

Dielektrische Relaxationszeit und Assoziation II

II. Lösungen und Mischungen von schwach assoziierenden Dipolflüssigkeiten

Von ERICH FISCHER und RAIMUND FESSLER*

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

(Z. Naturforschg. 8a, 177—185 [1953]; eingegangen am 31. Oktober 1952)

Für Dipolflüssigkeiten, welche in dem Verlauf des (nach Onsager ausgewerteten) Dipolmoments mit der Konzentration keine Assoziation erkennen lassen, wird durch Relaxations-Untersuchung das Vorhandensein von Assoziation nachgewiesen. Während zwei der untersuchten Flüssigkeiten (Anisol und Anilin) nur einige durch die Molekülstruktur bedingte Besonderheiten aufweisen, zeigt der Anstieg von τ/η mit der Konzentration bei Nitrobenzol, Benzonitril und Acetophenon Assoziation an, und die mittlere Zähligkeit läßt sich aus den Relaxationszeiten bestimmen. Bei der Untersuchung von Mischungen zweier Dipolflüssigkeiten wird beim System Anisol-Chlorbenzol keine Assoziation festgestellt, entsprechend dem Einzel-Verhalten der Komponenten bei Auflösen in unpolarem Lösungsmittel; in der Mischung Chlorbenzol-Nitrobenzol assoziieren nur die Nitrobenzol-Moleküle unter sich in gleichem Maße wie in der Lösung im unpolaren CCl_4 ; in der Mischung Aceton-Chloroform wird eine charakteristische Assoziation zwischen den beiden Molekülsorten aus dem Verlauf der Relaxationszeit mit dem Mischungsverhältnis erschlossen.

In der vorangegangenen Arbeit I¹ wurde darauf hingewiesen, daß der Zusammenhang zwischen dielektrischer Relaxationszeit τ und Assoziationsgrad besonders einfach ist für schwach assoziierende Dipolsubstanzen, bei denen die Assoziation keine Änderung des Dipolmoments (pro Einzelmolekül) zur Folge hat. Beispiele solcher Dipolsubstanzen, die ein von der Konzentration x unabhängiges (nach Onsager ausgewertetes) Dipolmoment μ_x aufweisen, jedoch auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit von τ/η (η = Viskosität) Assoziation erkennen lassen, sollen im folgenden untersucht werden. Die Meßmethode und die Auswertung sind dieselben wie in Arbeit I.

Zunächst untersuchen wir noch zwei Dipolflüssigkeiten (Anisol, Anilin), die ebenso wie Chlorbenzol auf Grund der Relaxationsuntersuchung keine Assoziation, aber einige von der speziellen Struktur der Moleküle herrührende Besonderheiten im dielektrischen Verhalten aufweisen. Eine zweite Gruppe von Flüssigkeiten (Nitrobenzol, Benzonitril, Acetophenon) zeigt dann, wie eine (nicht besonders starke) Assoziation deutlich in der Relaxationszeit zum Ausdruck kommt und quantitativ erfaßt werden kann. Eine dritte Serie von Messungen behan-

delt charakteristische Beispiele von Mischungen zweier Dipolflüssigkeiten, bei denen je nach den beteiligten Komponenten entweder keine Assoziation, oder nur Assoziation zwischen den Molekülen einer Komponente oder auch spezielle Komplexbildung zwischen den Molekülen beider Komponenten auf Grund der Relaxationszeit nachgewiesen wird.

Die verwendeten Dipolflüssigkeiten wurden in der besterhältlichen Qualität bezogen (Merck p. a. oder von best. Brech.-Index) und dann noch 3-mal im Vakuum, teilweise mit metallischen Na oder mit KOH oder mit K_2CO_3 als Trockenmittel, destilliert; das unpolare Lösungsmittel CCl_4 wurde über P_2O_5 destilliert und getrocknet. Es wurden frisch hergestellte Lösungen verwendet, um in einzelnen Fällen Veränderungen der Lösungen, z. B. durch Lichteinwirkung, zu entgegen. Besonders war dies bei der Lösung von Anilin in CCl_4 notwendig, die nicht lange beständig ist.

I. Anisol und Anilin in CCl_4

Bei Anisol und Anilin ist das notwendige, aber nicht hinreichende Kriterium für das Nichtvorhandensein von Assoziation erfüllt, nämlich daß das nach Onsager berechnete Moment μ_x von der Konzentration x der gelösten Dipolmoleküle unabhängig bleibt. Das zeigen die in Tab. 1 u. 2 aufgeführten μ_x -Werte für die verschiedenen Konzentrationen. Die Abweichungen von der Konstanz liegen innerhalb weniger Prozent, was in Anbetracht der vereinfachten Annahmen der Onsager-Theorie zugelassen werden muß.

* Die Meßergebnisse der Arbeit sind im wesentlichen der Inhalt der Tübinger Diplomarbeit von R. Fessler, die 1950/51 im Hechinger Institut d. Max-Planck-Gesellsch. ausgeführt wurde.

¹ E. Fischer, Z. Naturforschg. 8a, 168 [1953].



Das Resultat der Relaxationsuntersuchung von Anisol, dessen Werte von τ bzw. von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ in Tab. 1 enthalten und in Abb. 1 eingetragen sind, zeigt nun folgendes (η_0 = Viskosität des Lösungsmittels CCl_4 ; wir reduzieren die mit η proportionalen Relaxationszeiten also auf die Viskosität des Lösungsmittels): $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ ist im wesentlichen konstant, es findet also keine Assoziation statt, da sonst ein erheblicher Anstieg von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ mit der Konzentration als Folge der Erhöhung der Partikelvolumina erfolgen sollte. Im einzelnen ist $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$

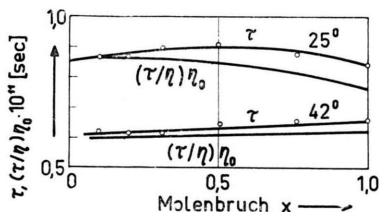


Abb. 1. Anisol in CCl_4 . Konzentrations-Abhängigkeit von τ und $(\tau/\eta)\eta_0$.

bis zu einer Konzentration von etwa $x = 0,5$ für beide Beobachtungstemperaturen gut konstant und sinkt dann für $t = 25^\circ\text{C}$ um etwa 10% bis zum reinen Anisol ab. Der Anstieg von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ für 42°C liegt hart an der Fehlergrenze. Die Werte $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0 \cdot T$ für die beiden Temperaturen (T = abs. Temp.) sind nicht, wie es der Formel $\tau \approx \eta a^3/T$ entsprechen würde, genau gleich, und dadurch wird ein Einfluß der Drehbarkeit der $\text{O}\backslash\text{CH}_3$ -Gruppe und deren Abhängigkeit von der Temperatur (und in geringem Maße offenbar auch von der Dipolkonzentration) ersichtlich. Für ein gleichgroßes aber starres Molekül würde man nach Berücksichtigung der Molekülform und der Lage des Momentes² bei $x = 0,10$ einen Wert $\tau = 1,10 \cdot 10^{-11}$ sec (25°C) und $0,87 \cdot 10^{-11}$ sec (42°C) erwarten, dagegen unter der Annahme völlig freier Drehbarkeit der $\text{O}\backslash\text{CH}_3$ -Gruppe und einem Winkel $\vartheta = 75^\circ$ zwischen Moment und $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$ -Bindung einen Wert $\tau = 0,6 \cdot 10^{-11}$ sec für $t = 25^\circ\text{C}$ und $\tau = 0,5 \cdot 10^{-11}$ sec für $t = 42^\circ\text{C}$. Die beobachteten Werte $\tau = 0,87$ (bzw. $0,62$) $\cdot 10^{-11}$ sec liegen zwischen diesen Grenzwerten. Die Drehbarkeit in Anisol ist also bei allen Konzentrationen behindert und zwar bei 25°C stärker als bei 42°C , und außer dieser Temperaturabhängigkeit ist ein geringer Einfluß der Konzentration der Dipolmoleküle vorhanden (Einfluß der Dipolwechselwirkung auf die Drehbarkeit der polaren Gruppe).

² E. Fischer, Z. Naturforschg. 4a, 707 [1949].

Zusammenfassend kann zur Relaxationsuntersuchung von Anisol also gesagt werden, daß es sich als nichtassoziiert erweist ebenso wie das in I untersuchte Chlorbenzol¹, und daß die kleinen Abweichungen von der Konstanz in $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ in plausibler Weise durch die Besonderheit der Molekülstruktur zu erklären sind.

Bei Anilin ersieht man aus den gemessenen Relaxationszeiten bzw. aus der Abhängigkeit der $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Werte von der Konzentration einige Besonderheiten (Tab. 2, Abb. 2). Zunächst ist die Relaxationszeit für sehr verdünnt in CCl_4 gelöstes Anilin $\tau_1 = 0,6 \cdot 10^{-11}$ sec (25°C) beträchtlich kleiner als die Relaxationszeit eines gleich großen Moleküls mit starrem Moment, d. h. Anilin besitzt in der NH_2 -Gruppe außer einer starren, mit dem Benzolring verbundenen Momentkomponente in Richtung der C-N-Bindung noch eine Momentkomponente senkrecht dazu, welche weitgehend frei um diese Bindung rotieren kann, und zwar muß der Winkel des Gesamtmoments gegen die Drehachse mindestens 40° betragen, damit die Herabsetzung der Relaxationszeit verstanden werden kann. Diese durch die Drehbarkeit der NH_2 -Gruppe maßgebend beeinflusste Relaxationszeit ist für die Lösung in CCl_4 niedriger als es dem früher² in Benzol gemessenen Wert (bei Berücksichtigung der Viskosität) entspricht, weil in Benzol offenbar Solvation stattfindet, in CCl_4 dagegen nicht oder nur in sehr geringem Maße. τ_1 (für unendliche Verdünnung) liegt,

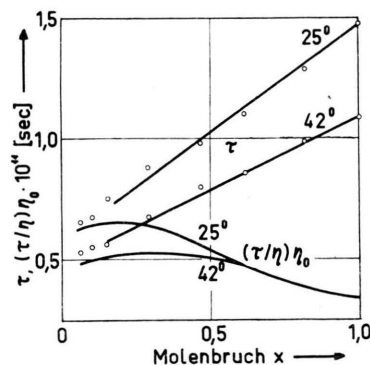


Abb. 2. Anilin in CCl_4 . Konzentrations-Abhängigkeit von τ und $(\tau/\eta)\eta_0$.

wenn man ein ideales Lösungsmittel anwenden könnte, möglicherweise noch etwas tiefer. Auffällig ist, daß bei höheren Konzentrationen bis zum reinen Anilin die $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Werte absinken, und zwar für 25°C stärker als für 42°C . Nimmt man an, daß diese (für reines Anilin gemessenen $(\tau_1/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Werte

etwa diejenigen sind, welche die Anilin-Moleküle bei verdünnter Lösung in einem völlig indifferenten Lösungsmittel annehmen würden, so heißt das: in reinem Anilin erst wird durch eine Wechselwirkung der Moleküle die freie Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe weitgehend erreicht, und durch die Temperaturbewegung wird diese begünstigende Wechselwirkung gestört. Liegt dagegen der τ_1 -Wert für die verdünnte Lösung in einem weitgehend indifferenten Lösungsmittel nicht wesentlich tiefer als die Werte in CCl_4 , so bedeutet der Abfall von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$

wirkung würde durch thermische Bewegung der Moleküle gestört werden, was der gefundenen Temperaturabhängigkeit entspricht. Die völlige Klärung dieser Verhältnisse wird jedoch erst möglich sein, wenn man den Gesamtverlauf der Dispersion und Absorption im cm- und mm-Wellengebiet kennt. Auf keinen Fall aber weist Anilin eine Assoziation auf, die zu den üblicherweise anzunehmenden langlebigen Komplexen führt, welche gegenüber der Wirkung des äußeren Feldes als kinetische Einheiten anzusehen sind.

x	$t^{\circ}\text{C}$	$\varepsilon'' \cdot 10^2$	$\Delta\varepsilon$	Δn^2	$\eta \cdot 10^2$	μ_x	ζ	$\tau \cdot 10^{11}$	$(\tau/\eta) \cdot \eta_0 \cdot 10^{11}$
1. Anisol in CCl_4 ; ε'' gemessen bei $\nu = 65,58$ MHz.									
0,100	25	0,0765	0,217	0,010	0,920	1,252	0,035	0,870	0,855
	42	0,0517	0,207		0,769		0,034	0,616	0,593
0,201	25	0,1542	0,426	0,016	0,925		0,051	0,868	0,850
	42	0,1013	0,400		0,770		0,049	0,612	0,588
0,3145	25	0,2572	0,672	0,023	0,938	1,248	0,066	0,898	0,866
	42	0,1637	0,630		0,772		0,064	0,613	0,588
0,502	25	0,426	1,078	0,035	0,954	1,240	0,081	0,910	0,863
	42	0,287	1,015		0,775		0,080	0,645	0,616
0,766	25	0,630	1,635	0,047	0,975	1,234	0,093	0,876	0,813
	42	0,441	1,530		0,777		0,090	0,654	0,623
1,00	25	0,793	2,132	0,068	0,997	1,232	0,098	0,841	0,763
	42	0,580	2,000		0,780		0,097	0,656	0,626
2. Anilin in CCl_4 ; ε'' gemessen bei $\nu = 65,23$ MHz.									
0,0602	25	0,0811	0,190	0,017	0,940	1,46	0,04	0,66	0,64
	42	0,0646	0,190		0,800		0,03	0,54	0,49
0,100	25	0,1522	0,340	0,029	0,975	1,50	0,06	0,68	0,63
	42	0,1275	0,350		0,810		0,05	0,55	0,51
0,1543	25	0,282	0,550	0,042	1,025		0,07	0,76	0,66
	42	0,211	0,550		0,84		0,07	0,57	0,50
0,2892	25	0,671	1,150	0,080	1,20	1,55	0,11	0,89	0,64
	42	0,561	1,100		0,95		0,10	0,68	0,53
0,4595	25	1,337	1,910	0,127	1,58	1,54	0,11	0,98	0,56
	42	1,053	1,823		1,15		0,10	0,81	0,52
0,611	25	2,168	2,700	0,172	2,10	1,54	0,12	1,10	0,48
	42	1,607	2,548		1,37		0,12	0,87	0,47
0,816	25	3,35	3,840	0,232	2,98		0,11	1,29	0,38
	42	2,41	3,550		1,85		0,11	0,99	0,39
1,00	25	5,00	4,780	0,287	3,75	1,53	0,10	1,48	0,36
	42	3,43	4,460		2,29		0,10	1,09	0,35

Tab. 1 und 2.

für konzentriertes oder reines Anilin eine echte Erniedrigung gegenüber τ_1 . In diesem Falle dürfte eine ganz spezielle Wechselwirkung der Anilin-Moleküle anzunehmen sein in der Weise, daß bei einer gegenseitigen Anlagerung der Moleküle eine Umorientierung des resultierenden Dipolmoments besonders leicht vonstatten gehen kann³. Eine solche Wechsel-

II. Schwach assoziierende Dipolflüssigkeiten (Nitrobenzol, Benzonitril, Acetophenon)

Die Dipolflüssigkeiten in dieser Gruppe sind durch ein großes Dipolmoment ausgezeichnet (etwa 3 bis 4 D). Wenn sich bei ihnen Assoziation nachweisen läßt, so wird man das zunächst der elektrostatischen Dipolwechselwirkung zuschreiben. Schwache H-

³ E. Fischer, Z. Physik **127**, 49 [1949]; s. S. 44—65.

Brückenbindung ist beim Acetophenon wohl möglich (am $\angle C=O$), während eine andere Möglichkeit als elektrostatisch bedingte Assoziation für Nitrobenzol und Benzonitril zwar nicht auszuschließen ist, aber zunächst nicht in Betracht gezogen werden muß.

Alle drei Flüssigkeiten zeigen bei Auflösen in CCl_4 keine mit Sicherheit auf Assoziation hinweisende Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmoments μ_x . Zur Untersuchung ihres Assoziationszustandes muß also die Relaxationsuntersuchung herangezogen werden.

1. Nitrobenzol in CCl_4

Spalte 4 in Tab. 3 zeigt, daß das Moment μ_x von Nitrobenzol bei verschiedenen Konzentrationen x im wesentlichen konstant bleibt (ein Gang von nur 4% ist festzustellen). Dagegen weist der Verlauf von τ bzw. $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ deutlich auf Assoziation hin (s. Abb. 3), und man kann daraus Angaben über

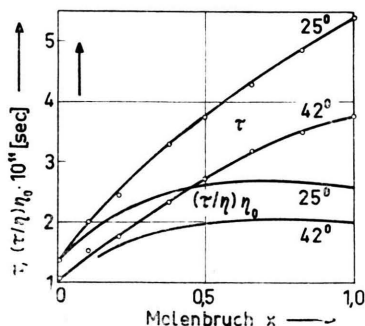


Abb. 3. Nitrobenzol in CCl_4 . Konzentrations-Abhängigkeit von τ und $(\tau/\eta) \eta_0$.

die mittlere Zähligkeit der Komplexe bei den verschiedenen Konzentrationen gewinnen. In verdünnter Lösung ($x \rightarrow 0$) ist die Relaxationszeit $\tau_1 = 1,30 \cdot 10^{-11}$ sec (25°C) bzw. $1,00 \cdot 10^{-11}$ sec (42°C); der Unterschied der beiden Werte entspricht genau der Verschiedenheit der Viskosität $\eta_0(\tau)$ und der Temperatur, d. h. die Werte $(\tau_1/\eta_0) \cdot T$ für beide Temperaturen sind (entspr. der Formel $\tau \approx \eta a^3/T$) gleich. Von diesen Anfangswerten τ_1 steigt $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ für beide Temperaturen auf fast genau den doppelten Wert an, welcher bei $x = 0,6-0,7$ erreicht wird und zum reinen Nitrobenzol hin im wesentlichen gleich bleibt

⁴ Die früher (l. c.³) bei Untersuchung der Temperaturabhängigkeit mitgeteilten *Absolutwerte* von τ für reines Nitrobenzol und Benzonitril wurden wegen Verwendung eines thermisch und elektrisch ungenau eichbaren Meßgefäßes kleiner Kapazität zu klein erhalten.

(ein geringer Wiederabfall scheint allerdings etwas außerhalb der Fehlergrenze zu liegen). Diese Erhöhung gegenüber dem Wert τ_1 zeigt die Bildung von Assoziationskomplexen an⁴.

Man kann für Nitrobenzol annehmen, daß das Moment pro Einzelmolekül in den Komplexen unverändert bleibt, die Voraussetzung der Beziehung $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1 = 2f - 1$ also erfüllt ist. Für $x = 0,7$ bis 1,0 ergibt sich aus der Erhöhung der reduzierten Relaxationszeit um den Faktor 2 demnach eine mittlere Zähligkeit $f = 1,5$. Der Verlauf von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ spiegelt also den Verlauf von f mit der Konzentration wieder.

Es liegen auch aus anderen Erfahrungen (kryoskopische Messungen, Siedepunkts- und Dampfdruckbestimmungen) Hinweise vor, daß Nitrobenzol in gewissem Maße assoziiert ist. Quantitative Angaben darüber, wie sie hier aus der Relaxationszeit folgen, sind, soweit wir wissen, bisher nicht bekannt.

2. Benzonitril in CCl_4

Beim Benzonitril ist im Gegensatz zum Nitrobenzol, für welches das Onsager-Moment weitgehend konzentrations-unabhängig war, für μ_x ein gewisser Gang (von etwa 19%) vorhanden (s. Spalte 3 von Tab. 4). Man könnte zunächst meinen, daß dies an einer Assoziation mit teilweiser Kompensation der Dipolmomente ($\uparrow\downarrow$) liegt. Viel wahrscheinlicher ist jedoch, daß hier eine gegenseitige Vorzugsrichtung der Momente (trotz Assoziation) nicht eintritt und die Abweichung (wie beim nichtassozierten Chlorbenzol) daher kommt, daß entgegen der Onsager'schen Voraussetzung das Dipolmoment in Benzonitril sehr weitgehend an der Oberfläche des Moleküls lokalisiert ist.

Der Verlauf von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ mit der Konzentration (Tab. 4, Abb. 4) zeigt nun, daß schon bei kleinen Konzentrationen ein Anstieg über den Wert τ_1 hinaus einsetzt als Folge von Assoziation. Von den Anfangswerten τ_1 ist derjenige bei 42°C durch die Meßpunkte bei kleinen Konzentrationen noch ziemlich genau zu $1,2 \cdot 10^{-11}$ sec bestimmt, was etwa der Größe des Moleküls entspricht. Dann müßte nach der Beziehung $(\tau/\eta) \cdot T = \text{const}$ der Wert τ_1 für 25°C bei $1,55 \cdot 10^{-11}$ liegen, also der Anstieg der τ -Werte

Deshalb und wegen des damals gezogenen Vergleichs mit dem τ -Wert für verdünnte Lösung in Benzol, welcher offenbar durch Solvation etwas erhöht ist, konnte bei beiden Dipolflüssigkeiten die verhältnismäßig geringe Assoziation nicht festgestellt werden.

unterhalb $x=0,01$ (wo wegen der Ungenauigkeit der Messung keine Werte vorliegen) sehr steil sein. Er setzt sich dann bei wenig höheren Konzentrationen, bei denen Meßpunkte vorliegen, fort, bis bereits bei $x=0,4$ ein gegenüber τ_1 fast doppelt so hoher $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ -Wert von 2,92 erreicht wird, der dann bis zum reinen Benzonitril konstant bleibt.

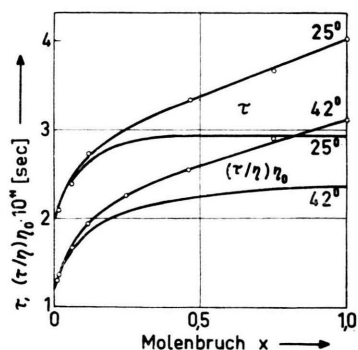


Abb. 4. Benzonitril in CCl_4 , Konzentrations-Abhängigkeit von τ und $(\tau/\eta)\eta_0$.

Bei 42°C erfolgt der Anstieg langsamer und biegt erst bei den höchsten Konzentrationen zu einem horizontalen Verlauf um; die thermische Beweglichkeit erschwert also im Gebiet kleiner und mittlerer Konzentrationen die Bildung von Assoziationskomplexen.

Nimmt man, obwohl μ_x für Benzonitril eine gewisse Abhängigkeit von x zeigt, die Bedingungen für die Beziehung $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1 = 2f - 1$ als erfüllt an, so folgt aus $2,94/1,55 = 1,9 = 2f - 1$ für reines Benzonitril (25°C) der Wert $f = 1,45$. Wir wollen noch prüfen, wie weit eine möglicherweise vorhandene Momentkompensation in den Komplexen diesen Wert beeinflussen kann. Würde diese nach der Beziehung $\mu_m^2 = \mu_1^2/m$ erfolgen, so hätten die Formeln $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1 = f$ und $\mu_x^2 = \mu_1^2/f$ zu gelten. Es wäre dann $f = 1,9$ und $\mu_x^2 (x=1)$ müßte $= \mu_1^2/1,9$ sein, während experimentell nur ein kleinerer Abfall $\mu_1^2/1,4$ beobachtet wird. Die Erhöhung des vorher erhaltenen Wertes 1,45 in Richtung auf den Wert 1,9 kann also bei Berücksichtigung der experimentell gefundenen schwächeren Momentverminderung etwa bis 1,6 gehen, so daß man mit Rücksicht darauf für f einen Wert $1,5 \pm 0,1$ angeben kann. Trotz dieser Schwierigkeit läßt sich also die verhältnismäßig schwache Assoziation im Benzonitril, die aus der Momentmessung allein nicht festzustellen ist, noch quantitativ erfassen.

3. Acetophenon in CCl_4

Bei Acetophenon ist das Moment μ_x (s. Spalte 4 von Tab. 5) von der Konzentration wieder weitgehend unabhängig, man kann also aus der Momentmessung nicht auf Assoziation schließen. Die Untersuchung der Relaxationszeit τ (Tab. 5 u. Abb. 5) zeigt auch hier durch den Anstieg von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ mit der Konzentration (über den Anfangswert τ_1 hinaus) deutlich, daß Acetophenon assoziiert ist. Die Relaxationszeit τ_1 von sehr verdünnt in CCl_4 gelöstem Acetophenon ($1,25 \cdot 10^{-11}$ sec, 25°C ; $0,9 \cdot 10^{-11}$ sec, 42°C) entspricht dem Wert, den man für ein Molekül von dieser Größe und Form und starrem Dipolmoment erwartet. Da wegen des beträchtlichen Winkels von etwa 50° zwischen dem Moment

der $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ -Gruppe und der $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{aliph.}}$ -Bindung

bei Annahme freier Drehbarkeit ein beträchtlich kleinerer τ_1 -Wert zu erwarten wäre, muß man folgern, daß bereits in dem verdünnt gelösten Einzelmolekül die freie Drehbarkeit der polaren Gruppe beträchtlich gehemmt ist und damit das Moment gegenüber dem Benzolring festgelegt ist. Der Anstieg von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ über den ganzen Konzentrationsbereich ist also nicht durch weitere Einschränkung der Drehbarkeit im Einzelmolekül, sondern durch Auftreten von Assoziation zu erklären.

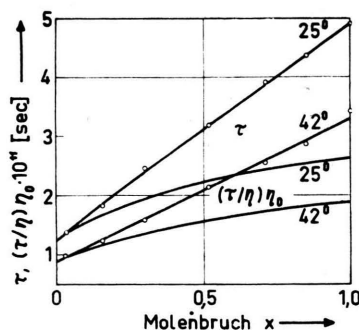


Abb. 5. Acetophenon in CCl_4 , Konzentrations-Abhängigkeit von τ und $(\tau/\eta)\eta_0$.

Für Acetophenon kann man die Voraussetzung der Beziehung $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1 = 2f - 1$ als erfüllt ansehen; es ergibt sich daraus für reines Acetophenon bei 25°C $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0/\tau_1 = 2,65/1,25 = 2,12$ und für die mittlere Zähligkeit der Komplexe $f = 1,56$.

Vergleicht man den Verlauf von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ (und demnach von f) bei den drei Dipolfüssigkeiten Nitrobenzol, Benzonitril und Acetophenon unterein-

ander, so ist auffällig: Der Assoziation anzeigende Anstieg von $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ erfolgt bei Acetophenon über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg allmählich; bei Nitrobenzol und Benzonitril ist er dagegen auf das Gebiet kleiner Konzentrationen zusammen-

gedrängt, tritt also bereits bei großem mittleren Abstand der Dipolmoleküle ein. Das kann ein Hinweis darauf sein, daß die Assoziation bei den letzteren (für kleine Konzentrationen) vorwiegend durch rein elektrostatische Wechselwirkung bedingt ist.

x	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^2$	μ_x	ζ	$\tau \cdot 10^{11}$	$(\tau/\eta) \cdot \eta_0 \cdot 10^{11}$
3. Nitrobenzol in CCl_4 ; ε'' -Messung bei $\nu = 56,38\text{ MHz}$.						
0,0050	25	0,912		0,02	1,35	1,34
	42	0,766		0,01	1,05	1,01
0,1017	25	0,968	3,79	0,12	2,01	1,88
	42	0,791		0,12	1,53	1,43
0,2055	25	1,038	3,81	0,10	2,43	2,12
	42	0,831		0,11	1,75	1,56
0,3778	25	1,172	3,74	0,08	3,28	2,53
	42	0,922		0,08	2,34	1,88
0,4973	25	1,274	3,80	0,06	3,74	2,66
	42	0,998		0,07	2,72	2,02
0,657	25	1,44	3,84	0,05	4,30	2,71
	42	1,13		0,05	3,19	2,10
0,8242	25	1,63	3,90	0,05	4,86	2,69
	42	1,26		0,05	3,49	2,05
1,00	25	1,87	3,94	0,04	5,40	2,62
	42	1,40		0,04	3,78	1,99
4. Benzonitril in CCl_4 ; ε'' -Messung bei $\nu = 63,03\text{ MHz}$.						
0,0046	25	0,91	4,08	0,03	2,01	1,99
	42	0,75		0,03	1,29	1,27
0,0127	25	0,91	3,96	0,05	2,10	2,09
	42	0,77		0,04	1,36	1,31
0,0585	25	0,93	3,86	0,10	2,39	2,33
	42	0,78		0,10	1,67	1,59
0,110	25	0,94	3,75	0,11	2,73	2,63
	42	0,78		0,11	1,95	1,85
0,2455	42	0,80		0,10	2,27	2,10
	25	1,03		0,07	3,34	2,93
0,460	42	0,84	3,59	0,07	2,55	2,24
	25	1,14		0,05	3,67	2,91
0,751	42	0,91	3,48	0,05	2,89	2,35
	25	1,24		0,04	4,03	2,94
1,00	42	0,96	3,43	0,04	3,11	2,39
	25					
5. Acetophenon in CCl_4 ; ε'' -Messung bei $\nu = 61,36\text{ MHz}$.						
0,0355	25	0,93	3,02	0,06	1,37	1,33
	42	0,76		0,06	0,97	0,95
0,1548	25	1,02	3,01	0,11	1,81	1,61
	42	0,82		0,11	1,23	1,11
0,2972	25	1,14	2,94	0,11	2,46	1,95
	42	0,90		0,11	1,59	1,31
0,5115	25	1,31	2,91	0,09	3,18	2,20
	42	1,00		0,09	2,15	1,59
0,707	25	1,46	2,92	0,07	3,92	2,42
	42	1,10		0,07	2,54	1,71
0,845	25	1,57	2,96	0,06	4,35	2,51
	42	1,17		0,06	2,87	1,81
1,00	25	1,68	3,00	0,06	4,91	2,65
	42	1,26		0,06	3,43	2,01

Tab. 3, 4 u. 5.

III. Mischungen von Dipolflüssigkeiten

Für eine Mischung von 2 Dipolflüssigkeiten (Molenbrüche x_1, x_2 ; $x_1 + x_2 = 1$) läßt sich aus dem Verlauf der statischen DK ϵ_0 , des Brechungsindex n und der Dichte mit der Konzentration (x_1, x_2) ein mittleres Moment μ der Mischung und ebenfalls aus ϵ'' und den bereits genannten Daten eine mittlere Relaxationszeit $\bar{\tau}$ der Mischung bestimmen. Die Auswertung von μ erfolgt dabei nach der Gl.⁵

$$\frac{\epsilon_0 - n^2}{\epsilon_0(2\epsilon_0 + n^2)}(1 - g) = \frac{4\pi N}{9kT} \left(\frac{n^2 + 2}{2\epsilon_0 + n^2} \right)^2 \mu^2. \quad (1)$$

$\bar{\tau}$ berechnet sich aus dem bei genügend langen Wellen gemessenen ϵ'' -Wert nach der Beziehung

$$\epsilon'' = \frac{1}{1 - \zeta} (\epsilon_0 - n^2) \omega \bar{\tau}; \quad \zeta = \frac{(\epsilon_0 - n^2) n^2}{\epsilon_0(2\epsilon_0 + n^2)}. \quad (2)$$

Man kann nun prüfen, ob sich die experimentell bestimmten μ - und $\bar{\tau}$ -Werte für verschiedene Mischungsverhältnisse aus den Momenten $\mu_{1,2}$ und den Relaxationszeiten $\tau_{1,2}$ der Komponenten nach den Mischungsregeln⁵

$$\left(\frac{n^2 + 2}{2\epsilon_0 + n^2} \right)^2 \mu^2 = \left(\frac{n_1^2 + 2}{2\epsilon_0 + n_1^2} \right)^2 x_1 \mu_1^2 + \left(\frac{n_2^2 + 2}{2\epsilon_0 + n_2^2} \right)^2 x_2 \mu_2^2, \quad (3)$$

$$\left(\frac{n^2 + 2}{2\epsilon_0 + n^2} \right)^2 \mu^2 \bar{\tau} = \left(\frac{n_1^2 + 2}{2\epsilon_0 + n_1^2} \right)^2 x_1 \mu_1^2 \left(\tau_1 + \frac{\Delta \zeta_1}{1 - \zeta} \bar{\tau} \right) + \left(\frac{n_2^2 + 2}{2\epsilon_0 + n^2} \right)^2 x_2 \mu_2^2 \left(\tau_2 + \frac{\Delta \zeta_2}{1 - \zeta} \bar{\tau} \right) \quad (4)$$

zusammensetzen. (Dabei muß in der 2. Formel bei Variation der Viskosität jeweils die diesbezüglich reduzierte Relaxationszeit τ/η eingesetzt werden.) Es gilt die Mischungsformel für μ^2 , wenn keine Assoziation stattfindet oder im Falle von Assoziation keine Änderung des Moments pro Einzelmolekül in der Mischung eintritt; die Mischungsformel für $\bar{\tau}$ kann nur erfüllt sein, wenn keine Assoziation vorhanden ist (oder wenn zufällig die bereits assoziierenden Komponenten untereinander bei allen Mischungskonzentrationen in genau gleicher Weise assoziieren wie für sich allein). Bei den im folgenden untersuchten Mischungen werden wir stets finden, daß die Mischungsformel für μ^2 erfüllt ist, was noch nicht auf Nichtvorhandensein von Assoziation schließen läßt, daß aber die Mischungsregel für $\bar{\tau}$ — außer in einem Beispiel (Anisol, Chlorbenzol) — die Ergebnisse nicht wiedergibt und damit das Auftreten von Assoziation angezeigt wird.

⁵ E. Fischer, Z. Naturforschg. **6a**, 446 [1951], s. Gln. 10, 11, 17.

1. Mischung Anisol-Chlorbenzol (keine Assoziation)

Sowohl Anisol als auch Chlorbenzol hatten, jedes in CCl_4 gelöst, keine Assoziation bemerken lassen, und man konnte erwarten, daß sie auch in der Mischung miteinander nicht assoziieren. Man findet zunächst, daß die Mischungsregel für μ innerhalb weniger Prozent Toleranz erfüllt ist. Die mittlere Relaxationszeit $\bar{\tau}$ der Mischung zeigt einen angenähert linearen Verlauf mit der Konzentration ($x_2 = 1 - x_1$) zwischen den Relaxationszeiten $\tau_{1,2}$ von Anisol und Chlorbenzol ($0,83$ bzw. $1,0 \cdot 10^{-11}$ bei 25°C und $0,64$ bzw. $0,80 \cdot 10^{-11}$ bei 42°C). Ohne die Meßergebnisse im einzelnen anzugeben, sei als Ergebnis mitgeteilt, daß die nach der Mischungsformel aus τ_1/η_1 und τ_2/η_2 berechneten Werte $(\bar{\tau}/\eta)_x$ innerhalb der zuzubilligenden Fehlergrenze mit den für die verschiedenen Mischungsverhältnisse gemessenen $(\tau/\eta)_x$ -Werte im Einklang sind. Es wird also, wie erwartet, keine Assoziation beim System Anisol-Chlorbenzol festgestellt.

2. Mischung Chlorbenzol-Nitrobenzol (Assoziation der Nitrobenzol-Moleküle)

Als Beispiel für eine Mischung aus einer assoziierenden und einer nichtassoziierenden Dipolflüssigkeit wurde das System Nitrobenzol-Chlorbenzol untersucht. Zunächst bemerken wir, daß die Mischungsregel für das mittlere Dipolmoment der Lösung erfüllt ist; denn der aus den DK-etc.-Messungen (nach Gl. 1) folgende Wert des Ausdrucks $L_1 = \left(\frac{n^2 + 2}{2\epsilon_0 + n^2} \right)^2 \mu^2$ stimmt für alle Mischungsverhältnisse gut überein mit den Werten desselben Ausdrucks (L_2), wenn er aus den Dipolmomenten $\mu_{1,2}$ der Komponenten nach Gl. 3 berechnet wird. (Vgl. die Spalten 7. u. 8 von Tab. 6.) Die Dipolmomente geben also keinen Hinweis auf Assoziation.

Die Messungen der mittleren Relaxationszeit τ und die Werte $(\bar{\tau}/\eta)_x \cdot \eta_1$ für verschiedene Molanteile $x_2 = 1 - x_1$ Nitrobenzol (s. Tab. 6) sind in Abb. 6 dargestellt. (Die Relaxationszeit wurde auf die Viskosität η_1 von Chlorbenzol bezogen.) Der Verlauf von $(\bar{\tau}/\eta)_x \cdot \eta_1$ mit x_2 zeigt sofort, daß die Mischungsformel nicht erfüllt ist, wenn man einen von der Konzentration x_2 unabhängigen τ_2/η_2 -Wert für Nitrobenzol einsetzt, was dem Nichtvorhandensein von Assoziation entspräche. Man kann nun eine Berechnung durchführen unter der Voraussetzung, daß Chlorbenzol, welches im unpolaren CCl_4 und

auch in Mischung mit Anisol nicht assoziiert, auch mit Nitrobenzol keine Komplexe bildet, d. h. die Nitrobenzol-Moleküle nur unter sich assoziieren. Nach der Mischungsformel errechnet man aus dem gemessenen $(\bar{\tau}/\eta)_x \cdot \eta_1$ -Wert bei einer bestimmten Konzentration x_2 und dem konstanten $(\tau_1/\eta)_x \cdot \eta_1$ -Wert für Chlorbenzol den Wert $(\tau_2/\eta)_x \eta_1$ für Nitrobenzol. Man kann dann prüfen, ob die aus den Messungen folgenden reduzierten Relaxationszeiten $(\tau_2/\eta)_x \cdot \eta_1$ für Nitrobenzol in Chlorbenzol dieselbe Konzentrationsabhängigkeit zeigen wie bei der Nitrobenzollösung im unpolaren CCl_4 .

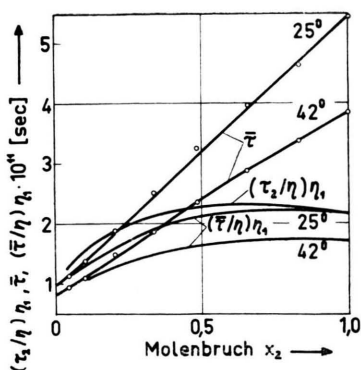


Abb. 6. Mischung Chlorbenzol-Nitrobenzol. Konzentrations-Abhängigkeit von $\bar{\tau}$, $\bar{\tau}/\eta$ und τ_2/η (Nitrobenzol).

Die so erhaltenen Werte (für 25°C) sind in der vorletzten Spalte der Tab. 6 enthalten und in Abb. 6 eingetragen. Wir vergleichen sie mit den in der letzten Spalte aufgeführten Werten $(\tau_2/\eta)_x \eta_1$, die sich für die Lösung von Nitrobenzol in CCl_4 ergaben (wobei wir für den Vergleich die in CCl_4 gemessenen Relaxationszeiten auf die Viskosität η_1 von Chlor-

benzol bezogen haben anstatt auf die Viskosität η_0 von CCl_4). Man findet gute Übereinstimmung, d. h. die Nitrobenzol-Moleküle in der Mischung Chlorbenzol-Nitrobenzol assoziieren untereinander in der gleichen Weise wie in der Lösung im unpolaren CCl_4 . Assoziation zwischen Nitrobenzol- und Chlorbenzol-Molekülen findet offenbar nicht statt. Für die zu Assoziation führende Wechselwirkung dürfte die NO_2 -Gruppe verantwortlich sein und der Benzolring keine wesentliche Rolle spielen.

Man kann, wie es bei der Lösung von Nitrobenzol in CCl_4 getan wurde, wiederum die mittlere Zähligkeit f von Nitrobenzol in Chlorbenzol für die verschiedenen Konzentrationen aus der Beziehung $(\tau_2/\eta)_x \cdot \eta_1 / \tau_{2,x=0} = 2f - 1$ bestimmen. $\tau_{2,x=0}$ ist dabei der Grenzwert der Relaxationszeit τ_2 von Nitrobenzol für kleine Konzentrationen x_2 (entsprechend der früher gebrauchten und jetzt mißverständlichen Bezeichnung τ_1). Dieser Grenzwert ergibt sich aus der $(\tau_2/\eta)_x \cdot \eta_1$ -Kurve (Abb. 6) zu $1,11 \cdot 10^{-11}$ sec. Für reines Nitrobenzol (25°C) findet man auf diese Weise aus $(\tau_2/\eta)_x \cdot \eta_1 / \tau_{2,x=0} = 2,23/1,11 = 2,0 = 2f - 1$ wiederum $f = 1,5$ in guter Übereinstimmung mit dem früher aus der Lösung in CCl_4 erhaltenen Wert. Ebenso ist entsprechend der Übereinstimmung der beiden letzten Spalten von Tab. 6 der Verlauf von f mit der Konzentration derselbe wie in der Lösung in CCl_4 .

3. Mischung Aceton-Chloroform (Assoziation zwischen den beiden Molekülsorten)

Zunächst waren diese beiden Dipolflüssigkeiten einzeln in ihren Lösungen im unpolaren CCl_4 zu untersuchen. Für beide erwies sich μ_x als von der

x_2	t_0 °C	$\eta \cdot 10^2$	ζ	$\bar{\tau} \cdot 10^{11}$	$(\bar{\tau}/\eta) \cdot \eta_1 \cdot 10^{11}$	L_1	L_2	$(\tau_2/\eta) \cdot \eta_1 \cdot 10^{11}$	$(\tau_2/\eta) \cdot \eta_1 \cdot 10^{11} (\text{CCl}_4)$
0,045	25	0,79	0,10	1,14	1,09	0,2021	0,2075	1,22	1,32
	42	0,65	0,10	0,93	0,91				
0,0985	25	0,82	0,09	1,39	1,28	0,2008	0,1972	1,57	1,54
	42	0,67	0,09	1,11	1,05				
0,2013	25	0,90	0,08	1,89	1,60	0,1814	0,1927	1,89	1,81
	42	0,72	0,08	1,49	1,30				
0,3372	25	1,01	0,07	2,52	1,89	0,1534	0,1456	2,12	2,06
	42	0,80	0,07	1,85	1,46				
0,4848	25	1,15	0,06	3,25	2,14	0,1205	0,1188	2,30	2,21
	42	0,90	0,06	2,36	1,64				
0,6525	25	1,34	0,05	3,94	2,22	0,100	0,0988	2,32	2,26
	42	1,04	0,05	2,87	1,73				
0,8305	25	1,59	0,05	4,62	2,20	0,0802	0,0850	2,23	2,24
	42	1,21	0,05	3,38	1,76				
1,00	25	1,87	0,04	5,45	2,21				
	42	1,40	0,04	3,81	1,71				

Tab. 6. Mischung Chlorbenzol-Nitrobenzol

Konzentration x angenähert unabhängig. Dagegen steigt $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_0$ sowohl für Aceton als auch für Chloroform mit der Konzentration x an (fast auf den doppelten Wert), so daß sich in den Relaxationszeiten (25°C) von reinem Aceton $\tau_1 = 0,42 \cdot 10^{-11}$ sec und reinem Chloroform $\tau_2 = 0,80 \cdot 10^{-11}$ sec bereits eine schwache Assoziation ausdrückt. (Dabei ist für reines Aceton τ_1 wegen des beträchtlichen Leitfähigkeitsverlustes als Absolutwert verhältnismäßig ungenau bestimmt.)

Die Messung der mittleren Relaxationszeit $\bar{\tau}$ der Mischung und die Werte $(\bar{\tau}/\eta)_x \cdot \eta_1$ (auf die Viskosität η_1 von Aceton bezogen) sind in Tab. 7 und Abb. 7 dargestellt. (Index 1 für Aceton, 2 für Chloroform.) Wenn Aceton und Chloroform nicht miteinander assoziieren und die $\tau_{1,2}/\eta$ -Werte sich nach der Mischungsformel zur (reduzierten) mittleren Relaxationszeit $\bar{\tau}/\eta$ der Mischung zusammensetzen würden, erhielte man einen etwa linearen Verlauf von $(\bar{\tau}/\eta)_x \cdot \eta_1$ mit der Konzentration $x_2 = 1 - x_1$. Diese

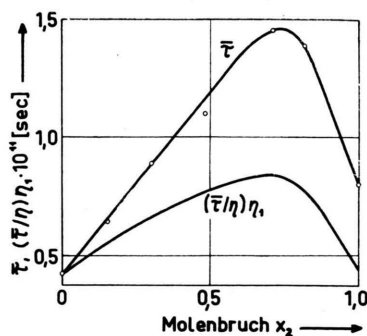


Abb. 7. Mischung Aceton-Chloroform. Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{\tau}$ und $(\bar{\tau}/\eta)_1$.

berechneten Werte sind in der letzten Spalte von Tab. 7 als $(\bar{\tau}/\eta)_x \cdot \eta_1$ ber. angegeben. [Da die $\tau_{1,2}$ -Werte der reinen Dipolflüssigkeiten Aceton und Chloroform bereits Assoziation anzeigen, sollte bei gegenseitiger Verdünnung infolge der Mischung (z. B. $x_1 = x_2 = 0,5$) der Wert $\bar{\tau}/\eta$ unter dem aus der Mischungsregel folgenden Wert liegen, wenn keine spezielle Komplexbildung zwischen den Molekülen der beiden Komponenten eintritt.] Man findet nun, daß die $(\tau/\eta)_x \cdot \eta_1$ -Werte weit über die etwa lineare (nach der Mischungsregel erhaltene) Abhängigkeit hinausgehen und daß ein Maximum bei etwa $x_2 = 0,6$ bis $0,7$ auftritt. D. h. es findet eine dem System Aceton-Chloroform eigentümliche Assoziation zwischen den Molekülen der beiden Komponenten statt. Daß das Maximum beim Molenbruch $0,6$ bis $0,7$ liegt, bedeutet, daß die Assoziation beim Verhältnis 1 Mol. Aceton: 2 Mol. Chloroform am stärksten ist und kann darauf hindeuten, daß das $\text{O}^{\cdot\cdot}$ -Atom der Keton-Gruppe sterisch zwei (vertauschbare) Möglichkeiten zur Betätigung der H-Brücke zu dem einen H-Atom des Chloroform-Moleküls bietet.

Man findet einen Hinweis auf Assoziation zwischen Aceton und Chloroform in einer Arbeit von Gordy⁶, der eine Mischung $x_1 = x_2 = 0,5$ UR-spektroskopisch untersuchte und eine Bande feststellte, die er auf Assoziation zwischen den Komponenten zurückführte. Die Relaxationsuntersuchung gibt sehr deutlich Auskunft über diese Assoziation zwischen zwei verschiedenen Molekülen und ließe sich auf ähnliche Fälle erfolgreich anwenden.

⁶ W. Gordy, J. chem. Physics 7, 163 [1939].

x_2	$\varepsilon'' \cdot 10^2$	ε_0	n^2	$\eta \cdot 10^2$	ζ	$\bar{\tau} \cdot 10^{11}$	$(\bar{\tau}/\eta) \cdot \eta_1 \cdot 10^{11}$	$(\bar{\tau}/\eta) \cdot \eta_1 \cdot 10^{11}$ ber.
0,00	3,34	21,70	1,94	0,325	0,04	0,42	0,42	0,420
0,1507	4,51	19,43	1,98	0,373	0,04	0,64	0,56	0,421
0,3012	5,44	17,05	2,01	0,435	0,05	0,89	0,67	0,422
0,481	5,47	14,15	2,06	0,495	0,06	1,11	0,73	0,423
0,707	5,13	10,58	2,11	0,561	0,07	1,46	0,85	0,426
0,819	3,77	8,62	2,14	0,580	0,08	1,39	0,78	0,428
1,00	0,875	4,75	2,18	0,582	0,11	0,80	0,444	0,444

Tab. 7. Aceton-Chloroform (25°C; ε'' bei $\nu = 61,27$ MHz).