

# Dielektrische Relaxationsuntersuchungen zur Frage des Lösungsmiteleinflusses und der inneren Beweglichkeit von Dipolmolekülen

Von HERFRIED HASE\*

Aus dem Physikalischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz

(Z. Naturforschg. 8a, 695—707 [1953]; eingegangen am 6. August 1953)

Es wird der Lösungsmiteleinfluß auf die dielektrische Relaxation durch Messung der Relaxationszeiten von fünf Dipolmolekülen in verdünnter Lösung von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan, Dioxan und Cyclohexan untersucht. Durch Vergleich mit den nach den Modellvorstellungen von Debye, Perrin und Budó abgeschätzten Erwartungswerten der Relaxationszeit gewinnt man einen Faktor der mikroskopischen Viskosität im Verhältnis zur makroskopisch gemessenen, der im allgemeinen von Molekülvolumen und Molekülform von Dipolmolekül und Lösungsmittelmolekül abhängt. Besonderheiten der Flüssigkeitsstruktur in der Umgebung des Dipolmoleküls beeinflussen die mikroskopische Viskosität noch zusätzlich. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen an starren Molekülen wird der Einfluß der Beweglichkeit polarer Gruppen auf die Relaxation an einer Reihe von Jod-, Methyl-, und Methoxy-Verbindungen des Benzols, Diphenyls und Quarterphenyls in Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Bei den Molekülen mit  $\text{CH}_3$ -Substituenten kann nur für Quartertolyl eindeutig auf eine innere Beweglichkeit der Kette geschlossen werden, die bei Isoquartertolyl wegen der beiden orthoständigen, mittleren Methylgruppen behindert ist. Die Untersuchung der Methoxyverbindungen zeigt, daß der polaren  $\text{OCH}_3$ -Gruppe eine innermolekulare Beweglichkeit zuzuordnen ist, die aber von der Art des substituierten aromatischen Moleküls und der Anzahl der Substituenten und ihrer Lage zueinander abhängig ist.

Die Erscheinung der Dispersion und Absorption kurzer elektrischer Wellen in stark verdünnten Dipolflüssigkeiten gestattet Aussagen über Molekülstruktur und freie Drehbarkeit von Molekülgruppen. Die Untersuchungen zielen alle darauf hin, die Relaxationszeit  $\tau$  zu bestimmen und ihre Größe mit Hilfe der aus Modellvorstellungen gewonnenen Formeln zu diskutieren. Als Ausgangspunkt verwendet man als Modell für das Dipolmolekül eine Kugel vom Radius  $a$ , die in einem Medium der makroskopischen Viskosität  $\eta$  rotiert. So ergibt sich nach Debye<sup>1</sup> für  $\tau$  die Größe

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (1)$$

Beschränkt man sich auf stark verdünnte Lösungen (Lorentz-Feld), so ist  $\eta$  gleich der Viskosität des unpolaren Lösungsmittels. Gl. (1) besagt für die Relaxationszeit:

- a) sie soll dem Volumen des Dipolmoleküls proportional sein,
- b) sie soll linear mit der Viskosität des Lösungsmittels anwachsen.

\* Dissertation (D 77), Mainz 1953.

<sup>1</sup> P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.

Die Proportionalität zwischen Relaxationszeit und Molekülvolumen wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht und diskutiert. Dabei zeigte es sich, daß das einfache Modell nicht ausreicht und man der Gestalt des Moleküls Rechnung tragen muß. Eine weitaus bessere Annäherung an die Molekülform ist schon das Ellipsoid, dessen Verhalten im elektrischen Feld Perrin<sup>2</sup> untersuchte. Im allgemeinsten Fall treten hierbei drei verschiedene Relaxationszeiten  $\tau_a, \tau_b, \tau_c$  auf, von denen jede der Momentkomponente in Richtung einer Achse des Ellipsoides zugeordnet ist. Für die Relaxationszeit ergibt die Theorie

$$\tau_i = \frac{4\pi\eta abc}{kT} f_i, \quad i = a, b, c, \quad (2)$$

wobei der Molekülformfaktor  $f_i$  gleich dem Verhältnis Relaxationszeit  $\tau_i$  eines Ellipsoides zur Relaxationszeit  $\tau_0$  einer Kugel gleichen Volumens ist und von Fischer, Miyamoto und Budó<sup>3</sup> berechnet und tabelliert wurde. Die für den dielektrischen Verlust bei längeren Wellen ( $\omega^2\tau^2 \ll 1$ ) maßgebende effektive Relaxationszeit setzt sich aus den Einzel-

<sup>2</sup> F. Perrin, J. Physique Radium 5, 497 [1934].

<sup>3</sup> A. Budó, E. Fischer u. S. Miyamoto, Physik. Z. 40, 337 [1939].



relaxationszeiten additiv zusammen mit Gewichten, welche der Zusammensetzung des gesamten Momentes  $\mu$  des Moleküls aus einzelnen Teilmomenten  $\mu_i$  entsprechen. Analytisch ergibt sie sich zu

$$\tau_{\text{eff}} = \sum \left( \frac{\mu_i}{\mu} \right)^2 \tau_i. \quad (3)$$

Ist das Molekül nicht starr, sondern besitzt es frei drehbare polare Gruppen, so treten auch hier mehrere Relaxationszeiten auf<sup>4</sup>. Die effektive Relaxationszeit für ein Molekül mit einer frei drehbaren Gruppe ergibt sich zu

$$\tau_{\text{eff}} = \left( \frac{\mu_F}{\mu} \right)^2 \tau_F + \left( \frac{\mu_R}{\mu} \right)^2 \tau_R, \quad (4)$$

wobei  $\mu_F$  die mit dem Molekül ganzen fest gekoppelte Momentkomponente in Richtung der Drehachse,  $\mu_R$  die rotierende Momentkomponente,  $\tau_F$  und  $\tau_R$  die der entsprechenden Momentkomponente zugeordneten Relaxationszeiten sind.

Handelt es sich um ein aliphatisches Kettenmolekül wie Dodecylchlorid ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$ ), so ist Drehung um jede C-C-Bindung möglich, wodurch auch die Form des ganzen Moleküls sich ändert (von der gestreckten Kette bis zum Knäuel). Molekülform und freie Drehbarkeit rufen hier ein ganzes Kontinuum von Relaxationszeiten hervor.

Auch die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der makroskopischen Viskosität  $\eta$  wurde schon des öfteren untersucht. Man kann die Proportionalität von  $\tau$  mit  $\eta$ , wie es Gl (1) fordert, prüfen durch Änderung der Temperatur oder durch Lösen ein und desselben Dipolmoleküls in verschiedenen Lösungsmitteln. Fischer<sup>5</sup> untersuchte Chlorbenzol und  $\alpha$ -Brom-Naphthalin in verdünnter Lösung (Benzol) und fand, daß in dem Temperaturbereich 25°C bis 45°C die Änderung von  $\tau$  proportional  $\eta/T$  ist. Dagegen zeigten Relaxationszeitmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln Abweichungen vom idealen Verhalten (Proportionalität zwischen  $\tau$  und  $\eta$ ). Für Orthodichlorbenzol in Dekalin<sup>6</sup> wurde eine 2,9-mal so große Relaxationszeit wie in Hexan gemessen, während die Viskosität um den Faktor 5,5 anstieg. Noch deutlicher zeigen dies Messungen von Whiffen und Thompson<sup>7</sup>. Für eine verdünnte Lösung von Chlorbenzol in einer Cyclohexan-Paraffin-Mischung erhielten sie eine viermal so große

Relaxationszeit wie in Cyclohexan, während die Viskosität um den Faktor 80 anstieg. Ein ähnliches Verhalten beobachteten auch Jackson und Powles<sup>8</sup>. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß für die Reibung eine mikroskopische Viskosität maßgebend ist, die gegenüber der makroskopisch gemessenen verkleinert ist.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich speziell mit dem Einfluß des Lösungsmittels auf die dielektrische Relaxation und dessen Klärung durch Einführung einer mikroskopischen Viskosität. Dabei soll durch Untersuchung an möglichst einfachen, „starren“ Dipolmolekülen festgestellt werden, inwieweit sich diese mikroskopische Viskosität aus bekannten Moleküldaten abschätzen läßt.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen an starren Dipolmolekülen haben wir dann daran anschließend den Einfluß der Beweglichkeit polarer Gruppen auf die Relaxation untersucht, wobei besonders Methyl- und Methoxy-Gruppen als Substituenten behandelt werden.

## I. Meßmethode

Die Relaxationszeit der Dipolmoleküle in der verdünnten Lösung wurde bestimmt durch Messung der Hochfrequenzverluste in einem Kondensatorgefäß nach einer kalorimetrischen Methode, die vor allem von Fischer<sup>9</sup> verwendet wurde. Die Meßfrequenz betrug  $\nu = 88,4$  MHz ( $\lambda = 3,40$  m). Für die Absolutmessung von  $\tau$  war die Bestimmung der durch Wärmeleitung verlorengehenden Wärmemenge notwendig. Die thermische Eichung des Meßgefäßes<sup>10</sup> ergab, daß alle gemessenen Verlustwärmen mit dem Faktor 2,1 multipliziert werden mußten. Die Absolutwerte der Relaxationszeiten haben eine vorsichtig geschätzte obere Fehlergrenze von etwa 9 %, während die Relativwerte der Relaxationszeiten verschiedener Dipolmoleküle eine Genauigkeit von ungefähr 4 % besitzen, da hier die Kenntnis des Absolutwertes der erzeugten Wärmemenge, der Frequenz und der Spannung keine Rolle spielt.

Für die Berechnung der Relaxationszeit aus Absorptionsmessungen ist die Kenntnis des Dipolmomentes Voraussetzung. Der Betrag dieser direkt nicht meßbaren Größe ergibt sich aber aus den Meßgrößen verschieden, je nachdem welchen Ansatz man für das innere Feld wählt. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Relaxationszeiten sehr verdünnter Lösungen unabhängig sind vom Feldansatz. Zu diesem Zweck eliminiert man das Dipolmoment und erhält sowohl nach der Debyeschen Theorie (Lorentz-Feld) als auch nach

<sup>4</sup> A. Budó, Physik. Z. **39**, 706 [1938].

<sup>5</sup> E. Fischer, Z. Physik **127**, 49 [1949].

<sup>6</sup> G. Martin, Physik. Z. **37**, 666 [1936].

<sup>7</sup> D. H. Whiffen u. H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **42** (A), 114 [1946].

<sup>8</sup> W. Jackson u. J. G. Powles, Trans. Faraday Soc. **42** (A), 101 [1946].

<sup>9</sup> E. Fischer u. F. C. Frank, Physik. Z. **40**, 435 [1939].

<sup>10</sup> E. Fischer, Physik. Z. **40**, 645 [1939].

der Onsagerschen Theorie<sup>11</sup> für die die Absorption charakterisierende Größe  $\epsilon''$  (unter Voraussetzung  $\omega^2\tau^2 \ll 1$ ) die gleiche einfache Formel

$$\epsilon'' = (\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2) \omega \tau, \quad (5)$$

wobei  $\Delta\epsilon_0$  die Differenz zwischen der statischen DK der Lösung  $\epsilon_0$  und des Lösungsmittels  $\epsilon_{01}$  und  $\Delta n^2$  die Differenz zwischen dem Quadrat des Brechungsindex der Lösung  $n^2$  und des Lösungsmittels  $n_1^2$  ist. Das heißt mit anderen Worten: Sind die Dipolmomente mit Hilfe der Debyeschen Theorie bestimmt worden, so muß man zur Berechnung von  $\tau$  die aus dieser Theorie folgende Verlustformel<sup>12</sup> anwenden. Das Entsprechende gilt, wenn der Onsagersche Feldansatz zugrunde gelegt worden ist. In beiden Fällen sind die berechneten Relaxationszeiten die gleichen.

Weiterhin ist bekannt, daß die Werte für das Dipolmoment, die man aus Messungen an Gasen und verdünnten Flüssigkeiten gewinnt, im allgemeinen voneinander abweichen und dabei noch von der Art des Lösungsmittels abhängen. Es wurden deshalb in einer parallel laufenden Arbeit<sup>13</sup> die Dipolmomente sämtlicher verwendeter Substanzen in den verschiedenen Lösungsmitteln bei der gleichen Versuchstemperatur (25,0°C) und bei denselben Konzentrationen neu bestimmt. Die Werte der Dipolmomente, berechnet nach Clausius-Mosotti-Debye, sind in Tab. 2 und 10 zusammengestellt und dürften auf  $\pm 0,03$  D genau sein.

die für die Berechnung der Relaxationszeiten maßgebenden Konstanten der fünf Lösungsmittel aufgeführt, die nach bekannten Meßmethoden ermittelt wurden. Tab. 2 zeigt die Dipolmomente in den verschiedenen Lösungsmitteln, und Tab. 3 unter  $\tau$  (gem.) die Absolutwerte der gemessenen Relaxationszeiten.

Dipolmolekül	Benzol	Tetrachlork.	Hexan	Dioxan	Cyclohexan
Chlorbenzol	1,57	1,54	1,55	1,63	1,59
Jodbenzol	—	1,38	—	—	—
Jodtoluol	—	1,30	—	—	—
Nitrobenzol	4,00	3,88	4,04	4,03	3,92
Pyridin	2,16	2,27	2,16	2,22	2,14
Cyclohexylchl.	2,14	2,17	2,20	2,19	2,10
Joddiphenyl	—	1,38	—	—	—

Tab. 2. Dipolmomente in D.

Lösungsmittel	DK	$n_D$	$\frac{\rho}{g \cdot cm^{-3}}$	MG g	Molvol. cm <sup>3</sup>	$\eta \cdot 10^2$ Poise
Benzol . . . . .	2,272	1,4974	0,8731	78,11	89,5	0,606
Tetrachlorkohlenst. .	2,227	1,4572	1,5851	153,84	97,1	0,907
Hexan . . . . .	1,889	1,3732	0,6556	86,17	131,4	0,297
Dioxan . . . . .	2,222	1,4197	1,0280	88,10	85,7	1,193
Cyclohexan . . . . .	2,020	1,4234	0,7736	84,15	108,8	0,890

Tab. 1. Molekularkonstanten der unpolaren Lösungsmittel bei 25,0°C.

## II. Einfluß des unpolaren Lösungsmittels auf die dielektrische Relaxation

### 1. Meßergebnisse

Der Einfluß von unpolaren Lösungsmitteln auf die dielektrische Relaxation wurde zunächst an sieben Vertretern „starrer“ Dipolmoleküle in fünf verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Außer Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, die als Substanzen p.A. von der Firma Merck (Darmstadt) bezogen werden konnten, wurden alle übrigen Lösungsmittel über Natrium vorgetrocknet und so lange über Natrium destilliert, bis ihre Siedepunkte mit den Literaturwerten übereinstimmten. In Tab. 1 sind

Zur Kontrolle der Absolutwerte können wir Ergebnisse früherer Arbeiten heranziehen. Fischer<sup>14</sup> hat mit der gleichen Meßmethode die Relaxationszeiten von Monochlorbenzol und Nitrobenzol in Benzol als Lösungsmittel gemessen und erhielt für  $\tau$  (Chlorbenzol) =  $1,06 \cdot 10^{-11}$  sec und für  $\tau$  (Nitrobenzol) =  $1,32 \cdot 10^{-11}$  sec. Als Fehlergrenze für die Absolutwerte der Relaxationszeiten gibt er  $\pm 10$  % an. Ein Vergleich der beiden Ergebnisse zeigt, daß die Werte für  $\tau$  innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmen.

Reduziert man die Relaxationszeiten auf gleiche Viskosität, d. h. bildet man das Verhältnis  $\tau/\eta$ , so müßte man auf Grund der einfachen Theorie er-

<sup>11</sup> L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

<sup>12</sup> P. Debye, Physik. Z. **35**, 101 [1934].

<sup>13</sup> G. Klages u. E. Klöpping, Z. Elektrochem. **57**, 369 [1953].

<sup>14</sup> E. Fischer, Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949].

warten, daß diese Größe für ein Dipolmolekül in verschiedenen Lösungsmitteln eine Konstante ist. Tab. 4 zeigt aber, daß dies auf gar keinen Fall zutrifft. Noch deutlicher wird der Sachverhalt, wenn wir an Stelle der Absolutwerte, die wegen der Unsicherheit der thermischen Eichung einen größeren absoluten Fehler haben, die Relativwerte von  $\tau/\eta$  (bezogen auf Tetrachlorkohlenstoff) betrachten. Sowohl in Benzol als auch in Hexan liegen die redu-

Zwischen  $\lambda_m$  und  $\tau$  besteht die Beziehung  $\tau = \lambda_m/2\pi c$ . Aus der Arbeit von Franklin, Heston, Hennelly und Smyth haben wir vier Dipolmoleküle, deren  $\lambda_m$ -Werte in Benzol und Cyclohexan gemessen worden waren, auf gleiche Viskosität reduziert und in Benzol gleich 1 gesetzt. Dann erhält man in Cyclohexan folgende Relativwerte von  $\tau/\eta$ : Chloroform 0,30, Chlorbenzol 0,63, Brombenzol 0,66, *d*-Campher 0,50.

Dipolmolekül	$\tau \cdot 10^{11}$ [sec]									
	Benzol gem. ber.		Tetrachlork. gem. ber.		Hexan gem. ber.		Dioxan gem. ber.		Cyclohexan gem. ber.	
Chlorbenzol . . . .	0,97	4,55	1,28	6,80	0,52	2,23	1,53	8,94	0,76	6,65
Jodbenzol . . . .	—	—	2,13	8,2	—	—	—	—	—	—
Jodtoluol . . . .	—	—	2,07	8,7	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol . . . .	1,49	4,96	1,96	7,44	0,85	2,44	2,26	9,75	1,18	7,27
Pyridin . . . .	0,73	2,76	0,78	4,11	0,33	1,40	1,05	5,40	0,53	4,02
Cyclohexylchlorid . .	1,20	4,64	1,43	6,94	0,56	2,28	1,86	9,14	0,92	6,80
Joddiphenyl . . . .	—	—	14,8	17,4	—	—	—	—	—	—

Tab. 3. Gemessene und berechnete Relaxationszeiten.

Dipolmolekül	$(\tau/\eta) \cdot 10^9$									
	Benzol abs. rel.		Tetrachlork. abs. rel.		Hexan abs. rel.		Dioxan abs. rel.		Cyclohexan abs. rel.	
Chlorbenzol . . . .	1,60	1,14	1,41	1,00	1,73	1,23	1,28	0,91	0,85	0,60
Jodbenzol . . . .	—	—	2,35	—	—	—	—	—	—	—
Jodtoluol . . . .	—	—	2,28	—	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol . . . .	2,46	1,14	2,16	1,00	2,86	1,32	1,89	0,88	1,33	0,61
Pyridin . . . .	1,21	1,41	0,86	1,00	1,11	1,29	0,88	1,02	0,60	0,70
Cyclohexylchlorid . .	1,98	1,25	1,58	1,00	1,89	1,20	1,56	0,99	1,03	0,65
Joddiphenyl . . . .	—	—	16,3	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 4. Absolut- und Relativwerte von  $\tau/\eta$ .

zierten Relaxationszeiten für alle Dipolmoleküle höher als in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, während Dioxan eine geringe Erniedrigung zeigt. Besonders auffallend ist aber, daß die Verhältnisswerte  $\tau/\eta$  in Cyclohexan als Lösungsmittel nur ungefähr halb so groß sind, wie die in den übrigen Lösungsmitteln. Das gleiche Verhalten fand man auch bei Messungen im cm-Wellengebiet<sup>15</sup>. Die Autoren benutzen an Stelle der Relaxationszeit die „kritische Wellenlänge“  $\lambda_m$ , d. h. die Wellenlänge, bei der  $\epsilon''$  seinen maximalen Wert erreicht.

<sup>15</sup> A. D. Franklin, W. M. Heston jr., E. J. Hennelly u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3447 [1950]; D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc. **46**, 130 [1950].

## 2. Relaxationszeit und Molekülvolumen

Um nun die Dipolmoleküle untereinander vergleichen zu können, haben wir zunächst die aus Molekülvolumen und Form nach den Ansätzen von Debye und Perrin zu erwartenden Relaxationszeiten berechnet, wenn als Viskosität die makroskopische des Lösungsmittels verwendet wird. Abweichungen von den gemessenen Werten sollen dann als Ausfluß des Faktors der mikroskopischen Viskosität gedeutet werden.

Wie bereits von Fischer<sup>14</sup> vorgeschlagen, wurden mit Hilfe der aus den Elektroneninterferenzen bekannten Atomabstände, bzw. Bindungsradien und Valenzwinkel die Molekülvolumina berechnet,



und danach eine Annäherung der Molekülform durch ein Ellipsoid vorgenommen, indem zwei Halbmesser stets geometrisch sinnvoll festgelegt wurden und der dritte durch das berechnete Molekülvolumen bestimmt wurde. In Tab. 5 haben wir für die benutzten Moleküle die in dieser Art berechneten Ellipsoidhalbachsen und die Molekülvolume zusammengestellt.

	Ellipsoidhalbachsen [AE]			Volumen [AE <sup>3</sup> ]	Formfaktor $f_a$
	$a$	$b$	$c$		
Benzol	3,1	3,1	1,2	48,1	—
Tetrachlorkohlenst.	2,4	2,4	2,4	57,5	—
Hexan	4,6	1,9	1,9	59,2	—
Cyclohexan	3,1	2,8	2,2	79,9	—
Dioxan	2,7	2,4	2,2	61,0	—
Chlorbenzol	3,8	3,1	1,2	59,5	1,73
Jodbenzol	4,1	3,1	1,3	70,4	1,76
Jodtoluol	4,0	3,6	1,3	78,9	1,68
Nitrobenzol	4,0	3,1	1,2	62,7	1,79
Pyridin	3,1	2,8	1,3	46,1	1,35( $f_b$ )
Cyclohexylchl.	3,5	2,8	2,2	88,9	1,18
Joddiphenyl	6,2	2,1	2,1	115,1	2,28

Tab. 5. Molekülvolumen, Ellipsoidhalbachsen und Molekülformfaktoren.

Aus der von Budó, Fischer und Miyamoto aufgestellten Tabelle<sup>3</sup> wurden dann für die Dipolmoleküle die Molekülformfaktoren  $f_i$  entnommen und mit Hilfe der Gl. (2) danach die erwarteten Relaxationszeiten berechnet. Die in dieser Art abgeschätzten Relaxationszeiten „starrer“ Moleküle, die in Tab. 3 angeführt sind, dürften auf  $\pm 5\%$  genau sein. Vergleicht man die berechneten Relaxationszeiten mit den gemessenen, so ist die große Differenz zwischen beiden auffallend. Nur für Joddiphenyl stimmen sie ungefähr überein.

Für die Größe der Relaxationszeit ist maßgebend die Größe der Reibung, die das Dipolmolekül in dem Lösungsmittel erfährt. Bei der Berechnung von  $\tau$  nach Gl. (2) wurde vorausgesetzt, daß die Stokesche Widerstandsformel, die streng nur für makroskopische Körper gilt, auch auf Teilchen molekularer Größe noch anwendbar ist. Daß dies jedoch

bezüglich des Absolutwertes problematisch ist, zeigen auch die Meßergebnisse bei der translatorischen Molekularbewegung, nämlich bei Diffusionsuntersuchungen, worauf Fischer schon hinwies. Riehl und Wirths<sup>16</sup> fanden hier, daß die Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Diffusionskonstanten immer größer werden, je kleiner die Moleküle der diffundierenden Substanz gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels werden. Erst wenn die diffundierenden Moleküle groß gegenüber den Molekülen der umgebenden Substanz (Molekulargewicht größer 10000) waren, trat eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten ein.

Ebenso war es schon bekannt, daß auch bei Relaxationszeitmessungen, d. h. bei der Rotationsdiffusion, ein ähnliches Verhalten erwartet werden kann. Offenbar kommt es hierbei aber sehr auf das Verhältnis von Molekülgröße des Dipolmoleküls zu der des Lösungsmittelmoleküls an. Das bedeutet, daß die für die innere Reibung maßgebende Viskosität  $\eta$  keine Konstante ist, sondern weitgehend von den Volumenverhältnissen abhängt.

Es erscheint uns als zweckmäßig, den ganzen Fragenkomplex nach zwei Gesichtspunkten getrennt zu behandeln.

	Volumen [AE <sup>3</sup> ]	$\frac{\tau_{(ber.)}}{\tau_{(gem.)}} = \bar{\tau}$	$\delta = \frac{a}{\sqrt{b \cdot c}}$	$V \cdot \delta$
Pyridin	46,1	5,3	1,6	74
Chlorbenzol	59,5	5,3	2,0	119
Nitrobenzol	62,7	3,8	2,1	131
Jodbenzol	70,4	3,8	2,0	141
Jodtoluol	78,9	4,2	1,8	142
Cyclohexylchlorid	88,9	4,8	1,4	124
Joddiphenyl	115,1	1,2	3,0	345

Tab. 6. Abhängigkeit der Relaxationszeit von Volumen und Molekülform des Dipolmoleküls.

a) Die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Größe des Dipolmoleküls

Zu diesem Zweck betrachten wir die Relaxationszeiten der sieben Dipolmoleküle in Tetrachlorkohlenstoff. Bildet man das Verhältnis: Berechnete Relaxationszeit zu gemessener Relaxationszeit (im folgenden als  $\bar{\tau}$  bezeichnet), so sieht man aus Tab. 6, daß zunächst einmal überschlägig mit steigendem

<sup>16</sup> N. Riehl u. G. Wirths, Z. physik. Chem. **194**, 97 [1944].

Molekülvolumen  $\bar{v}$  abnimmt (Spalte 2) oder mit anderen Worten: Je größer das Dipolmolekül gegenüber dem Lösungsmittelmolekül wird, um so mehr tritt eine Annäherung an das Stokesche Reibungsgesetz mit makroskopischer Viskosität ein, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Diffusionsuntersuchungen. Daß aber noch ein anderer Faktor eine Rolle spielt, folgt deutlich aus den dabei zu großen Werten für Jodtoluol und Cyclohexylchlorid, die also eine ihrem Volumen entsprechend zu kleine Relaxationszeit haben. Eine Erklärung hierfür kann man in der Verschiedenheit der Molekülform suchen. Führt man als charakteristische Größe  $\delta$  für die Molekülform das Verhältnis große Achse  $a$  des Ellipsoids zu der Wurzel aus dem Produkt der kleinen Achsen  $b$  und  $c$  (Spalte 3) ein, so nehmen, wie Tab. 6 zeigt, mit Annäherung an die Kugelgestalt die Werte für  $\bar{v}$  bei ähnlichem Volumen zu. Es liegt daher nahe, für eine Übersicht ein Molekül durch die Größe  $V \cdot \delta$  zu charakterisieren (Spalte 4). Ordnet man danach die untersuchten Dipolmoleküle, so ergibt sich ein monotoner Verlauf für  $\bar{v}$ . Eine Ausnahme bildet das Jodtoluol, jedoch liegt diese Abweichung durchaus noch innerhalb der Fehlergrenze von Messung und Abschätzung.

b) Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Größe des Lösungsmittelmoleküls

Auf Grund der Überlegungen und Ergebnisse des vorherigen Abschnittes müßte man erwarten, daß die Werte für  $\bar{v}$  mit wachsendem Volumen des Lösungsmittelmoleküls ansteigen. Diese Vermutung bestätigt im allgemeinen auch Tab. 7. Eine Ausnahme bildet vor allem das langgestreckte Hexan, das stets zu kleine Werte liefert, in dem also die gemessenen Relaxationszeiten zu groß sind. Dabei ist Hexan das Lösungsmittelmolekül mit dem größten Achsenverhältnis und der kleinsten makroskopischen Viskosität. Man könnte danach vermuten, daß der Faktor der mikroskopischen Viskosität

auch mit der Molekülform des Lösungsmittels in Beziehung zu bringen ist, in dem Sinne, daß er mit Annäherung an die Kugelgestalt steigt.

Als Ergebnis der bisherigen Untersuchungen kann man feststellen, daß im allgemeinen die gemessene Relaxationszeit gegenüber der berechneten durch einen Faktor verkleinert ist, der sowohl von dem Molekülvolumen als auch von der Molekülform des Dipolmoleküls und des Lösungsmittelmoleküls abhängig ist.

An dieser Stelle sei noch auf die Arbeiten von Fischer<sup>5,14</sup> hingewiesen, der für Chlorbenzol und eine Reihe ähnlicher Dipolmoleküle im Lösungsmittel Benzol eine Erniedrigung der gemessenen Relaxationszeit gegenüber der berechneten um den Faktor 1:4,3 erhielt, dagegen für *p*-Chlordiphenyl und Anthracenderivate kleinere Werte als 4,3 fand, was gut mit unseren Ergebnissen übereinstimmt.

Daß die Anwendung der makroskopischen Viskosität zur Berechnung des Reibungswiderstandes für die Dipolorientierung zu Unstimmigkeiten führt, liegt wohl in der Tatsache begründet, daß wir hier nicht mehr von einem laminaren Strömungsvorgang, d. h. von einer Translation der Lösungsmittelmoleküle gegeneinander, sprechen können. Für den Orientierungsprozeß eines Dipolmoleküls spielen dagegen hauptsächlich „Platzwechselvorgänge“ eine Rolle. Je ausgeprägter nun „Löcher“ in der Struktur der Lösungsmittelmoleküle in unmittelbarer Umgebung des Dipolmoleküls werden, um so kleiner wird der Reibungswiderstand im hydrodynamischen Sinne, den das Dipolmolekül bei der Orientierung erfährt. Da in erster Näherung diese Inhomogenität der Struktur von dem Volumenverhältnis der beiden betrachteten Moleküle abhängig sein dürfte, ist es zweckmäßig, für die mikroskopische Viskosität den Ansatz zu versuchen:

$$\eta_{\text{mikr.}} = \eta_{\text{makr.}} \cdot F \left( \frac{V_D}{V_L} \right).$$

	Volumen [AE <sup>3</sup> ]	$\delta$	$\bar{v}$			
			Pyridin	Chlorbenzol	Nitrobenzol	Cyclohexylchlorid
Benzol . . . .	48,1	1,61	3,6	4,7	3,3	3,9
Tetrachlorkohlenst.	57,5	1,00	5,3	5,3	3,8	4,8
Hexan . . . .	59,2	2,47	4,3	4,3	2,9	4,1
Dioxan . . . .	61,0	1,2	5,2	5,8	4,3	4,9
Cyclohexan . .	79,9	1,3	7,6	8,8	7,3	7,4

Tab. 7.  $\bar{v}$  in Abhängigkeit vom Volumen und Form des Lösungsmittels.

Dabei soll die Funktion  $F\left(\frac{V_D}{V_L}\right)$  für  $V_D \gg V_L$  gegen 1 gehen, d. h. für diesen Grenzfall soll das Stokessche Reibungsgesetz mit  $\eta_{\text{makr.}}$  gelten. Entsprechend dem Cunninghamschen Korrekturglied<sup>17</sup> bei translatorischen Bewegungen untersuchten wir zunächst folgende Funktion:

$$F\left(\frac{V_D}{V_L}\right) = \frac{1}{1 + \alpha' \frac{V_L}{V_D}}.$$

Die Werte, die wir für  $\alpha'$  erhielten, schwankten aber zwischen 2,0 und 7,1 und zeigten keine ausgesprochene Gesetzmäßigkeit. Weit bessere Ergebnisse erhielten wir mit der Funktion  $e^{-\alpha V_L/V_D}$ . Fügt man diesen Korrekturfaktor der Gl. (2) hinzu, so erhält man folgenden Ausdruck für die Relaxationszeit

$$\tau = \frac{3\eta}{kT} f_i V_D e^{-\alpha \frac{V_L}{V_D}}.$$

Setzt man für  $\tau = \tau_{(\text{gem.})}$  und für  $3\eta f_i V_D/kT = \tau_{(\text{ber.})}$ , so ergeben sich für  $\alpha$  die in Tab. 8 aufgeführten Werte. Für ein und dasselbe Dipolmolekül stimmen die  $\alpha$ -Werte in den verschiedenen Lösungsmitteln bis auf maximal 10 % überein. Nur für Hexan liegen sie im allgemeinen etwas zu niedrig. Dagegen scheint  $\alpha$ , wie nicht anders zu erwarten war, noch von der Molekülform des Dipolmoleküls abhängig

	Ben- zol	Tetra- chlork.	He- xan	Di- oxan	Cyclo- hexan
Pyridin	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2
Chlor- benzol	1,9	1,7	1,5	1,8	1,7
Nitro- benzol	1,6	1,5	1,2	1,5	1,6
Jodbenzol	—	1,6	—	—	—
Jodtoluol	—	1,9	—	—	—
Cyclo- hexylchl.	2,5	2,4	2,1	2,3	2,2
Jod- diphenyl	—	0,4	—	—	—

Tab. 8. Berechnete Werte für  $\alpha$ .

zu sein, wenn man die Werte im gleichen Lösungsmittel betrachtet, und zwar wächst  $\alpha$  mit Annäherung an die Kugelgestalt, was sich besonders deutlich bei den großen Werten für Cyclohexylchlorid bemerkbar macht. Der Wert für Joddiphenyl fällt, auch wenn man die sehr gestreckte Form beachtet,

<sup>17</sup> E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 83, 357 [1910].

sehr klein aus. Bedenkt man, daß nach Tab. 6 der Wert für  $\bar{\tau} = 1,2$  ist, so scheint dies doch zu zeigen, daß der Faktor der mikroskopischen Viskosität bei längeren Molekülen sehr schnell gegen 1 geht, schneller als man nach der  $e$ -Funktion erwarten sollte, d. h. die makroskopische Viskosität wird bei dem Diphenylderivat schon nahezu voll wirksam.

### 3. Relaxationszeit aliphatischer Kettenmoleküle

Nachdem wir nun bei den „starren“ Dipolmolekülen die Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Lösungsmittel festgestellt haben und durch Einführung einer mikroskopischen Viskosität erklären konnten, betrachten wir jetzt als Beispiel für ein Molekül mit innerer Beweglichkeit *n*-Dodecylchlorid. Bei den aliphatischen Kettenmolekülen ist die Diskussion im Vergleich zu den „starren“ Molekülen dadurch noch erschwert, da sich die effektive Relaxationszeit aus einer Reihe von Relaxationszeiten zusammensetzt bzw. durch eine Verteilung gegeben ist, entsprechend den Möglichkeiten der Molekülform und der Beweglichkeit von verschiedenen großen Molekülteilen. Es tritt nun die recht problematische Frage auf, wie man diese beiden Einflüsse, mikroskopische Viskosität und innere Beweglichkeit, voneinander trennen kann.

	$\mu$ [D]	$\tau(\text{gem.})$ $\cdot 10^{11} \text{ sec}$	$\tau/\eta$ (rel.)	$\tau(\text{ber.})$ $\cdot 10^{11} \text{ sec}$
Benzol	1,89	4,42	0,97	9,00
Tetrachlor- kohlenst.	1,90	6,80	1,00	12,7
Hexan	2,07	2,31	1,04	4,04
Dioxan	1,89	7,94	0,89	16,0
Cyclohexan	1,99	3,98	0,60	10,4

Tab. 9. Molekülkonstanten von *n*-Dodecylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bevor wir speziell auf diese Frage eingehen, wollen wir zunächst, wie bei den „starren“ Molekülen, die Relaxationszeiten wieder auf gleiche Viskosität reduzieren. So erhält man als Relativwerte von  $\tau/\eta$  (bezogen auf Tetrachlorkohlenstoff) die in der 3. Spalte von Tab. 9 angegebenen Werte. Ein Vergleich mit der entsprechenden Aufstellung für „starre“ Moleküle in Tab. 4 zeigt für Dioxan und Cyclohexan gute Übereinstimmung mit den dortigen Mittelwerten, während man hier für Benzol und Hexan auffallend kleinere Werte erhält.

Für Hexan als bezüglich Dodecylchlorid milieugleichem Lösungsmittel kann man die Verkleinerung der Relaxationszeit gegenüber dem Wert, den man auf Grund von Messungen an aromatischen Dipolmolekülen in Tetrachlorkohlenstoff und Erfahrungen an „starren“ Molekülen erwartet, durch folgende Annahme zu erklären versuchen: Sowohl Hexan als auch Dodecylchlorid sind zwei langgestreckte Moleküle, die sich in Lösung vornehmlich parallel lagern werden und dadurch bewirken, daß das Dodecylchloridmolekül bevorzugt um die Längsachse rotieren wird, d. h. die Drehung um die zur Längsachse senkrechten Achsen dürfte durch die Parallellagerung stark unterdrückt sein zugunsten der mit geringerer Reibung verbundenen Drehung um die Längsachse. Dieser gleiche Effekt ist aus Relaxationsuntersuchungen an aliphatischen Chloriden in der reinen Flüssigkeit bekannt<sup>18</sup>. Gleichzeitig dürfen wir hierin einen Hinweis erblicken, daß die spezielle Flüssigkeitsstruktur in der Umgebung eines Dipolmoleküls die wirksame mikroskopische Viskosität beeinflussen kann. Da erstere sich jedoch nicht allgemein aus rein geometrischen Moleküldaten ableiten lassen, müssen alle Versuche zur analytischen Darstellung der mikroskopischen Viskosität mit Hilfe von Volumenverhältnissen sehr idealisierte Näherungen bleiben.

Wir kommen nun noch kurz zur oben angeschnittenen Frage zurück, wie man den Einfluß von mikroskopischer Viskosität und innerer Beweglichkeit voneinander trennen könnte. Man kann dazu den Versuch unternehmen, die Relaxationszeiten abzuschätzen, die man für ein vollkommen starres Molekül unter Berücksichtigung der mikroskopischen Viskosität erwarten dürfte. Betrachtet man Dodecylchlorid als gestrecktes Kettenmolekül — eine Form, die nach den Ergebnissen von Fischer und Henrion in verdünnter Lösung noch bevorzugt anzunehmen ist — (Zick-Zack-Kette mit C-Valenzwinkel  $109^\circ$ ) mit schräger Lage des Dipols zu den Achsen (ungefähr  $45^\circ$ ), so ergibt sich für Volumen und Ellipsoidhalbachsen:  $V = 108 \text{ AE}^3$ ,  $a = 8,4 \text{ AE}$ ,  $b = 1,86 \text{ AE}$ ,  $c = 1,65 \text{ AE}$ ,  $\delta = 4,8$ . Aus Tab. 8 kann man dann für  $\alpha$  einen Richtwert von ungefähr 0,8 annehmen und erhält damit die in der 4. Spalte von Tab. 9 aufgeführten berechneten Relaxationszeiten, die im allgemeinen doppelt so groß sind wie die gemessenen. Selbst eine Vergrößerung von  $\alpha$  um

25 % würde nur zu ungefähr 10 % kleineren  $\tau$ -Werten führen. Daraus folgt, daß man für Dodecylchlorid noch eine innere Beweglichkeit um die C-C-Bindung annehmen muß, um die kleinere Relaxationszeit verstehen zu können. Dodecylchlorid als Kettenmolekül ist also zur Untersuchung der mikroskopischen Viskosität wenig geeignet, solange die inneren Rotationen der Kette nicht einer theoretischen Erklärung zugänglich sind. Lediglich der Einfluß der Flüssigkeitsstruktur zeigt sich dabei in überzeugender Weise, wenn man die Relaxationszeiten in verschiedenen Lösungsmitteln untereinander vergleicht und die allgemeinen Erfahrungen mit starren Molekülen berücksichtigt.

### III. Relaxationszeit und freie Drehbarkeit polarer Gruppen

Zur Frage der inneren Beweglichkeit haben wir einige Untersuchungen an einfacheren Molekülen angeschlossen, bei deren Diskussion dann aber die Variation der mikroskopischen Viskosität mit dem Molekülvolumen nicht übersehen werden darf. Als Lösungsmittel wurde durchwegs Tetrachlorkohlenstoff benutzt. In Tab. 10 sind die gemessenen Absolutwerte der effektiven Relaxationszeiten und die Dipolmomente aufgeführt. Zu Diskussionszwecken wurden die Volumina der betreffenden Moleküle nach dem gleichen Verfahren wie unter II abgeschätzt und als Ellipsoid angenähert.

#### 1. Dipolmoleküle mit $\text{CH}_3$ -Substituenten

Als Vertreter aromatischer Dipolmoleküle mit  $\text{CH}_3$ -Substituenten wurden je zwei Isomere vom Ditolyl, Joddiphenyl und Quartertölyl gemessen, wobei versucht werden sollte festzustellen, ob freie Drehbarkeit zwischen den Benzolringen besteht und inwieweit sie durch Methylgruppen in Orthostellung behindert wird. Die freie Drehbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe selbst führt wegen ihres rotationssymmetrischen Aufbaues zu keiner Orientierungsänderung ihres Dipolmomentes, so daß sie mit dielektrischen Relaxationsmessungen nicht untersucht werden kann.

*Ditölyle.* Vergleicht man das *o,o'*-Ditölyl mit dem *m,m'*-Ditölyl, so müßte man unter der Voraussetzung einer sterischen Behinderung der beiden Methylgruppen beim *o,o'*-Ditölyl eine größere Relaxationszeit erwarten als für *m,m'*-Ditölyl. Die beiden gemessenen Relaxationszeiten  $5,08 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$

<sup>18</sup> E. Fischer u. G. Klages, Physik. Z. 40, 721 [1939].



Dipolmolekül	Strukturformel R = CH <sub>3</sub>	Volumen ÅE <sup>3</sup>	Dipol- Moment	$\tau(\text{gem.})$ · 10 <sup>11</sup> sec	$\tau_{\text{gr. (ber.)}}$ · 10 <sup>11</sup> sec
<i>m,m'</i> -Ditolyl . . . . .		110	0,50	5,48	—
<i>o,o'</i> -Ditolyl . . . . .		110	0,47	5,08	—
3,3'-Jodditolyl . . . . .		132	1,54	15,0	—
2,2'-Jodditolyl . . . . .		132	1,54	15,0	—
Quartertolyll . . . . .		230	0,71	16,2	—
Isoquartertolyll . . . . .		230	0,67	21,4	—
Anisol . . . . .		61,6	1,25	0,81	0,46
Hydrochinon-Dimethyläther		75,1	1,75	0,94	0,60—0,53
Resorcin-Dimethyläther .		75,1	1,62	1,41	1,05—0,65
Veratrol . . . . .		75,1	1,38	0,76	0,21—0,49
<i>p,p'</i> -Dianisyl . . . . .		120	1,84	5,01	3,5
<i>m,m'</i> -Dianisyl . . . . .		120	1,74	2,62	1,33—1,14
3,3'-Dimethoxy- 4-Joddiphenyl . . . . .		145	2,80	15,3	—
Tetramethoxy-Diphenyl .		147	2,26	3,26	2,0
Quarteranisyl . . . . .		250	2,31	8,75	5,3 —4,05
Diphenetyl . . . . .		137	1,82	3,37	(1,69—1,49)

Tab. 10. Volumen, Dipolmomente und Relaxationszeiten von Dipolmolekülen mit CH<sub>3</sub>- und OCH<sub>3</sub>-Substituenten.

für *o,o'*-Ditolyl und  $5,48 \cdot 10^{-11}$  sec für *m,m'*-Ditolyl stimmen aber innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die Fehlergrenze der Relaxationszeit beträgt für beide Dipolmoleküle ungefähr 15 %, da die Dipolmomente nur auf 6 % genau bestimmbar waren, und die dielektrischen Verluste wegen der kleinen Beträge der Dipolmomente ebenfalls sehr gering waren. Wegen dieser relativ hohen Fehlergrenze können wir also einen Unterschied in der inneren Beweglichkeit von *o*- und *m*-Verbindung nicht feststellen, also keinen Aufschluß über eine zusätzliche Behinderung beim *o,o'*-Ditolyl erhalten. Auffallend ist die große Differenz in den Relaxationszeiten zwischen den Ditolylen und dem hinsichtlich der Dipolrotation als starr zu betrachtenden Joddiphenyl bei ungefähr gleichem Molekylvolumen. Berücksichtigt man die Lage des resultierenden Dipolmomentes (bei den Ditolylen senkrecht zur großen Ellipsoidachse), so würde man wegen der Verschiedenheit des Perrinschen Molekülformfaktors,  $f$  (Joddiphenyl) = 2,28 und  $f$  (Ditolyl) = 1,1, schon eine kleinere Relaxationszeit erwarten. Sofern man das Ditolyl als starres Rotationsellipsoid ansieht, errechnet man so aus der gemessenen Relaxationszeit von Joddiphenyl einen Erwartungswert für  $\tau$  von  $7,5 \cdot 10^{-11}$  sec. Allerdings könnte nach den Erfahrungen bei starren Molekülen aus Abschnitt II die wirksame mikroskopische Viskosität bei Rotation um die große Molekülachse, die sich jetzt an der Dipolorientierung beteiligt, stärker herabgesetzt sein, als beim Joddiphenyl, bei dem nur Rotationen um die kurzen Achsen wirksam sind. Nimmt man einen Verhältniswert von etwa 2 an Stelle von 1,2 beim Joddiphenyl für erstere an, so würde sich die Relaxationszeit der Ditolyle auf  $5 \cdot 10^{-11}$  sec erniedrigen. Man gewinnt hieraus einen Einblick in die Problematik der Relaxationsuntersuchungen, bei denen man wegen des zunächst nur in Umrissen bekannten Faktors der mikroskopischen Viskosität nur dann sicher auf eine innere Beweglichkeit schließen kann, wenn „starre“ Moleküle mit sehr ähnlicher Form und Dipollage zum Vergleich herangezogen werden können. Für die Ditolyle können wir nur schließen, daß völlig freie Drehbarkeit sicher nicht vorliegt, denn dann müßte man aus den gemessenen Werten für Chlorbenzol, das dem Toluol vergleichbar ist, und Joddiphenyl auf Grund der Beziehung von Budó

$$\frac{2}{\tau_{\text{Ditolyl}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Joddiphenyl}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Chlorbenzol}}}$$

eine Relaxationszeit von höchstens  $2,4 \cdot 10^{-11}$  sec erwarten.

*Jodditolyle.* Substituiert man an das Ditolyl noch ein Jodatome in Richtung der großen Ellipsoidachse, so verwischt das große Jodmoment den spezifischen Einfluß der  $\text{CH}_3$ -Gruppen und einer etwaigen inneren Beweglichkeit, was durch die annähernde Übereinstimmung der gemessenen Relaxationszeiten für Jodditolyle und des Joddiphenyls zutage tritt. Aus der Momentzerlegung kann man abschätzen, daß die effektive Relaxationszeit des Jodditolyls durch Berücksichtigung des  $\text{CH}_3$ -Momentes nur um 5 % erniedrigt wird.

*Quartertoly, Isoquartertoly.* Dagegen zeigen Quartertoly und Isoquartertoly trotz gleicher Größe und Form einen deutlichen Unterschied, wobei das Molekül mit zwei Paaren benachbarter Methylgruppen die größere Relaxationszeit hat. Hieraus kann man nun versuchsweise auf eine innere Beweglichkeit der Kette schließen, die an den Bindungen mit *o*-ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen behindert ist. Die Absolutwerte sind, verglichen mit denen der Ditolyle, sehr hoch. Betrachtet man die Ditolyle hinsichtlich der Dipolorientierung als starr, so erhält man aus ihren Relaxationszeiten für die starr angenommenen Quartertolye unter Berücksichtigung von Volumen und Form Erwartungswerte für die Relaxationszeiten zwischen 12 und  $13 \cdot 10^{-11}$  sec. Um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten, ist man also zur Annahme veranlaßt, daß die mikroskopische Viskosität bei diesen großen Molekülen sich auch bei Rotation um die große Achse sehr der makroskopischen annähert. Wie oben erwähnt, kann man die Meßwerte der starr gedachten Ditolyle durch einen Verhältniswert der Viskosität für diese Rotation von 2 darstellen, so daß der Wert von  $21 \cdot 10^{-11}$  sec für Isoquartertoly verständlich wird. Beim Quartertoly kann man dann eine stärkere Rotationsmöglichkeit der beiden Endringe vermuten, was zur Herabsetzung von  $\tau$  führt. Aus diesen Meßergebnissen könnte man demnach den Schluß ziehen, daß durch Behinderungspotentiale die mittlere Reibungsgröße bei Rotation eines Benzolringes so groß ist, daß sie bei den Ditolylen über der Reibungsgröße des starren Moleküls (bei Rotation um die lange Achse) liegt, und erst beim Quartertoly mit seiner viel größeren molekularen Reibungsgröße wirksam wird. Beim Isoquartertoly vergrößert sie sich dann noch durch die Behinderung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen.

2. Dipolmoleküle mit  $\text{OCH}_3$ -Substituenten

Bei diesen Molekülen sollte vor allem die Frage der freien Drehbarkeit der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe geklärt werden. Fischer hatte bei Messungen der Relaxationszeit von „nicht starren“ Dipolmolekülen im Lösungsmittel Benzol gefunden, daß die mit einem O-Atom an das aromatische C-Atom des Benzols gebundenen polaren Gruppen eine gewisse Beweglichkeit zeigen. In Erweiterung dieser ersten Untersuchungen ergibt sich nun die Aufgabe festzustellen, ob dies auch bei größeren Molekülen noch auftritt, und inwieweit mehrere  $\text{OCH}_3$ -Gruppen bzw. polare Substituenten die freie Drehbarkeit beeinflussen.

Ein Maß für die Beweglichkeit der polaren Gruppe hat man in der Verkleinerung der effektiven Relaxationszeit (4), wobei nach der Theorie

$$\tau_R = \frac{2}{\frac{1}{\tau_{F'}} + \frac{1}{\tau_{gr}}} \quad (6)$$

ist. Im allgemeinen muß man zwischen  $\tau_F$  und  $\tau_{F'}$  unterscheiden.  $\tau_F$  ist die Relaxationszeit, die der festen Momentkomponente  $\mu_F$  zugeordnet ist und  $\tau_{F'}$  die Relaxationszeit bei Rotation um Achsen senkrecht zur Drehachse der polaren Gruppe.  $\tau_{gr}$  ist die Relaxationszeit der polaren Gruppe allein. Aus den Gln. (4) und (6) kann man  $\tau_{gr}$  berechnen, wenn man  $\tau_{eff}$  mißt und  $\tau_F$  bzw.  $\tau_{F'}$  kennt, für die uns durch die Untersuchungen der vorherigen Abschnitte Richtwerte zur Verfügung stehen.

*Anisol.* Betrachten wir zunächst Anisol. Dieses Molekül besitzt ein Dipolmoment ( $\mu = 1,25$  D), das schräg zur C-C-Bindung liegt. Wie Klages und Klöpping<sup>13</sup> gezeigt haben, kann man durch Vergleich der verschiedenen substituierten Methoxyverbindungen dieses aufspalten in ein  $\mu_F = 0,53$  D und  $\mu_R = 1,13$  D. Zur Festlegung von  $\tau_F$ , das bei diesem Molekül gleich  $\tau_{F'}$  ist, gehen wir aus von der Relaxationszeit für Chlorbenzol. Berücksichtigt man den Volumenunterschied und die Molekülform, so erhält man  $\tau_F = 1,36 \cdot 10^{-11}$  sec. Für  $\tau_{eff}$  wurden  $0,81 \cdot 10^{-11}$  sec gemessen, so daß mit diesen Werten aus den Gln. (4) und (6) als Relaxationszeit für die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe  $\tau_{gr} = 0,46 \cdot 10^{-11}$  sec folgt. Dies entspricht auch ungefähr der Relaxationszeit eines „starren“ Moleküls von der Größe der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe ( $V_{\text{OCH}_3} = 15,2$  AE<sup>3</sup>).

*Hydrochinon-dimethyläther.* Fügt man noch eine zweite  $\text{OCH}_3$ -Gruppe an den Benzolring an, so ist, wie die Meßergebnisse zeigen, die Relaxationszeit stark abhängig von der Lage der beiden Substituen-

ten. Für Hydrochinon-dimethyläther, bei dem sich die beiden polaren Gruppen in *para*-Stellung befinden, heben sich die festen Momentkomponenten auf. Das bedeutet, daß der erste Teil der Summe in Gl. (4) fortfällt. Um einen Vergleich der Beweglichkeit der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe bei Anisol und Hydrochinon-dimethyläther durchzuführen, müssen wir wieder  $\tau_F$  abschätzen, das hier die Relaxationszeit für ein starres Molekül von der Größe des Hydrochinon-dimethyläthers bei Rotation um die kurze Achse sein soll. Wir gehen dabei vom obigen Richtwert für Anisol ( $1,36 \cdot 10^{-11}$  sec) aus, der durch die Veränderung von Volumen und Form nach Perrin für Hydrochinon-dimethyläther größer wird. Berücksichtigt man noch die im Abschnitt II gefundene Viskositätsverschiedenheit durch einen Faktor  $x > 1$ , so erhält man  $\tau_F = 2,1 \cdot x \cdot 10^{-11}$  sec. Mit einem gemessenen  $\tau_{eff} = 0,94 \cdot 10^{-11}$  sec ergeben sich dann für die angegebenen Faktoren  $x$  folgende Werte von  $\tau_{gr}$ :

$x =$	1,0	1,5	2,0
$\tau_{gr} =$	(0,60	0,55	0,53) $\cdot 10^{-11}$ sec.

Gegenüber den Werten, die man aus der Relaxationszeit des Anisols berechnet, liegt  $\tau_{gr}$  bei Hydrochinon-dimethyläther etwas höher oder  $x$  müßte noch größer als 2 sein, was aber nicht zu erwarten ist. Die Beweglichkeit ist hier also anscheinend etwas kleiner.

*Resorcin-dimethyläther.* Dieser hat außer den beiden drehbaren Momentkomponenten noch eine molekülfeste Momentkomponente, so daß die effektive Relaxationszeit von vornherein größer ausfallen muß als beim Hydrochinon-dimethyläther, was auch die Meßergebnisse bestätigen. Eine entsprechende Rechnung wie beim Anisol führt zu folgenden Werten von  $\tau_{gr}$ , wenn man wieder wie beim Hydrochinon-dimethyläther die Viskositätsverschiedenheit zwischen Anisol und Resorcin-dimethyläther durch einen Faktor  $x$  berücksichtigt:

$x =$	1,0	1,5	2,0
$\tau_{gr} =$	(1,05	0,79	0,65) $\cdot 10^{-11}$ sec.

Die Relaxationszeit der  $\text{OCH}_3$ -Gruppen ist hier gegenüber Hydrochinon-dimethyläther größer, nähert sich jedoch für größeres  $x$  dem obigen Wert.

*Veratrol.* Bei der entsprechenden *o*-Verbindung, dem Veratrol, ist eine besonders starke Wechselwirkung der Methoxygruppen zu erwarten, die schon bei der Diskussion des Dipolmomentes in Erschei-

nung trat. Die Relaxationszeit läßt nun weitere Schlüsse auf diese Wechselwirkung zu.

Setzt man die bisher verwendeten festen Momentkomponenten vektoriell zusammen, so ist ihre Resultante nach den allgemeinen Erfahrungen bei *o*-Verbindungen zu groß, da durch Spreizung und Induktion stets eine Verkleinerung eintritt. Wir haben diese zur überschlägigen Rechnung nach den Erfahrungen beim *o*-Dichlorbenzol einmal mit 15 % in Rechnung gestellt und erhalten dann für  $\mu_F = 0,77$  D, womit wir das gemessene Gesamtmoment in feste und rotierende Komponenten aufgespalten haben. Nach der oben erläuterten Rechnung erhält man so für die Relaxationszeit der Gruppe allein  $\tau_{gr} = 0,21 \cdot 10^{-11}$  sec, wenn man als  $\tau_F$  wieder von Chlorbenzol her unter Berücksichtigung des Volumens  $1,64 \cdot 10^{-11}$  sec ansetzt. (Letztere Größe geht nicht sehr stark in die Rechnung ein.) Als anderen Grenzfall betrachten wir  $\mu_F = 0$ , woraus sich  $\tau_{gr} = 0,49 \cdot 10^{-11}$  sec ergibt. Wenn wir also annehmen, daß die richtige Momentaufspaltung zwischen diesen Grenzwerten liegt, so ist festzustellen, daß die Beweglichkeit der  $OCH_3$ -Gruppe größer ist als beim Anisol. Diese Verkleinerung der Relaxationszeit auf Grund von Wechselwirkungen zweier Gruppen fand — allerdings für ein etwas anderes Modell — theoretisch Budó<sup>19</sup>, wenn die *trans*-Stellung ein Minimum potentieller Energie hat. Als solche könnte man hier die Lagen senkrecht zum Benzolring, jede Gruppe auf einer anderen Seite, ansehen, was auch die starke Verkleinerung des Gesamtmomentes gegenüber dem unter Annahme völliger freier Drehbarkeit berechneten (1,88 D) erklären würde.

*m,m'*-Dianisyl. Als nächstes wurden die Derivate des Diphenyls untersucht. Bei diesen Molekülen ist zu beachten, daß sowohl eine Drehbarkeit um die C-C-Bindung der beiden Benzolringe, als auch zwischen Benzolring und  $OCH_3$ -Gruppe in Betracht zu ziehen ist, so daß also hier ein Unterschied in  $\tau_F$  und  $\tau_{F'}$  eintritt. Ein Vergleich mit der gemessenen Relaxationszeit von *m,m'*-Dianisyl und *m,m'*-Ditolyl, die größer ist, bestätigt das Vorhandensein einer Eigenbeweglichkeit der Methoxygruppe. Zerlegt man das gemessene Dipolmoment für *m,m'*-Dianisyl ( $\mu^2 = 3,02$ ) wieder in eine frei drehbare Momentkomponente ( $\mu_R^2 = 2,55$ ) und in eine molekülfeste ( $\mu_F^2 = 0,47$ ), so erhält man, wenn man als Relaxationszeit für die feste Momentkomponente

$\tau_F$  die des Ditolyls ( $5,48 \cdot 10^{-11}$  sec) einsetzt, für die Relaxationszeit des drehbaren Momentes  $\tau_R = 2,10 \cdot 10^{-11}$  sec.

Für das Ergebnis ist es relativ unerheblich, welche Abschätzung man hier für  $\tau_{F'}$  verwendet. Für Werte zwischen  $5$  und  $15 \cdot 10^{-11}$  sec bekommt man  $\tau_{gr} = 1,33$  bis  $1,14 \cdot 10^{-11}$  sec, also eine bedeutend kleinere Beweglichkeit für die Methoxygruppe.

*Diphenetyl*. Ein Dipolmolekül der gleichen Bauart wie *m,m'*-Dianisyl ist Diphenetyl, bei dem zwei  $OC_2H_5$ -Gruppen in *meta*-Stellung substituiert sind. Eine entsprechende Rechnung unter Berücksichtigung des Volumenunterschiedes zwischen Diphenetyl und Ditolyl ergibt für  $\tau_R = 2,74 \cdot 10^{-11}$  sec, und — mit  $\tau_{F'}$ -Werten zwischen  $7$  und  $16 \cdot 10^{-11}$  sec — Relaxationszeiten für die  $OC_2H_5$ -Gruppe zwischen  $1,69$  und  $1,49 \cdot 10^{-11}$  sec. Die Erhöhung des  $\tau_{gr}$ -Wertes gegenüber dem des *m,m'*-Dianisyls entspricht nicht ganz der Volumenvergrößerung der beiden polaren Gruppen ( $V_{OCH_3} = 15,2$  AE<sup>3</sup>,  $V_{OC_2H_5} = 23,7$  AE<sup>3</sup>), ein Zeichen, daß noch andere Kräfte als hydrodynamische Reibung für die Orientierung maßgebend sind.

*Tetramethoxydiphenyl*. Tetramethoxydiphenyl, das vier symmetrisch substituierte  $OCH_3$ -Gruppen besitzt, hat keine molekülfeste Momentkomponente. Die Abschätzung der Gruppenrelaxationszeit liefert, wenn man für  $\tau_F$  ungefähr  $8 \cdot 10^{-11}$  sec annimmt, den Wert  $\tau_{gr} = 2,0 \cdot 10^{-11}$  sec. Dieser an und für sich hohe Wert deutet darauf hin, daß mit wachsender Anzahl der polaren Gruppen die gegenseitige Beeinflussung wächst, was sich in einer Abnahme der Beweglichkeit bemerkbar macht.

*p,p'*-Dianisyl. Ein noch größeres  $\tau_{gr}$  erhalten wir beim *p,p'*-Dianisyl. Für dieses Molekül, das ebenfalls keine molekülfeste Momentkomponente besitzt, errechnet man in der gleichen Art wie für Tetramethoxydiphenyl  $3,5 \cdot 10^{-11}$  sec für  $\tau_{gr}$ . Auch bei den Dipolmomentmessungen trat hier eine auffällige starke Erhöhung des gemessenen Momentes gegenüber dem berechneten auf, während für die ersten drei Diphenyle gute Übereinstimmung festgestellt wurde. Zur Deutung dieses Effektes wurde eine Veränderung des mesomeren Bindungszustandes im Ring angenommen, was sich auch auf die Relaxationszeit, d. h. die Beweglichkeit der Gruppen auswirken würde.

*3,3'-Dimethoxy-4-Joddiphenyl*. Als letztes Diphenylderivat wurde 3,3'-Dimethoxy-4-Joddiphe-

<sup>19</sup> A. Budó, J. chem. Physics **17**, 686 [1949].



nyl untersucht. Gegenüber den anderen Diphenylen erhielten wir eine verhältnismäßig große Relaxationszeit von  $15,3 \cdot 10^{-11}$  sec. Als Erklärung kann man vielleicht annehmen, daß die dem Jodatombenachbarte Methoxygruppe festklemmt, so daß der größte Teil des Momentes molekülfest ist, und daß deshalb die Relaxationszeit der des Jodditolyls ähnlich ist. Eine kleine Andeutung von innerer Beweglichkeit zeigt sich jedoch darin, daß  $15,3$  dem Volumenverhältnis entsprechend etwas zu klein ist. Die Unsicherheit der Momentzerlegung läßt aber eine quantitative Auswertung nur schlecht zu.

*Quarteranisyl.* Die im Verhältnis zum Quartertolyl niedrige Relaxationszeit des Quarteranisyls deutet wiederum auf freie Drehbarkeit der polaren Substituenten hin. Setzt man für  $\tau_F = 16,2 \cdot 10^{-11}$  sec (Quartertolyl), so erhält man für  $\tau_R = 8,38 \cdot 10^{-11}$  sec oder  $7,35 \cdot 10^{-11}$  sec, je nachdem, ob man bei der Abschätzung der Momentkomponenten von der beweglichen ausgeht und danach aus dem gemessenen Moment die feste Momentkomponente berechnet oder umgekehrt. Unter Verwendung von  $\tau_F$ -Werten in der Umgebung des wahrscheinlichsten (zwischen  $20$  bis  $40 \cdot 10^{-11}$  sec) ergeben sich dann Gruppenrelaxationszeiten zwischen  $5,3$  und  $4,05 \cdot 10^{-11}$  sec. Diese großen Beträge erklären sich aus der Tatsache, daß wir es hier mit einer mittleren Relaxationszeit für die Methoxygruppe zu tun haben, da die mittleren und die endständigen Gruppen verschie-

dene Relaxationszeiten erwarten lassen. Macht man demnach für  $\tau_R$  den Ansatz  $\tau_R = \frac{1}{2} \tau_{in} + \frac{1}{2} \tau_{au}$ , so kann man für  $\tau_{au}$  eine etwas größere Relaxationszeit als beim *m,m'*-Dianisyl ( $2,10 \cdot 10^{-11}$  sec) annehmen. Mit einem  $\tau_{au} = 2,3 \cdot 10^{-11}$  sec, entsprechend einer Beweglichkeit  $\tau_{gr} \sim 1,2 \cdot 10^{-11}$  sec, bekommt man für  $\tau_{in} = 14,5 \cdot 10^{-11}$  sec oder  $12,4 \cdot 10^{-11}$  sec, je nach der Komponentenabschätzung.

Wenn man also für die endständigen Gruppen noch freie Drehbarkeit voraussetzt, so ergeben sich aus obigem Ansatz für die beiden inneren Methoxysubstituenten Gruppenrelaxationszeiten, deren große Werte auf eine sterische Behinderung hinweisen.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. G. Klages im Physikalischen Institut der Universität Mainz ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer bin ich für viele Anregungen und Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen danke ich Herrn Professor Dr. H. Klumb für die Ermöglichung dieser Arbeit durch freundliche Zurverfügungstellung von Institutsmitteln, Herrn Professor Dr. W. Kern und Herrn Dipl.-Chem. K. A. Heinroth\* für die Herstellung der Dipolsubstanzen, Herrn Professor Dr. B. Blaser, Henkel-Werke, Düsseldorf, und Herrn Dr. H. Spengler, Ruhrchemie A.-G., Oberhausen, für die Überlassung von *n*-Dodecylchlorid und *n*-Hexan.

\* Die chemisch-präparativen Arbeiten für die Diphenyl- und Quarterphenylderivate stellen einen Teil der Dissertation von Herrn Heinroth dar.