

Über die Dipolrotation langkettiger aliphatischer Alkohole in den verschiedenen Phasen ihres festen Zustandes*

Von GERHARD KREMMLING

Aus dem Physikalischen Institut der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 8a, 708—716 [1953]; eingegangen am 8. September 1953)

Die Beobachtung der Brechungsindices von *n*-Tetradecyl- und *n*-Cetylalkohol im Temperaturbereich zwischen 20 und 60°C liefert einen Nachweis für das Auftreten mehrerer Phasen dicht unterhalb des Erstarrungspunktes. Der Dichteanstieg in den Umwandlungspunkten wird aus der Molekularrefraktion berechnet.

Durch Untersuchung der reinen Orientierungspolarisation — im Gegensatz zu der bei niederen Frequenzen außerdem vorhandenen Maxwell-Wagner-Polarisation — ergibt sich, daß die von Smyth-Hoffman angenommene $\alpha - \beta_2$ -Umwandlung im glasigen Bereich, der bei Alkoholen mit mehr als 12 C-Atomen auftritt, die molekulare Rotation nicht einschränkt. Die nach Onsager aus der Molekularpolarisation ermittelten Momente gehen stetig durch den Erstarrungspunkt, so daß die beim Übergang in den glasigen Zustand sich vollziehende Auflösung der zu größeren Komplexen assoziierten Alkoholmoleküle und deren Umgruppierung zu gestreckten Doppelmolekülen das für die Orientierung in Feldrichtung wirksame Moment nicht ändert.

Messungen im Dispersionsgebiet zeigen eine größere Beweglichkeit der Moleküle bzw. Dipolgruppen im glasigen Zustand gegenüber der in der Flüssigkeit. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole ist eine Abnahme des relativen Unterschiedes zur Flüssigkeit festzustellen. Wie in der Flüssigkeit wird auch im glasigen Bereich eine Relaxationszeitverteilung gefunden, die auf mehrere Behinderungspotentiale hindeutet, wobei nicht ausgeschlossen erscheint, daß mehrere Orientierungsmechanismen vorliegen.

Aus dielektrischen und röntgenologischen Untersuchungen konnte auf die Möglichkeit einer Rotation aliphatischer Kettenmoleküle um ihre langen Achsen im festen Zustand geschlossen werden, so u. a. bei langkettigen Säuren¹, Estern², Alkylhalogeniden³ und Kohlenwasserstoffen⁴. Auch die höherkettigen Alkohole mit mehr als 12 C-Atomen zeigen in einem gewissen Bereich ihres festen Zustandes noch molekulare Rotation. Im Erstarrungspunkt steigt die Polarisation sprunghaft an. Ein Abfall erfolgt erst in einem weiteren Umwandlungspunkt innerhalb der festen Phase.

Zur Deutung dieser Rotationsbewegung liegen schon eingehende Messungen bei Niederfrequenz vor. Eine Beobachtung der reinen Molekularpolarisation ist jedoch schwierig, da die Alkohole bei diesen Frequenzen eine Leitfähigkeit zeigen, die auf Maxwell-Wagner-Polarisation zurückzuführen ist, welche den Orientierungseffekt der Dipolmoleküle überdeckt. Beim Abkühlen der Alkohole

tritt unterhalb des Schmelzpunktes, schon äußerlich sichtbar, ein glasiger Bereich auf, in dem nämlich die Polarisation einen sehr viel höheren Wert als in der Flüssigkeit hat. Gleichzeitig ist eine starke Dispersion und Absorption bei Niederfrequenz zu beobachten. Dieser zuerst von Frosch⁵ beschriebene Effekt wird durch die Inhomogenitätstheorie⁶ hinreichend gedeutet und weist darauf hin, daß der glasige Zustand aus einer Mischphase bestehen muß. Frosch hat damals eine Schichtung von flüssiger und fester Phase mit verschiedenem Leitwert angenommen.

Weitere Untersuchungen wurden von Hoffman und Smyth⁷ im Frequenzgebiet zwischen 0,5 und 50 kHz vorgenommen. Aus der Abhängigkeit des Polarisationsanstieges von der Abkühlungsgeschwindigkeit und dem zeitlichen Abfall der Polarisation bei einer festen Temperatur im glasigen Bereich nehmen sie für die Komponenten dieser Mischphase zwei feste Phasen an, eine instabile α -Form und

* Dissertation 77, Mainz 1953.

¹ F. Francis, F. J. E. Collins u. S. H. Piper, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 158, 691 [1937]; F. Francis, S. H. Piper u. T. Malkin, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 128, 214 [1930].

² W. O. Baker u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 60, 1229 [1938].

³ J. D. Hoffman u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 72, 171 [1950].

⁴ A. Müller, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 138, 514 [1932].

⁵ E. Frosch, Ann. Physik (5) 42, 154 [1942].

⁶ K. W. Wagner, Arch. Elektrotechn. 2, 371 [1934].

⁷ J. D. Hoffman u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 71, 431 [1949].



eine stabile β_2 -Form, wobei sich erstere mit der Zeit in die stabile β_2 -Form umwandeln soll. Anknüpfend an Röntgenstrukturmessungen⁸ identifizieren sie die α -Phase mit einem hexagonalen Schichtengitter, das durch Parallellagerung der Alkoholmoleküle zu gestreckten Doppelmolekülen mit senkrecht zur Molekülachse ausgerichteter Front gebildet wird. Außer der Richtwirkung durch Wechselwirkung der benachbarten polaren OH-Gruppen sind zwischen den Ketten wegen der hexagonalen Struktur keine spezifischen Bindungskräfte anzunehmen. Die Ketten haben daher die Möglichkeit, um ihre langen Achsen zu rotieren. Durch die rotierenden OH-Gruppen wird auf einen erleichterten Protonenleitfähigkeitsmechanismus innerhalb der OH-Gruppenebenen geschlossen, so daß die hohe Leitfähigkeit der α -Phase damit verständlich erscheint. Die Moleküle der β_2 -Phase sollen keine Rotationsmöglichkeit besitzen, was mit einer geneigten Form, in der die aliphatischen Ketten schräg zur OH-Gruppenebene stehen, in Verbindung gebracht wird. Die Umwandlung der leitenden α -Phase in die nichtleitende β_2 -Phase ist mit dem beobachteten starken zeitlichen Abfall der Polarisation verknüpft.

Das Maxwell-Wagner-Gebiet hat mit der Dipolrelaxation nichts zu tun. Es sind daher durch Niederfrequenzuntersuchungen an Alkoholen keine Aussagen über die Beweglichkeit der Dipole zu gewinnen. Allein maßgebend für deren Beweglichkeit ist die dielektrische Relaxationszeit, die nur aus Messungen bei höheren Frequenzen ermittelt werden kann. Hieraus sind weitere Erkenntnisse über die einzelnen Phasen in Ergänzung der Vorstellungen, die durch Untersuchungen bei Niederfrequenz gewonnen wurden, zu erwarten. In der vorliegenden Arbeit soll daher im Anschluß an diese Messungen das eigentliche Gebiet der Dipolrelaxation einiger langkettiger Alkohole um den Schmelzpunkt herum in den verschiedenen Phasen des festen Zustandes untersucht werden.

Experimentelles

Es wurden zunächst dielektrische Messungen bei etwa 250 und 30 m Wellenlänge nach einer Resonanzmethode angestellt. Die Hochfrequenz lieferte ein 2-

stufiger Sender, an den der Meßkreis, der als Thomson-scher Schwingungskreis ausgebildet war, möglichst lose angekoppelt wurde. Parallel zur Induktivität des Schwingungskreises lagen der Abstimmkondensator C_a sowie der Meßkondensator C_m , der die zu untersuchende Flüssigkeit aufnahm. Der Meßkondensator selbst bestand aus zwei konzentrischen Zylinderelektroden, die in ein Glasgefäß, in das außerdem ein Thermometer zur Temperaturkontrolle eingeführt werden konnte, eingeschmolzen waren. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der komplexen DK $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ befand sich das Meßgefäß in einem Flüssigkeitsbad. Die Meßkreisspannung wurde mit einem Röhrenvoltmeter in einer Anodengleichrichterschaltung angezeigt.

Nach vorheriger Eichung des Systems mit Flüssigkeiten, die in dem gewählten Frequenzbereich noch keine Dispersion zeigen, konnten jeweils aus der Resonanzeinstellung des Meßkreises die Werte ϵ' der zu untersuchenden Substanzen abgelesen werden. Der Imaginärteil der komplexen DK ϵ'' wurde aus dem logarithmischen Dekrement, das aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve bestimmt werden kann, ermittelt.

Sofern die Kreiskapazität verlustfrei ist, ergibt sich für den Verlustwinkel der Spule allein

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta}{1 + \Delta}.$$

Hierbei ist $\Delta = C_1/C_0 - 1$ die Halbwertsbreite der Resonanzkurve bei quadratischer Anzeige der effektiven Stromstärke. C_0 ist die Kapazität der Resonanzeinstellung und C_1 die der Halbwertseinstellung.

In unserem Fall erhöht sich die Kreisdämpfung nun durch den Leitwert des mit einem absorbierenden Dielektrikum gefüllten Meßkondensators. Zu dem Verlustwinkel $\operatorname{tg} \varphi$ der Spule addiert sich der Verlustwinkel $\operatorname{tg} \delta$ der Kapazität. Für stärker absorbierende Substanzen kann man allerdings nicht ohne weiteres obige einfache Formel zur Bestimmung der Gesamtdämpfung des Kreises verwenden. Ist der Ohmsche Verlust des Kreises sehr viel kleiner als der dielektrische Verlust im Kondensator, so ergibt sich näherungsweise⁹

$$\operatorname{tg} \delta = \left(\frac{\Delta'}{1 + \Delta'} - \operatorname{tg} \varphi \right) \frac{1 + \alpha}{1 + 2\alpha}$$

$$\text{mit} \quad \Delta' = \Delta \frac{1 - C_0/C_1 \cdot \operatorname{tg}^2 \delta}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}$$

$$\text{und} \quad \alpha = \frac{\Delta(2 + \Delta)}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta + \Delta(2 + \Delta)},$$

woraus $\operatorname{tg} \delta$ durch geeignetes Iterieren ermittelt werden kann.

⁸ H. Ott, Z. physik. Chem. **193**, 218 [1944]; T. Malkin, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3739 [1930]; D. A. Wilson u. E. Ott, J. chem. Physics **2**, 231 [1934].

⁹ Zur Ableitung der Formel wurde die Abkürzung $\alpha = \frac{R_0' - R_1'}{R_0'} \ll 1$ eingeführt und Glieder höherer

Ordnung in α vernachlässigt. R_0' bedeutet den in einen Serienwiderstand transformierten Parallelwiderstand R_c im Resonanzfall bzw. R_1' für die Halbwertseinstellung der Kapazität. Damit transformiert sich auch die Kapazität C des Kreises in C' , so daß jetzt $\Delta' = C_1/C_0' - 1$ ist. Durch weitere Umformung gelangt man zu obigen Gleichungen.

Mit der Beziehung $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$ folgt aus der Anordnung des Meßsystems

$$\varepsilon'' = \operatorname{tg} \delta \cdot \varepsilon' \left(1 + \frac{C_a}{\varepsilon' \cdot C_m} \right).$$

Weitere Messungen bei etwa 14 cm Wellenlänge wurden mit einer konzentrischen Leitung durchgeführt. Als Hochfrequenzgenerator diente hierbei ein Resonanztank. Die Hochfrequenz wurde einer konzentrischen Präzisionsmeßleitung¹⁰ zugeführt, an die ein weiteres Leitungsstück, welches die Meßprobe aufnahm und durch einen Höppler-Thermostat temperiert wurde, angesetzt war. In der Meßanordnung^{11,12} war es während der Messung leicht möglich, die Länge der zu untersuchenden Probe vor dem beweglichen Kurzschluß kontinuierlich zu verändern.

Meßergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung gelangten die normalen primären Alkohole der aliphatischen Reihe mit 8, 10, 12, 14, und 16 C-Atomen¹³. Da die Alkohole stark hygroskopisch sind, erwies es sich als notwendig, eine sorgfältige Trocknung in einem Exsiccator über CaCl_2 vorzunehmen. Die Trocknung, die sich über einige Tage erstreckte, ging sehr langsam vonstatten, da das Wasser eine valenzmäßige Bindung mit den OH-Dipolen der Alkohole eingeht. Zur Erzielung einer großen Oberfläche wurden die bei Zimmertemperatur flüssigen Alkohole zu einer möglichst dünnen Schicht ausgegossen und die festen Alkohole in einem Mörser pulverisiert. Danach geschah eine weitere Reinigung durch mehrmalige Vakuumdestillation, wobei jedes Destillat in vier Fraktionen getrennt wurde. Jeweils die dritte Fraktion fand für die dielektrischen Messungen Verwendung. Während der Messung wurde vermieden, die Substanzen mit Wasserdampf in Berührung kommen zu lassen. Nach einiger Zeit erfolgte eine Nach Trocknung. Untersuchungen vor und nach der Destillation zeigten, daß die zuerst vorhandenen Verunreinigungen nur geringen Einfluß auf den Gesamtkurvenverlauf der DK und der Absorption hatten. Qualitativ ergaben sich nach der Reinigung keine Änderungen mehr.

I. Molekularpolarisation

Die dielektrischen Untersuchungen wurden zuerst bei $\lambda = 246$ m vorgenommen. Abb. 1 gibt den

Verlauf der DK in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Außer *n*-Octyl- und *n*-Decylalkohol, bei denen unterhalb der Zimmertemperatur Absorption auftritt, war bei den übrigen Alkoholen bei dieser Wellenlänge noch keine Absorption zu bemerken. Bei den Alkoholen mit 8, 10 und 12 C-Atomen fällt ε' im Festpunkt unstetig ab, jedoch nicht auf den optischen Wert der DK, der erst langsam mit weiter abnehmender Temperatur erreicht wird. Die OH-Dipole behalten daher auch im festen Zustand noch eine kleine Beweglichkeit zur Orientierung in Feldrichtung bei, die mit weiterer Abkühlung mehr und mehr einfriert. Der Grad ihrer Einfrierung hängt noch von ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit ab, so daß die Kurven nur Momentanwerte bei schnellstmöglicher Abkühlung darstellen. Die Zeitabhängigkeit der DK wurde von Frosch⁵ ebenfalls bei

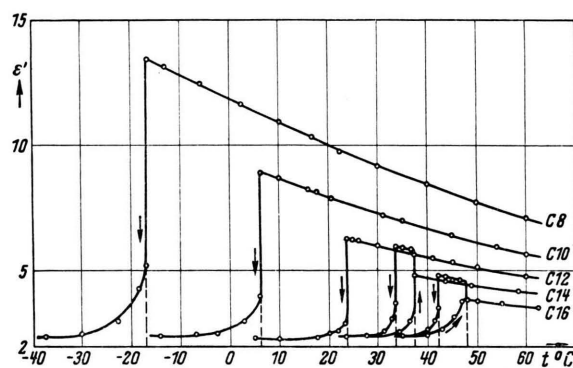


Abb. 1. ε' als Funktion der Temperatur bei $\lambda = 246$ m (C 8, C 10 etc.: Zahl der C-Atome in den Ketten).

Niederfrequenz gefunden und eingehend diskutiert. Auch beim Erwärmen erhalten die OH-Dipole schon vor dem Schmelzen eine Orientierungsmöglichkeit, die einen Anstieg der Polarisation mit zunehmender Temperatur herbeiführt. Es wurde festgestellt, daß noch vorhandene Verunreinigungen durch Alkohole benachbarter Kettenlänge eine Auflockerung des Kristallgitters kurz vor dem Schmelzpunkt begünstigen und damit erhöhte Dipolbeweglichkeit verursachen. Bei *n*-Octylalkohol und *n*-Decylalkohol ist auch im festen Zustand noch Absorption vorhanden.

¹⁰ Für die freundliche Zurverfügungstellung einer „Lotos“-Meßleitung sei an dieser Stelle Herrn Dr. H. Netheler, Medeor-Werke Hamburg, recht herzlich gedankt.

¹¹ S. Roberts u. A. R. v. Hippel, J. appl. Physics 17, 610 [1946]; wegen des Meßverfahrens und der Auswertung sei auf diese Arbeit verwiesen.

¹² G. Klages, Physik. Verh. 1, 58 [1950].

¹³ Für die freundliche Überlassung der Substanzen sind wir Herrn Prof. Dr. Reppe (BASF Ludwigshafen), sowie Herrn Dr. Spengler (Ruhrchemie A.G.) zu besonderem Dank verpflichtet.

In gänzlich anderer Weise verhalten sich die hier untersuchten Alkohole mit mehr als 12 C-Atomen. Wie schon früher^{7,14} festgestellt, zeigt sich beim Erstarren statt eines Abfalls eine sprunghafte Erhöhung der DK. Ein scharfes Absinken erfolgt erst in einem weiteren Umwandlungspunkt in der festen Phase. Der Umwandlungspunkt tritt jedoch nur bei Abkühlung auf. Die dabei entstehende Umwandlungswärme ist durch ein zeitliches Verhalten der Temperatur zu erkennen. Wir erhalten daher eine Hysterese der elektrischen Werte im festen Zustand. Die Pfeile geben die Richtung der Temperaturvariation an. Im Transformationsbereich zwischen Fest- und Umwandlungspunkt haben die Alkohole ein glasiges, grau durchscheinendes Aussehen. Während des Erstarrens zeigt sich zuerst ein reines Grau. Dabei kann die DK kurzzeitig etwas absinken. Im weiteren Stadium des Erstarrens trübt sich der Alkohol und sieht opaque aus. Damit ist gleichzeitig die Erhöhung der DK verbunden. Die Werte im glasigen Zustand lassen sich stets reproduzieren und sind stabil. Im Umwandlungspunkt zeigen sich zuerst weiße, kristalline Zentren, die mit der Zeit wachsen. Auch im kristallinen Zustand kurz unterhalb des Umwandlungspunktes scheinen die Dipole noch nicht völlig eingefroren zu sein, wie der weitere Abfall der DK nach tieferen Temperaturen hin beweist.

Bei anschließender Erwärmung behält der Alkohol bis zum Schmelzpunkt sein weißes, kristallines Aussehen. Je nach Schnelligkeit der Wiedererwärmung steigt ϵ' mehr oder weniger im festen Zustand an, so daß eine gewisse Zeitabhängigkeit den Kurvenverlauf bestimmt. Der Anstieg war geringer, wenn der Alkohol möglichst langsam erwärmt wurde. Es ergibt sich hierbei die Frage, welches die Ursachen für die DK-Zunahme im kristallinen Bereich mit Erhöhung der Temperatur sind. Es kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Erstens kann mit wachsender thermischer Energie eine Aufweitung des bestehenden Kristallgitters mit einer kontinuierlichen Zunahme der Rotationsmöglichkeiten stattfinden. Dieser von Hoffman und Smyth³ als Prärotation bezeichnete Effekt dürfte sicherlich bei allen hier untersuchten Alkoholen vorliegen. Zweitens besteht die Möglichkeit einer Phasenumwandlung kleiner Bereiche, die in der Umgebung von Verunreinigungen oder sonstigen Störstellen statt-

finden mag. Je langsamer die Erwärmung erfolgt, um so geringer wird diese Umwandlung sein, d. h. um so weniger besteht die Wahrscheinlichkeit, daß durch lokale Übertemperaturen, hervorgerufen durch das zu heiße Temperaturlbad, irgendwo die Kristallisation verschmilzt und dann glasig wird. Bei Cetylalkohol war besonders zu beobachten, daß die weiße Farbe des kristallinen Alkohols kurz vor dem Schmelzen einen grauen Schimmer erhielt, so daß angenommen werden konnte, daß sich ein merklicher Bruchteil der kristallinen Substanz wieder in den glasigen Zustand zurückverwandelt hatte. Dies mag in erster Linie auf noch vorhandene Verunreinigungen durch Alkohole benachbarter Kettenlänge oder Wasser zurückzuführen sein.

Stellen wir zur besseren Übersicht noch einmal die verschiedenen experimentellen Erfahrungen und ihre theoretische Verknüpfung durch Smyth und Hoffman⁷ zusammen: Aus der anomalen Dispersion und Absorption bei Niederfrequenz ist auf die Koexistenz von zwei Phasen zu schließen, von denen die eine Leitfähigkeit besitzen muß. Weiterhin steigt die Maxwell-Wagner-Polarisation direkt am Erstarrungspunkt mit Erhöhung der Abkühlungsgeschwindigkeit an, so daß dann mehr von der leitenden Phase — als α -Form bezeichnet — entsteht als bei langsamem Abkühlen. Drittens sinkt die Maxwell-Wagner-Polarisation sowohl bei fester Temperatur mit der Zeit als auch mit sinkender Temperatur, woraus ein Verschwinden der α -Phase folgt. Die beiden letzten Beobachtungen zeigen eindeutig eine Instabilität der α -Phase, die sich in eine andere nichtleitende Form — β_2 genannt — umwandelt.

Auf der anderen Seite stehen die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen⁸. Bei Temperaturen etwa im glasigen Bereich wird eine senkrechte Form beobachtet, deren Analyse zeigt, daß die Ketten als Doppelmoleküle senkrecht zur Ebene der OH-Gruppen stehen mit rotationssymmetrischer, hexagonaler Packung. Bei tieferen Temperaturen ist eine „geneigte Form“ gefunden worden mit geringerer Symmetrie und Kettenlage schräg zur OH-Ebene.

Smyth und Hoffman identifizieren nun die α -Phase mit der in den Röntgenuntersuchungen beobachteten „senkrechten Form“, schließen aus der Rotationssymmetrie der Struktur auf tatsächlich vorhandene Rotation der Kettenmoleküle um ihre langen Achsen und daraus auf Protonenwanderung in der OH-Ebene, d. h. Leitfähigkeit. Umgekehrt

¹⁴ G. Klages u. G. Kremmling, Z. Naturforschg. **5a**, 675 [1951].

schließen sie bei der β_2 -Phase aus der fehlenden Leitfähigkeit auf fehlende Rotationsmöglichkeit und nehmen so für sie die „geneigte Form“ an.

Die jetzigen Messungen im Mittelwellengebiet, die unter Ausschließung von Maxwell-Wagner-Effekten die reine Dipolpolarisation erfassen, zeigen, daß ein zeitlicher Abfall von ϵ' im glasigen Zustand über Stunden nicht eintritt und ein leichter Anstieg von ϵ' mit sinkender Temperatur erfolgt. Es ist deshalb anzunehmen, daß die aus der α -Phase sich bildenden β_2 -Phase ebenfalls noch Rotationsmöglichkeiten besitzt, da sonst kein Anstieg der DK erfolgen könnte. Gerade die Beobachtung, daß ϵ' im Festpunkt erst dann springt, wenn die Trübung und damit die erwähnte Umwandlung einsetzt, läßt auf eine zweite Phase mit ausgeprägter molekularer Rotation schließen. Bezüglich der niederfrequenten Messungen oben angeführter Autoren läßt sich also mit den jetzigen Meßergebnissen folgendes aussagen: Die zeitlich mit sinkender Temperatur stattfindende $\alpha - \beta_2$ -Umwandlung kann die Rotationsmöglichkeit der Ketten nicht einschränken, sondern nur die Protonenwanderung.

In der Flüssigkeit sind im Mittel mehr als zwei Moleküle assoziiert, wobei polare Assoziation vorliegt. Die OH-Gruppen befinden sich nicht in einer Ebene, so daß keine nennenswerte Protonenwanderung stattfinden kann. Beim Erstarren erhöht sich plötzlich die Leitfähigkeit sehr stark durch Protonenübergänge infolge Ausbildung einer OH-Ebene. Dies führt bei Niederfrequenz zu dem beobachteten Inhomogenitätseffekt. Die reine Molekularpolarisation sinkt jedoch, wie schon bemerkt, im ersten Augenblick des Erstarrens ab, so daß man schließen muß, daß in der zuerst entstehenden Phase die sich im Felde orientierenden Dipolkomponenten im Mittel verkleinert werden. Es muß zunächst dahingestellt bleiben, ob dies auf einer Änderung des Assoziationszustandes oder der Festklemmung von in der Flüssigkeit noch an der Orientierung teilnehmenden Dipolkomponenten der Komplexe durch die jetzt ausgebildete OH-Ebene beruht. Mit der Umwandlung in die β_2 -Form muß wegen der damit aufgehörenden Protonenwanderung die engere Kopplung innerhalb der OH-Ebene verschwinden, was mit einer erhöhten Rotationsmöglichkeit der Doppelmoleküle verbunden ist. Erst im Umwandlungspunkt wird die Rotationsbewegung durch seitliches Zusammenrücken und Neigung der Ketten plötzlich gehemmt, so daß die Polarisation steil abfällt.

II. Brechungsindex und Dichte

Der Übergang vom flüssigen zum glasig-festen Zustand ist mit einer Kontraktion verbunden, die, solange sie in ihrer Größe nicht bekannt ist, eine Berechnung der Molekularpolarisation unmöglich macht. Es wurde daher versucht, den Dichtegang mit der Temperatur über die Molekularrefraktion

$$P_r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

durch Bestimmung des Brechungsindex n bei Na-Licht mittels eines Abbé-Refraktometers¹⁵ zu berechnen; Abb. 2 zeigt den Verlauf von n mit der Temperatur im flüssigen und festen Alkohol. Die Pfeile geben dabei die Richtung der Temperaturvariation an. Die Messungen wurden mit durchfallendem Licht vorgenommen. Für den erstarrten Alkohol erscheint die Grenzlinie der Totalreflexion etwas unscharf, da durch Schrumpfung und Rißbildung schädliche Reflexionen auftreten,

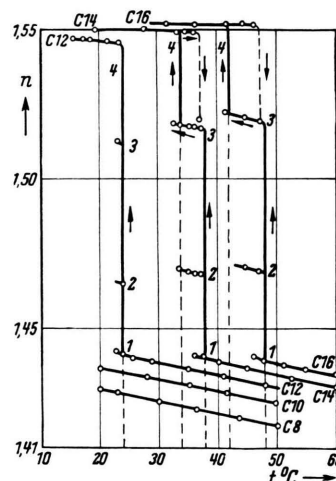


Abb. 2. Brechungsindex n als Funktion der Temperatur (C 8, C 10 etc.: Zahl der C-Atome in den Ketten).

so daß der Brechungsindex mit einem größeren Fehler, als sonst bei dieser Methode üblich, behaftet ist. Doch lassen sich durch Beobachtung des Brechungsindex gut die Vorgänge beim Erstarren der Flüssigkeit verfolgen. Es konnte festgestellt werden, daß auch noch dicht unterhalb des Erstarrungspunktes eine Phase existiert, die gegenüber der Flüssigkeit nicht kontrahiert ist (Punkt 1 in Abb. 2). Es ist wahrscheinlich, daß sich innerhalb der festen Phase noch kleinere Bereiche unterkühlter Flüssigkeit be-

¹⁵ Für die Überlassung eines Abbé-Refraktometers sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft vielmals gedankt.

finden, die erst weiter unterhalb des Festpunktes erstarren. Außer dieser nur schwach erkennbaren Grenzlinie zeigte sich bei Cetyl- und Tetradecylalkohol zugleich neben einer starken Linie (Punkt 3), die sicherlich mit der festen α -Phase identisch ist, eine weitere nur schwach erkennbare (Punkt 2), die, wenn sie reell ist, durch die Brechkraft der zweiten festen Phase, also nach den bisherigen Erfahrungen vermutlich der β_2 -Phase, gegeben wäre. Eine Änderung der Stärke bzw. der Schärfe der Linien mit absinkender Temperatur konnte nicht sicher genug beobachtet werden, so daß eine $\alpha - \beta_2$ -Umwandlung hierdurch nicht festzustellen war.

Im Umwandlungsprozeß erfolgt eine weitere Kontraktion der erstarrten Alkohole, die einen nochmaligen Sprung des Brechungsindex (Punkt 4) zur Folge hat. Bei Wiedererwärmung erscheint die Grenzlinie 3 der Totalreflexion, die durch die Brechkraft des glasigen Zustandes gegeben ist, kurz vor dem Schmelzpunkt wieder. Es treten demnach vor dem Schmelzpunkt wiederum glasige Bereiche auf, wobei die Temperaturschleife des Brechungsindex analog der der DK geht.

nahme mit der bei sinkender Temperatur sich vollziehenden Restumwandlung von flüssigen und glasigen Bereichen in den kristallinen Zustand in Beziehung stehen dürfte.

In Tab. 1 ist der Dichteanstieg und die Erhöhung der Größe $\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2}$ ($\epsilon_0 = \text{stat. DK}$), die nach der Clausius-Mosottischen Beziehung bei gleichbleibendem wirksamen Dipolmoment proportional der Dichte sein sollte, im Festpunkt angegeben. Bei der Berechnung der Dichte aus der Molekularrefraktion ist zu bemerken, daß die Berücksichtigung des Anteils der Phase mit kleinerem n (Punkt 2 in Abb. 2), sofern diese wirklich existiert, und des Restes der noch nicht kontrahierten Phase (Punkt 1) eine kleinere mittlere Dichte bedingen würde, die aber, da die Anteile unbekannt sind, nicht zu ermitteln ist. Wie Tab. 1 zeigt, entspricht diese Erhöhung nicht ganz der Größe des Dichtesprunges.

Verwendet man andererseits das Onsagersche Feld¹⁶ und berechnet das mittlere wirksame Moment pro Molekül, so erhält man mit den angegebenen Dichten die in der letzten Spalte von Tab. 1

Substanz	Phase	$t^{\circ}\text{C}$	ε_0	n	ϱ	$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}$	$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}$	μ_0
Tetradecyl- alkohol	flüssig	50	4,42	1,4354	0,8161	139,4	0,533	2,19
		40	4,71	1,4393	0,8223	144,0	0,553	2,26
		37,2	4,76	1,4403	0,8242	145,1	0,557	2,27
	glasig	37	5,82	1,517	0,945	139,9	0,616	2,27
		33,6	5,95	1,519	0,948	140,8	0,623	2,29
	Cetylalkohol	flüssig	50	3,82	1,4392	0,8176	143,4	0,484
48			3,86	1,4400	0,8190	144,4	0,488	2,05
glasig		47	4,65	1,520	0,943	141,1	0,549	2,05
		41,8	4,82	1,523	0,947	143,2	0,560	2,08

Tab. 1. Dichteanstieg und Erhöhung der Größe $\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2}$ im Festpunkt.

Interessant war auch die Beobachtung bei Dodecylalkohol, der keinen Umwandlungspunkt besitzt. Beim Erstarren konnten kurzzeitig vier Brechungsindizes bestimmt werden, die zugleich auftraten. Bei weiterer Abkühlung verschwanden die Grenzlinien bis auf die eine starke, die der Brechkraft des kristallinen Alkohols entspricht (Punkt 4), sehr rasch. Die Koexistenz der verschiedenen Phasen im und dicht unterhalb des Schmelzpunktes wird zu der von Frosch⁵ bei Niederfrequenz beobachteten Maxwell-Wagner-Polarisation beitragen, deren Ab-

aufgeführten Werte μ_0 . Diese zeigen bemerkenswerterweise keinen Sprung beim Durchgang durch den Festpunkt. Die kurzzeitigen Zustände gleich nach dem Erstarren konnten wir dabei leider nicht erfassen. Da, wie bemerkt, die Dichten von Tab. 1 der im Diagramm des Brechungsindex mit 3 bezeichneten Phase (α -Phase) entsprechen, sind die μ_0 untere Grenzwerte für diese Phase, da in die gemessene DK noch anteilig die Momente der anderen

¹⁶ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1846 [1936].

Phasen eingehen. Der Anstieg von μ_0 im glasigen Zustand mit sinkender Temperatur, d. h. mit fortschreitender $\alpha - \beta_2$ -Umwandlung, deutet wohl darauf hin, daß in der β_2 -Phase das wirksame rotierende Moment gegenüber der Flüssigkeit leicht erhöht ist.

Für die Dichte des glasigen Cetylalkohols bei 40°C liegt ein Vergleichswert mit $\rho = 0,89$ von Ott⁸ vor, der pyknometrisch bestimmt wurde. Bei 41,8°C ergibt sich der unsrige Wert zu $\rho = 0,947$. Der starke Unterschied dürfte eine Erklärung finden in der Tatsache, daß sich bei Kontraktion des erstarrenden Alkohols feine Risse und Hohlräume bilden, die in einer pyknometrischen Dichtebestimmung als Fehler in die Messung eingehen und daher einen niedrigeren Wert vortäuschen. Außerdem läßt die Vernachlässigung der Anteile der Phasen mit kleinerem Brechungsindex bei der Berechnung der Dichte, wie schon erwähnt, den von uns ermittelten Wert etwas zu hoch ausfallen.

III. Relaxationszeit

Die bisherigen Messungen galten der Frage, ob überhaupt eine Beweglichkeit der Momente bzw. der Momentkomponenten der Alkohole im festen Zustand noch vorhanden ist. Über die Größe der Beweglichkeit der Momente können nur durch Messungen im Dispersionsgebiet Aussagen gewonnen werden.

Da mit abnehmender Wellenlänge sich das Absorptionsgebiet nach höheren Temperaturen verschiebt, lassen nunmehr die Messungen bei 31,6 m Wellenlänge (Abb. 3, 4 u. 5) auch bei den Alkoholen mit 12, 14 und 16 C-Atomen eine Absorption im flüssigen und glasigen Zustand erkennen. Octyl- und Dodecylalkohol wurden ebenfalls durchgemessen. Sie zeigen bei dieser Wellenlänge schon starke Dispersion in der Flüssigkeit. Die Abbildungen hierzu wurden weggelassen, da sie für den weiteren Verlauf der Diskussion entbehrlich sind. Besonders auffallend ist das Konstantbleiben von ϵ'' beim Übergang flüssig-glasig bei Tetradecylalkohol, während ϵ' um ca. 20% springt. Bei Cetylalkohol ist zwar ein Ansteigen der Absorption im Erstarrungspunkt zu erkennen, jedoch erscheint die Erhöhung, verglichen mit dem DK-Sprung, gering.

In Tab. 2 sind die aus ϵ'' im flüssigen und glasigen Zustand mit Hilfe der Debyeschen Theorie¹⁷ ermit-

telten Relaxationszeiten τ von Tetradecylalkohol und Cetylalkohol aufgeführt. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß die Absolutwerte mit einer gewissen Unsicherheit verbunden sind, da ihrer Berechnung das Lorentz-Feld zugrunde liegt. Die nach

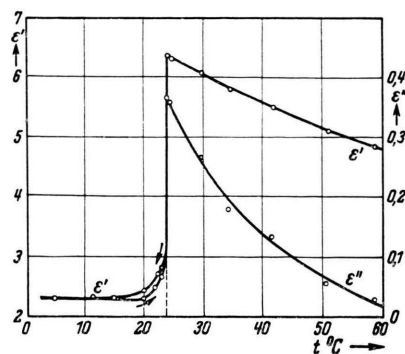


Abb. 3. ϵ' und ϵ'' als Funktion der Temperatur von Dodecylalkohol bei $\lambda = 31,6$ m.

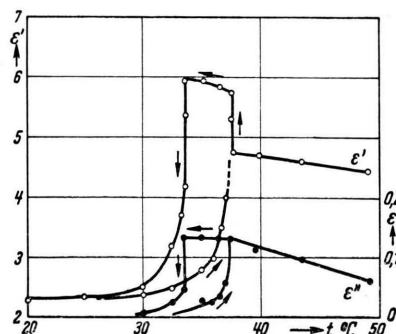


Abb. 4. ϵ' und ϵ'' als Funktion der Temperatur von Tetradecylalkohol bei $\lambda = 31,6$ m.

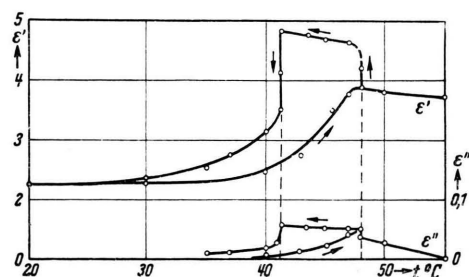


Abb. 5. ϵ' und ϵ'' als Funktion der Temperatur von Cetylalkohol bei $\lambda = 31,6$ m.

der Onsagerschen Theorie mit Hilfe der Cole-schen Näherung¹⁸ berechneten Relaxationszeiten τ_0 sind ebenfalls in einer weiteren Spalte der Tab. 2

¹⁷ P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.

¹⁸ R. H. Cole, J. chem. Physics 6, 385 [1938].

eingetragen. Sie zeigen dieselbe Temperaturabhängigkeit in der flüssigen und glasigen Phase mit Ausnahme der aus der Absorption bei $\lambda = 31,6$ m ermittelten Relaxationszeiten von Cetylalkohol. Wegen der geringen Absorption bei dieser Wellenlänge sind die τ -Werte etwas unsicher.

Substanz	Phase	$t^{\circ}\text{C}$	$\tau \cdot 10^{10} \text{ sec}$		$\tau_0 \cdot 10^{10} \text{ sec}$	
			14,28 cm	31,6 m	14,28 cm	31,6 m
Tetradecylalkohol	flüssig	50	2,4	2,7	3,8	4,3
		40	3,0	4,4	4,9 ₅	7,2 ₅
		37,2	3,1	4,9	5,1	8,1
Tetradecylalkohol	glasig	37	2,0	3,4	3,6	6,2
		33,6	2,3	3,3	4,2 ₅	6,1
Cetylalkohol	flüssig	50	2,3	2,3	3,3	3,3
		48	2,4	2,6	3,4 ₅	3,7 ₄
	glasig	47	1,8	2,5	2,7 ₅	3,8 ₅
		41,8	2,2	2,5	3,5	3,9 ₅

Tab. 2. Relaxationszeiten τ mit Hilfe der Debyeschen und der Onsagerschen Theorie aus ϵ'' (im flüssigen und glasigen Zustand) ermittelt.

Ein Vergleich der Relaxationszeit in den beiden Phasen ergibt, daß die errechneten τ -Werte im glasigen Zustand kleiner sind als in der Flüssigkeit. Sicherlich hat also die makroskopische Viskosität des glasigen Alkohols keine Beziehung zu dem Reibungswiderstand, den die Dipole der Doppelmoleküle bei ihrer Orientierung im Felde erfahren, da nach der hydrodynamischen Theorie der Reibung die Relaxationszeiten sonst größer sein müßten. Zur Orientierung kann eine Rotation der Doppelmoleküle um ihre lange Achse beitragen. Auf Grund der Bindungsstruktur besteht aber auch um jede C-C-Bindung freie Drehbarkeit, so daß auch ein kleinerer Teil der Kette, in dem der Dipol liegt, rotieren könnte, während der Rest des Moleküls festliegt. Im Extremfall genügt zur Orientierung ein Protonsprung, ein Mechanismus, der zur Deutung der dielektrischen Relaxation in Hochpolymeren häufig angenommen wird. Die Annahme einer Rotation des ganzen Moleküls oder eines Teils desselben erscheint demnach allein aus den Beobachtungen nicht unbedingt zwingend. Allerdings lassen insbesondere dielektrische Messungen an langkettigen Fettsäureestern¹⁹ vermuten, daß langkettige Mole-

küle in der festen Substanz als ganze um ihre langen Achsen rotieren. Ebenso ist der beobachtete Anstieg der Molekularpolarisation bei den längerketigen aliphatischen Bromiden³ im festen Zustand mit Annäherung an den Schmelzpunkt nur durch ein allmähliches Beginnen der molekularen Rotation der Ketten im aufgeweiteten Gitter zu deuten.

Die bisherige Diskussion basierte auf Messungen am langwelligen Absorptionsbeginn. Zur Prüfung der Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen bei sehr viel kürzeren Wellen, also bei stärkerer Absorption, angestellt. Abb. 6 u. 7 zeigen die Meß-

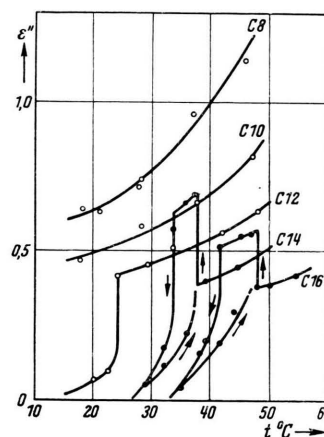


Abb. 6. ϵ'' als Funktion der Temperatur bei $\lambda = 14,28$ cm (C 8, C 10 etc.: Zahl der C-Atome in den Ketten).

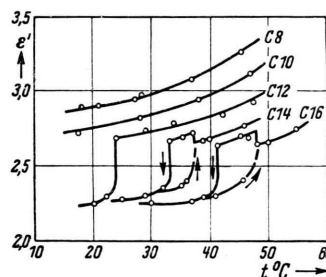


Abb. 7. ϵ' als Funktion der Temperatur bei $\lambda = 14,28$ cm (C 8, C 10 etc.: Zahl der C-Atome in den Ketten).

ergebnisse bei 14,28 cm Wellenlänge. Die nunmehr aus der Absorption auf der kurzwelligen Seite des Dispersionsgebietes mit Hilfe der Formeln nach Debye und Onsager-Cole formal ermittelten Relaxationszeiten sind ebenfalls aus Tab. 2 zu sehen. In Analogie zu dem Ergebnis der Messungen bei 31,6 m Wellenlänge ergibt sich auch hier für die dielektrische Relaxation der Moleküle bzw. Molekülgruppen im glasigen Alkohol eine kleinere

¹⁹ R. W. Crowe u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5401 [1951].

Relaxationszeit als in der Flüssigkeit unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes. Der Unterschied ist jetzt noch deutlicher zu erkennen. Es dürfte demnach sichergestellt sein, daß die Beweglichkeit der sich orientierenden Dipole nach dem Erstarren der Flüssigkeit zunimmt. Im Vergleich zu Tetradecylalkohol ist der Relaxationszeitsprung bei Cetylalkohol jedoch kleiner. Es hat also den Anschein, daß mit zunehmender Kettenlänge der Unterschied in der Beweglichkeit der Dipole in den beiden Phasen geringer wird. Dies mag darauf zurückgeführt werden, daß, wie schon früher festgestellt¹⁴, die Assoziation in der Flüssigkeit mit steigender Kettenlänge abnimmt und in Verbindung damit die innere Beweglichkeit des polaren Moleküls stärker wirksam wird, woraus eine Verkleinerung der Langwellen-Relaxationszeit resultiert. Durch die jetzigen genaueren Messungen finden wir diese bei Betrachtung der Absolutwerte von τ im flüssigen Zustand in Tab. 2 bestätigt, indem der Cetylalkohol, vor allem kurz oberhalb des Schmelzpunktes, stets die kleinere Relaxationszeit hat²⁰. Im glasigen Zustand dagegen ist nach den Röntgenmessungen der Assoziationszustand unabhängig von der Kettenlänge (Doppelmoleküle), so daß die „relativ“ größere mittlere Beweglichkeit in der Flüssigkeit des Cetylalkohols bei diesem den Relaxationszeitsprung beim Übergang in den glasigen Zustand kleiner werden läßt. Nach diesen Vorstellungen rührt also die Erhöhung der Beweglichkeit im glasigen Bereich we-

sentlich von einer Verkleinerung des Assoziationsgrades gegenüber dem in der Flüssigkeit her.

Auch im glasigen Zustand ist die Relaxationszeit für Cetylalkohol nach Tab. 2 kleiner als beim Tetradecylalkohol. Man muß aber zu bedenken geben, daß der glasige Bereich für den ersteren auch bei höheren Temperaturen existiert und, den theoretischen Ansätzen bei Festkörpern entsprechend, die Relaxationszeit mit $e^{q/kT}$ (q ist das Behinderungspotential, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur) gehen sollte. Die Genauigkeit der Meßwerte reicht leider nicht aus, q zu berechnen.

Besonders auffällig ist der Gang der formal berechneten Relaxationszeit mit der Meßfrequenz auch im glasigen Zustand, woraus stets auf das Vorhandensein einer Relaxationszeitverteilung²¹ geschlossen werden kann. Die Relaxation ist also nicht durch *ein* Behinderungspotential zu beschreiben, wobei man zur Deutung auf die oben erwähnten, verschiedenen möglichen Orientierungsmechanismen des Dipols hinweisen könnte.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Klages, bin ich für viele Anregungen und sein förderndes Interesse, mit dem er sowohl die Durchführung der Arbeit als auch meinen Studiengang verfolgte, zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen danke ich Herrn Prof. Dr. H. Klumb für seine freundlichen Bemühungen bei der Zurverfügungstellung von Institutionsmitteln und der Anfertigung der Meßapparaturen durch die Werkstatt des physikalischen Instituts.

²⁰ Im Rahmen unserer Problemstellung sei auf eine eingehendere Diskussion der dielektrischen Relaxation der flüssigen Alkohole, auch kürzerer Kettenlänge, an dieser Stelle verzichtet.

²¹ G. Klages, Physik. Z. **43**, 151 [1942].