vorläge. ($\rightarrow\rightarrow\rightarrow, \mu_m = m \cdot \mu_1$.) Bei $x=0,65$ ist nämlich $2f-1 = 7,35$ (25°) bzw. $6,1$ (42°), aber $\mu_x^2/1,41^2$ nur $2,2$ bzw. $2,0$. Der Anstieg von μ_x ist erst bei höheren Konzentrationen $x > 0,1$ merklich; für kleinere Konzentrationen ist eine Einsenkung im allgemeinen Anstieg charakteristisch, die sich nach den Messungen von Mecke, Reuter u. Schupp¹³ bei niedrigen Temperaturen bis zu einem schwachen Minimum ausprägt, und die Autoren haben den Gesamtverlauf und seine Temperatur-Abhängigkeit durch besondere Annahmen über die Moment-Anordnung und Rotationsbehinderung in der Assoziationskette gedeutet.

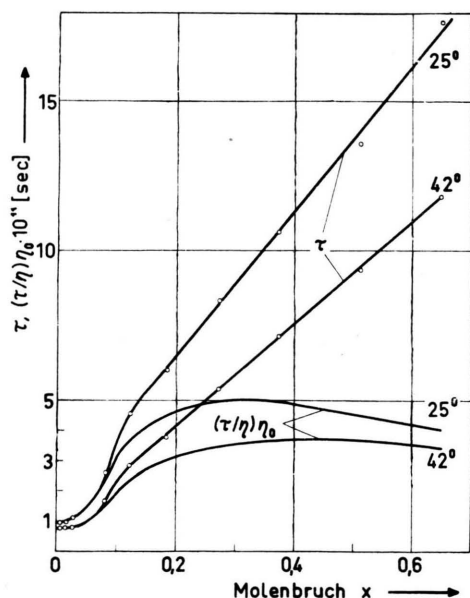


Abb. 2. Relaxationszeit τ und auf gleiche Viskosität η_0 (des Lösungsmittels) bezogene Relax.-Zeit für Phenol in CCl_4 in Abhängigkeit von der Konzentration.

Wir haben nun zu sehen, in welcher Weise die Relaxationsuntersuchung sich den Ergebnissen der Momentmessung und der UR-spektroskopischen f -Bestimmung anschließt bzw. sie ergänzt. In Abb. 2

ist der Verlauf von τ und $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ mit der Konzentration eingetragen. In beiden Kurven ist, ebenso wie bei der μ_x -Kurve, eine Einbuchtung für kleine Konzentrationen unterhalb $x = 0,1$ zu bemerken. τ geht abgesehen von dieser Einbuchtung etwa linear mit der Konzentration. Der Anstieg von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ über den Anfangswert τ_1 , der für Einermoleküle bei unendlich verdünnter Lösung gilt, zeigt Assoziation an, und die Erhöhung steht, wie früher abgeleitet wurde, unter bestimmten Voraussetzungen in einem definierten Zusammenhang mit der mittleren Zähligkeit f . Es wird nämlich der $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Wert durch die Assoziation bei höheren Konzentrationen gegenüber dem Wert τ_1 um einen Faktor $(2f-1)$ erhöht, wenn folgende 3 Voraussetzungen zutreffen⁹:

1. Es findet Kettenassoziation statt, d. h. die Gleichgewichtskonstante $K_{m, m+1}$ der Reaktion $M_m + M_1 \rightleftharpoons M_{m+1}$ ($M_m = m$ -facher Komplex) ist von m unabhängig.
2. Das Moment-Quadrat μ_m^2 pro Einzelmolekül im m -fachen Komplex ist angenähert gleich dem Moment-Quadrat μ_1^2 des monomeren Moleküls und als Folge davon der aus der DK bestimmte μ_x^2 -Wert von der Konzentration unabhängig.
3. Die Relaxationszeit τ_m eines m -fachen Komplexes kann als das m -fache, $m \cdot \tau_1$, der Relaxationszeit τ_1 des Einzelmoleküls (bei gleicher Viskosität der Lösung) entsprechend der Vervielfachung des Partikelvolumens angenommen werden. Demnach bestimmt sich die gemessene mittlere Langwellen-Relaxationszeit τ für eine Lösung mit assoziierenden Molekülen durch Mittelung über die verschiedenen entsprechend der Zähligkeit der Komplexe erhöhten Relaxationszeiten:

$$\tau = \Sigma A_m \cdot m \cdot \mu_m^2 \tau_m / \Sigma A_m m \mu_m^2. \quad (3)$$

Die Voraussetzung 1. ist bei Phenol nach den UR-Untersuchungen von Kempter und Mecke¹⁴ gut erfüllt, die Voraussetzung 2. jedoch nicht, weil für Konzentrationen $x > 0,1$ eine merkliche Vergrößerung des mittleren μ_x -Wertes gegen den Wert μ_1 erfolgt. Man kann diese Abweichung jedoch in folgender Weise zu berücksichtigen versuchen⁹: Dem Extremfall, daß sich bei linearer polarer Assoziation μ_x^2 gegenüber μ_1^2 um den Faktor $(2f-1)$ erhöht, entspricht eine Erhöhung von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ gegenüber τ_1 um einen Faktor $3f-1-f/(2f-1)$,

an Stelle des unter Voraussetzung 2. gültigen Faktors $(2f-1)$. Da die Erhöhung von μ_x^2 nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil der maximalen (mit dem Faktor $2f-1$) beträgt, kann man für $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ mit genügender Genauigkeit zwischen den Beziehungen $2f-1$ und $3f-1-f/(2f-1)$ interpolieren, die sich nur um einen Faktor $< 1,5$ unterscheiden. In dieser Weise erhält man, wenn die Moment-Erhöhung eine monotone Funktion der Zähligkeit der Komplexe ist, eine genügend genau definierte Beziehung $A(f)$ zwischen der $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Erhöhung und der mittleren Zähligkeit f^9 . Im Gebiet kleiner Konzentrationen findet allerdings Momentkompensation statt, offenbar speziell bei der Bildung von Zweier-Komplexen, und in diesem Falle ist der Zusammenhang zwischen $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1$ und f stark von dem Grad der Kompensation abhängig⁹. Z. B. ergibt sich $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1 = f$ (an Stelle $2f-1$), wenn $\mu_m^2 = \mu_1^2/m$ (an Stelle $\mu_m^2 = \mu_1^2$). In der durch die beobachtete Erhöhung von μ_x^2 korrigierten Beziehung $A(f)$ für den Anstieg von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1$ bewirkt daher die Momentkompensation der Zweierkomplexe für kleine f -Werte (kleine Konzentrationen) eine Abweichung im Sinne einer Einsenkung des Anstiegs.

Die Voraussetzung 3. ist vollkommen nur dann erfüllt, wenn Moleküle mit starrem Moment (ohne drehbare polare Gruppen) untereinander assoziieren. Im Falle des Phenols enthält die Annahme, daß die Relaxationszeit beim 2- oder 3-fachen Komplex sich verzweifacht bzw. verdreifacht, die Voraussetzung, daß bei der Betätigung der H-Brücke die Beweglichkeit der OH-Gruppe relativ zum Benzolring unverändert bleibt. Nun liegt der τ_1 -Wert für monomere Phenol-Moleküle (Grenzwert für unendliche Verdünnung) zwischen dem für freidrehbare OH-Gruppe zu erwartendem Wert und demjenigen für starr gegen den Benzolring festgelegte OH-Gruppe, mehr in Richtung des letzteren. Die Drehbarkeit ist also eingeschränkt. Eine weitere Einschränkung infolge der Assoziation der Moleküle würde den für $\tau_m = m \cdot \tau_1$ zugrunde gelegten τ_1 -Wert nicht mehr beträchtlich ändern können. Nur wenn bei der Assoziation zu Komplexen im Gegenteil eine leichtere Beweglichkeit der OH-Dipolgruppen der zugehörigen Moleküle aufträte, oder wenn die den Einzel-Dipolgruppen verbleibende Beweglichkeit bei einem großen Komplex (lange Assoziationskette) insgesamt eine große innere Beweglichkeit des resultierenden Dipols zuläßt, kann die Voraussetzung 3. nicht mehr zutreffen.

Nachdem dargelegt wurde, in welcher Weise Abweichungen wirksam werden, kann man den Vergleich zwischen den Zähligkeiten, die unter den Voraussetzungen 1), 2) korr. und 3) aus der Beziehung $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1 = A(f)$ folgen, und den UR-spektroskopisch bestimmten Zähligkeiten ziehen.

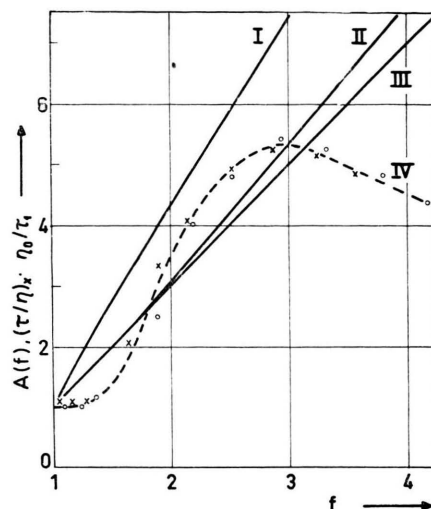


Abb. 3. Zusammenhang zwischen mittlerer Zähligkeit f und Erhöhung der Relaxationszeit. I: $3f-1-1/(2f-1)$; II: $A(f)$; III: $2f-1$; IV: $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1$ (Messung).

Abweichungen wären dann als Folge nicht völligen Zutreffens der Voraussetzungen zu diskutieren. In Abb. 3 sind als Abszissen die mittleren Zähligkeiten f aufgetragen, die bei verschiedenen Lösungskonzentrationen angenommen werden können; darüber ist als Funktion von f der Faktor $A(f)$ aufgetragen (II), der zwischen $2f-1$ und $3f-1-1/(2f-1)$ liegt (III u. I) und durch welchen $(\tau/\eta)_x \eta_0$ gegenüber τ_1 erhöht sein sollte, wenn die Voraussetzungen 1), 2) korr. und 3) zutreffen. Die gemessenen Werte $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1$ sind nun (\circ für 25°C , \times für 42°C) über den f -Abszissenwerten eingetragen, die für die betreffenden Lösungskonzentrationen UR-spektroskopisch bestimmt wurden (IV). Sie sollten also bei Einklang der Relaxations- und UR-Messungen und Zutreffen der Voraussetzungen auf der Linie $A(f)$ liegen. Sie befinden sich jedoch auf einer S-förmig gekrümmten Kurve, die für kleines f unterhalb der Linie $A(f)$ bleibt, sie dann bei $f = 1,9$ überschreitet und etwas über ihr verläuft, bis sie diese schließlich von $f = 3$ ab wieder unterschreitet und abfällt.

Dieses Verhalten erklärt sich zunächst aus dem Nichtzutreffen der Voraussetzung 2) und aus ihrer

mangelhaften Korrektur auf Grund des gemessenen μ_x^2 -Wertes; denn die Änderung von μ_m^2 gegenüber μ_1^2 kann Besonderheiten aufweisen, und zwar fällt sie hier offenbar für $m = 2$ aus einer angenommenen monotonen Abhängigkeit vollkommen heraus, so daß die Korrektur durch das gemessene mittlere Moment μ_x , welche zur Abhängigkeit $A(f)$ führte, die Verhältnisse nicht vollständig wiedergeben kann. Das starke Zurückbleiben der gemessenen Werte unter der Linie $A(f)$ bei kleinen Zähligkeiten ($f < 1,9$) ist auf eine solche weitgehende Kompensation der Momente speziell in den Zweierkomplexen zurückzuführen ($2\mu_2^2 < 2\mu_1^2$), welche in diesem f -Bereich neben den Einermolekülen die höheren Komplexe überwiegen. Die Zweierkomplexe gehen daher nur mit stark reduziertem Gewicht in die mittlere Relaxationszeit τ ein. Bereits die DK-Messungen¹³ (Bestimmung von μ_x^2) zeigten ihr besonderes Verhalten. Im anschließenden Bereich der f -Werte, in welchem die Meßwerte die Linie $A(f)$ erreichen und überschreiten, sind dann Komplexe mit höherer Zähligkeit als $m = 2$ in der Verteilung maßgebend, für welche $\mu_m^2 > \mu_1^2$ ($m > 2$) ist. Wegen der noch vorhandenen Zweierkomplexe mit $\mu_2^2 < \mu_1^2$ ist in diesem Gebiet die Erhöhung von μ_m^2 ($m > 2$) gegenüber μ_1^2 jedenfalls stärker, als in dem gemessenen mittleren μ_x^2 -Wert ausgedrückt ist, der zur Berechnung der $A(f)$ -Linie zugrunde gelegt wurde. Daher überschreitet in diesem Gebiet die gemessene mittlere Relaxationszeit (in welcher die höheren Zähligkeiten stärker ins Gewicht fallen) schließlich auch die Linie $A(f)$ in gewissem Ausmaße.

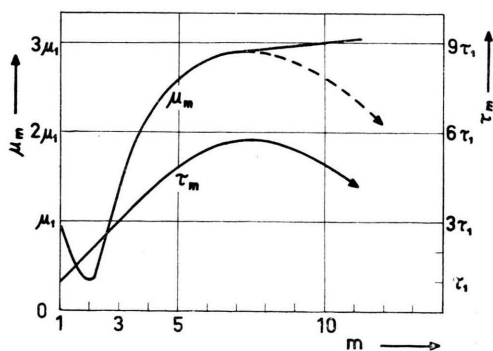


Abb. 4. Abhängigkeit des Moments und der Relaxationszeit von der Zähligkeit der Komplexe (von Phenol) zur Deutung der Ergebnisse. m Zähligkeit der Komplexe.

Der besondere Verlauf der Relaxationszeit mit der Konzentration (und mit f) wird also durch eine Abhängigkeit von μ_m^2 als Funktion von $m = 1, 2, 3 \dots$

verursacht, wie er qualitativ in Abb. 4 dargestellt ist. Dabei muß offen gelassen werden, ob μ_m bei großem m einem Grenzwert zustrebt oder nach Überschreiten eines flachen Minimums schließlich gegen den Wert μ_1 abfällt (das letzte könnte bei so großem m erfolgen, daß noch nicht ein Wiederabfall von μ_x^2 , sondern nur der beobachtete langsame Anstieg von μ_x^2 mit der Konzentration resultiert). Mit steigendem $m = 1, 2, 3 \dots$ ist eine entsprechende Vielfachung der Einzelrelaxationszeiten τ_m vorausgesetzt (Voraussetzung 3). Der bisher diskutierte Verlauf der gemessenen mittleren $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Werte läßt erkennen, daß dies in guter Näherung zutrifft bei nicht zu hoher Zähligkeit m der Komplexe. Das Umbiegen der experimentellen $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Kurve bei höheren mittleren Zähligkeiten f (bei Werten gegen 3 bis zu 4), wo in der Verteilung der Komplexe höhere m -Werte eine Rolle spielen, läßt sich jedoch nicht allein durch ein mögliches Wiederabsinken der μ_m^2 -Werte für hohes m erklären (obwohl wegen der dann großen Einzelrelaxationszeiten $m\tau_1$ das Absinken der Gewichte μ_m^2 für die Mittelbildung von τ sich bereits stark bemerkbar machen würde). Vielmehr wird man dazu anzunehmen haben, daß bei höherer Zähligkeit m die Relaxationszeit des Komplexes (bei gleichbleibender Viskosität) nicht mehr mit $m\tau_1$ geht, sondern zu einem Maximum umbiegt und wieder abfällt (Abb. 4). Molekular betrachtet bedeutet das: Nur bei kleinen Zähligkeiten m sind die Komplexe als starr anzusehen derart, daß das äußere elektrische Feld den Komplex als Ganzes orientiert, indem es auf das (aus den OH-Momenten der Einzelmoleküle) resultierende und weitgehend starre Gesamtdipolmoment ein Drehmoment ausübt. Bei höherer Zähligkeit m dagegen verliert die Kette der über H-Brücken gekoppelten Moleküle die Steifheit infolge der verbleibenden Beweglichkeit der OH-Gruppen relativ zu den Benzolringen, so daß im äußeren Feld die Molekülkette nicht als Ganzes orientiert wird, sondern eine Umorientierung durch Zusammenwirken der inneren Beweglichkeiten der Einzelmomente des Komplexes erfolgt. Die Vorstellung ist also, daß ein Komplex großer Zähligkeit m im Mittel eine geometrische Form und ein Gesamtvolumen besitzt, für welche zwar eine große Relaxationszeit charakteristisch ist, aber als Gewicht nur ein verschwindend kleines Moment wirkt, daß dagegen den Schwankungen um diese mittlere Gestalt des Komplexes der wesentliche Anteil des mittleren (Moment)² $m \cdot \mu_m^2$ und eine kleine Relaxationszeit zuzuschreiben ist. Auf diese Weise wird

ein Wiederabsinken der Relaxationszeiten mit der Größe (m) der Komplexe verständlich und der beobachtete Verlauf der mittleren Relaxationszeit erklärt. Man könnte im Sinne dieser Deutung je eine bestimmte Funktion μ_m^2 und τ_m von der Zähligkeit m angeben, die im Falle von Kettenassoziation den Verlauf des mittleren τ von der Konzentration darstellt und mit den Messungen der DK und den f -Bestimmungen der UR-Untersuchungen im Einklang sind (Abb. 4). Davon sei zunächst Abstand genommen, weil diese Beschreibung noch eine gewisse gegenseitige Variation in den beiden Verteilungen μ_m^2 und τ_m zuläßt, also nicht eindeutig wäre. Allgemein zu bemerken ist, daß der hier beim Phenol beobachtete Wiederabfall von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ mit der Konzentration noch ausgeprägter bei den normalen aliphatischen Alkoholen ist¹⁵ und in der gleichen Weise durch den Verlauf von μ_m^2 und insbesondere τ_m mit m seine Erklärung findet. Die Abhängigkeit τ_m von m nach Abb. 4 bedeutet, daß im Hinblick auf das dielektrische Verhalten von Molekülen, die zur H-Brückenbildung befähigt sind, bei hohen Konzentrationen (wenn Komplexe hoher Zähligkeit eine Rolle spielen) der Begriff des starren Assoziationskomplexes der Beobachtung nicht mehr gerecht wird und dafür die verbleibende Eigenbeweglichkeit der Momente der gegenseitig durch H-Brücken verketteten Einzelmoleküle wesentliche Bedeutung gewinnt. Damit wird die Frage angedeutet, ob es in einer konzentrierten Lösung oder in einer reinen Flüssigkeit mit stark assoziierenden Molekülen noch angemessen ist, den Assoziationszustand durch Komplexe definierter Zähligkeit zu beschreiben, oder ob dann die ermittelte mittlere Zähligkeit f nur noch einen charakteristischen Ausdruck darstellt für den Grad einer allgemeinen kontinuierlichen Verkettung der Moleküle durch H-Brücken.

In dem Konzentrationsbereich der Phenollösungen, in welchem die gemessenen $(\tau/\eta)_x \eta_0/\tau_1$ -Werte der Linie A (f) sich im wesentlichen anschließen, kann man für die beiden Meßtemperaturen (25° u. 42°C) die Gleichgewichtskonstanten $K_{m, m+1}$ für die Kom-

plexbildung unter Voraussetzung von Kettenassoziation und daraus die Assoziationsenergie D berechnen nach der Gl.¹⁶

$$D = \frac{2,3036 \cdot 10 \log K_{T_2}/K_{T_1}}{T_2 - T_1} T_1 T_2 R \quad (4)$$

(R = Gaskonstante in cal/Mol, $K = n_0/f(f-1)$, n_0 Konzentration in Mol/Liter, f die aus der Relaxationszeit folgende mittlere Zähligkeit). Unabhängig von der UR-spektroskopischen Bestimmung, welche $D = 4,35$ kcal/Mol ergab¹⁴, erhält man aus den Relaxationszeiten im Konzentrationsbereich 0,10 bis 0,15 Mol % (etwa 1 bis 1,5 Mol pro Liter) D -Werte bei 4,1 kcal/Mol.

Die Relaxationsuntersuchung an dem in CCl_4 gelösten Phenol, dessen Assoziationszustand UR-spektroskopisch bereits weitgehend bestimmt ist, schließt sich also den Ergebnissen der anderen Methoden weitgehend an und gibt bei der Verfolgung des Zusammenhanges zwischen Assoziationsgrad und Relaxationszeit neue Einblicke in den Mechanismus der Dipolorientierung der Komplexe. Phenol ist insofern ein Musterbeispiel, als die Deutung der komplizierten Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit auf viele andere Systeme (aliphatische Alkohole, H_2O in Dioxan) übertragen werden kann. Gegenüber diesen verwickelten Fällen kann die Relaxationsuntersuchung einfache und quantitativ vollständige Aussagen über den Assoziationszustand geben, wenn das Problem der Abhängigkeit der Dipolmomente der Komplexe von ihrer Zähligkeit fortfällt, d. h. wenn das Moment pro Einzelmolekül durch Assoziation nicht geändert wird. Bei vielen Stoffen, die durch schwache H-Brücken oder durch elektrostatische Dipolwechselwirkungen assoziiert sind, ist dieser Fall gegeben. Die Untersuchung dieser schwach assoziierenden Stoffe mit der empfindlichen und in diesem Falle quantitativ auswertbaren Relaxationsmethode läßt neue (mit anderen Methoden nur schwer erreichbare) Resultate erwarten und wird in der nachfolgenden Arbeit¹² an einigen Beispielen demonstriert.

¹⁵ E. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 16 [1949].

¹⁶ S. z. B. K. L. Wolf u. R. Wolff, Angew. Chem. 61, 191 [1949].