

# Über einige physikalische Eigenschaften von Methylsiloxanen

Von M. JOERGES-HEYDEN, H. G. MARKGRAF, A. NIKURADSE und R. ULRICH

Aus dem Institut für Elektronen- und Ionenforschung, München-Riem

(Z. Naturforschg. 10a, 10—21 [1955]; eingegangen am 6. August 1954)

In qualitativen, auf Messungen des Volumeneffektes und der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen basierenden Betrachtungen wird zunächst gezeigt, daß in der Gesamt-polarisation der Siloxane der Verschiebungsanteil weitaus überwiegt. Deshalb ist der für die Berechnung der Dipolmomente erforderliche Orientierungsanteil in empfindlicher Weise von der Bestimmung des Ultrarotgliedes abhängig. Unter diesem Gesichtswinkel werden frühere Berechnungen der Dipolmomente kritisch betrachtet und neue Berechnungen auf Grund der Kirkwoodschen Theorie angestellt.

Auf Grund der so gewonnenen Angaben lassen sich die Reduzierten Korrelationsparameter (RKP) in Gemischen berechnen, welche im Falle der Siloxane zweckmäßigerweise auf die Volumeneinheit zu reduzieren sind. Dann erhält man für die zwischenmolekulare Wechselwirkung charakteristische Zahlen. Diese ergeben, daß die Wechselwirkung der Siloxane mit Chlorkohlenwasserstoffen, verglichen mit anderen Sauerstoff enthaltenden Molekülen, sehr gering ist. Wie aus spektroskopischen Beobachtungen an analog gebauten Molekülen hervorgeht, kann diese Tatsache nicht nur durch die Abschirmung des Sauerstoffatoms durch Methylgruppen zu erklären sein, sondern sie muß schon eine Eigenschaft des Sauerstoffatoms in der Si-O-Si-Stellung im Gegensatz zu C-O-C-Stellung bedeuten.

Einige Messungen der elektrischen Durchbruchsfeldstärke zeigen die beträchtliche dielektrische Stabilität der Siloxane.

Eine Reihe in der Technik geschätzter Silikonmaterialien, wie Isolierstoffe hoher Wärmebeständigkeit, Schmieröle mit geringer Temperaturabhängigkeit der Viskosität, Öle mit extrem niedrigem Dampfdruck u. a. m. verdanken ihre Eigenschaften<sup>1</sup> letzten Endes der Trägheit, dem indifferenten zwischenmolekularen Verhalten und der großen Raumbeanspruchung der Siloxanmoleküle — der Elementarbestandteile jener als Silikone bekannten technischen Gemische. Die vorliegende Arbeit will zur Kenntnis der Molekül-eigenschaften von Siloxanen einen Beitrag bringen.

Die hier angewandte Methode zur Untersuchung der Siloxanmoleküle besteht darin, daß ihr Verhalten in binären Gemischen mit Chlorkohlenwasserstoffen an Hand der Veränderung ausgewählter physikalischer Eigenschaften solcher Gemische in Abhängigkeit vom Molenbruch studiert wird und daß man die Resultate der parallel laufenden Untersuchungsreihen miteinander vergleicht und diskutiert. Zum Studium der physikalischen Eigenschaften der Siloxane in Gemischen wurden als Gemischpartner chlorierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere  $\text{CHCl}_3$  deshalb gewählt,

weil, wie es sich in früheren Untersuchungen ergeben hat, deren (C-H)-Gruppe einen guten Indikator für spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkung darstellt<sup>2</sup>. Eine besondere Bedeutung erlangen dabei die reduzierten Korrelationsparameter (RKP)<sup>3</sup>. Die Berechnung der RKP setzt die Kenntnis des molekularen Dipolmoments, der DK, des Brechungsindex und der Dichte einer jeden der beiden Gemischkomponenten voraus. Die Berechnung des Volumeneffektes gestattet eine nicht unwesentliche Ergänzung der Informationen über das Verhalten binärer Gemische mit Siloxanen. Außerdem wurden mit Hilfe von Aufnahmen des Raman-Spektrums an der (C-H)-Valenzfrequenz des Chloroforms Aussagen über die zwischenmolekulare Wechselwirkung gesucht.

Zur Untersuchung gelangten die ersten drei Homologen der Ketten-siloxane und zwei Ringsiloxane in Gemischen mit Chloroform. Die erhaltenen Ergebnisse gestatten einerseits eine gewisse Vertiefung der an sich schon vorliegenden Kenntnisse über die Eigenschaften von Siloxan-Molekülen, andererseits konnten manche früheren Ergebnisse korrigiert werden.

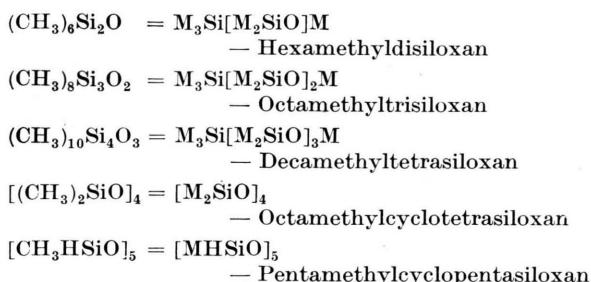
<sup>1</sup> Zusammenfassende Darstellungen: A. Hunyar, Chemie der Silikone, Verlag Technik, Berlin 1953; E. G. Rochow, Einführung in die Chemie der Silikone, Deutsche Ausgabe, Verlag Chemie 1952; R. Vieweg, V.D.I. Zeitschrift 90, 331 [1948].

<sup>2</sup> A. Nikuradse u. R. Ulbrich, Z. Naturforschg. 8b, 423 [1953].

<sup>3</sup> M. Joerges-Heyden, A. Nikuradse u. R. Ulbrich, Z. Naturforschg. 9a, 38 [1954].



Zur Abkürzung der Schreibweise der chemischen Formeln sei  $\text{CH}_3 = \text{M}$  gesetzt; es bedeutet also:



Bemerkenswert an den Grundmessungen der Dichte, des Brechungsindex und der DK an Gemischen der Siloxane mit Tetrachlorkohlenstoff und mit Chloroform ist die Tatsache, daß die entsprechende Eigenschaft in Abhängigkeit vom molaren Konzentrationsverhältnis darstellenden Kurven für einen zwischen 0,5 und 0,6 gelegenen Molenbruch des chlorierten Kohlenwasserstoffes dicht beieinander liegende Schnittpunkte aufweisen, so daß der Eindruck eines einzigen Schnittpunktes entsteht (Abb. 1).

### 1. Volumeneffekt

Die Bestimmungen des Volumeneffektes  $\Delta V$  in Gemischen der Siloxane mit chlorierten Kohlenwasserstoffen nach der Formel

$$\Delta V = \frac{\varrho_A M_A + \varrho_B M_B}{\varrho_{AB}} - \left( \frac{X_A M_A}{\varrho_A} + \frac{X_B M_B}{\varrho_B} \right)$$

( $\varrho_A$  und  $\varrho_B$  sind die gemessenen Dichten der Reinsubstanzen,  $\varrho_{AB}$  ist die gemessene Dichte des Gemisches)

ergeben fast ausnahmslos geringe Kontraktionen<sup>4</sup>. Lediglich die Gemische der Siloxane mit Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zeigten einen positiven Volumeneffekt. Weil nach Ausweis der übrigen Messungen und Berechnungen die Existenz besonderer zwischenmolekularer Nahewirkungskräfte in den Gemischen zwischen den Siloxan-Teilchen und den chlorierten Kohlenwasserstoffen nicht anzunehmen ist, muß die gemessene Volumenkontraktion auf rein sterische Effekte zurückzuführen sein; diese Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß das Molvolumen und

etwa proportional<sup>5</sup> dazu das Molekülvolumen der Siloxane etwa dreimal so groß ist wie das der chlorierten Kohlenwasserstoffe (vgl. Tab. 1).

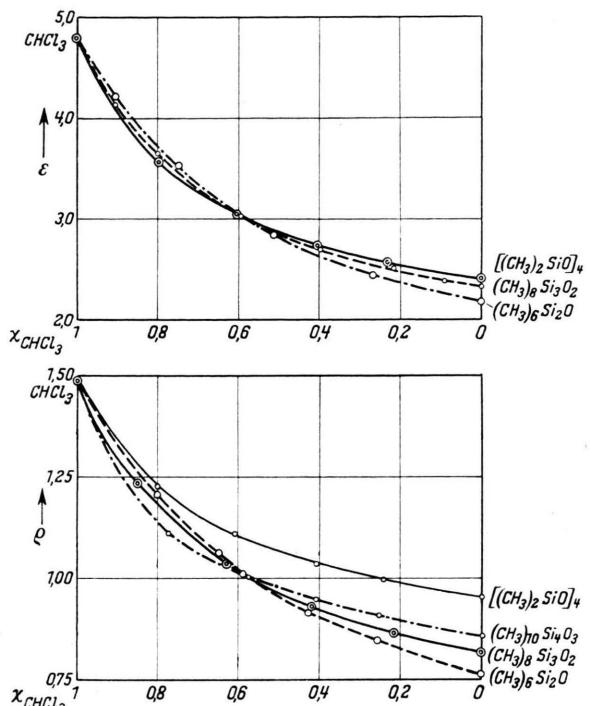


Abb. 1a. Die Dielektrizitätskonstante der Gemische von Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan mit Chloroform bei 20°C in Abhängigkeit vom Molenbruch. Abb. 1b. Die Dichte der Gemische von Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Decamethyltetrasiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan mit Chloroform bei 20°C in Abhängigkeit vom Molenbruch.

Verbindung	Dichte (gemessen $\varrho$ )	Molvolumen $M/\varrho$
$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$	0,7640	212,466
$(\text{CH}_3)_8\text{Si}_3\text{O}_2$	0,8195	288,532
$(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_4\text{O}_3$	0,8610	360,720
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	0,9567	309,932
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$	0,9786	307,019
$\text{CCl}_4$	1,5950	96,450
$\text{CHCl}_3$	1,4888	80,191
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,3260	64,057
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	1,4650	89,692
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	0,7786	108,86

Tab. 1. Die Dichten und die Molvolumina von Siloxanen und ihren organischen Gemischpartnern.

<sup>4</sup> Zur Bestimmung des Volumeneffektes siehe H. G. Markgraf u. A. Nikuradse, Z. Naturforschg. **9a**, 27 [1954].

<sup>5</sup> Nach den Untersuchungen von W. Schaafs, Z. phys. Chem. **196**, 398 [1951] beträgt das Molekülvolumen etwa 25%–30% des Molvolumens bezogen auf die Teilchen.

Im Zusammenhang damit wird es verständlich, daß sogar  $C_6H_{12}$ , welches in allen gemessenen Gemischen mit organischen Substanzen eine Volumendilatation zeigte, mit dem großräumigen  $[CH_3HSiO]_5$  einen, wenn auch kleinen, aber jedenfalls negativen Volumeneffekt aufweist (Abb. 8).

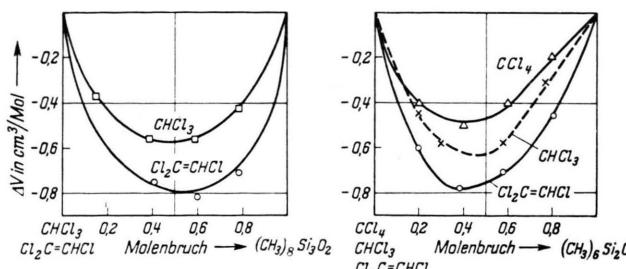


Abb. 2a. Volumeneffekt in Gemischen des  $M_3Si[M_2SiO]_2M$  mit  $CHCl_3$  und mit  $Cl_2C=CHCl$ .

Abb. 2b. Volumeneffekt in Gemischen des  $M_3Si[M_2SiO]_2M$  mit  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  und  $Cl_2C=CHCl$ .

Der Volumeneffekt in Gemischen des  $CHCl_3$  und des  $Cl_2C=CHCl$  mit den kettenförmigen  $(CH_3)_6Si_2O$  und  $(CH_3)_8Si_3O_2$  ist nahezu gleich. (Abb. 2a, 2b). Die Kontraktion der Gemische mit den beiden ringförmigen Siloxanen ist geringer als die mit den kettenförmigen.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß in Gemischen mit Siloxanen, ähnlich wie in Gemischen mit organischen Substanzen, die Reihenfolge in der Tendenz zur Dilatation die gleiche bleibt:  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $Cl_2C=CHCl^6$  (Abb. 3, Abb. 4).

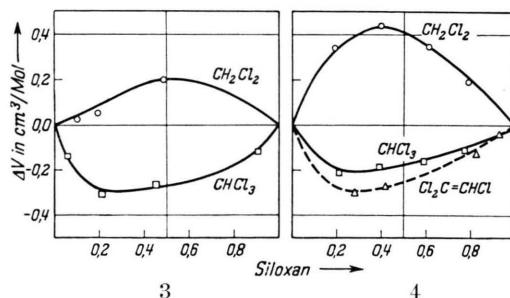


Abb. 3. Volumeneffekt in Gemischen des  $M_3Si[M_2SiO]_3M$  mit  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$ .

Abb. 4. Volumeneffekt in Gemischen des  $[M_2SiO]_4$  mit Chloralkanen.

## 2. Die Dielektrizitätskonstante in Gemischen

Zur Untersuchung der dielektrischen Eigenchaften der Siloxane wurde deren Dielektrizitäts-

konstante gemessen. Wie Tab. 2 zeigt, ist die DK der Siloxane verhältnismäßig klein und liegt in der Größenordnung derjenigen der dipollosen Substanzen. Trotzdem besteht eine solche Temperaturabhängigkeit der DK<sup>7</sup>, außerdem aber bereits ein nicht zu übersehender Unterschied zwischen der DK und dem Brechungsindex, daß auf das Vorhandensein eines Orientierungsanteils der Polarisation geschlossen werden kann; die Berechnungen nach den Theorien von Onsager und Kirkwood ergeben für alle Siloxane Dipolmomente.

Substanz	DK	$n^2$ gesamt
$(CH_3)_6Si_2O$	2,148	1,984
$(CH_3)_8Si_3O_2$	2,360	2,068
$(CH_3)_{10}Si_4O_3$	2,370	2,084
$[(CH_3)_2SiO]_4$	2,405	2,179
$[(CH_3)HSiO]_5$	2,740	2,229
$C_6H_{12}$	2,028	2,028
$C_7H_{16}$	1,930	1,928
$C_8H_6$	2,282	2,260
$CS_2$	2,640	2,640
$CCl_4$	2,2367	2,137

Tab. 2. Die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsindex von Siloxanen und einigen dipollosen Substanzen.

Man kann sich die Situation durch den Hinweis darauf anschaulich vergegenwärtigen, daß die Siloxane ein verhältnismäßig großes Molvolumen haben daß also jedes einzelne mit einem kleinen Dipolmoment versehene Teilchen einen großen Raum beansprucht und daß infolgedessen bei der ja auf die Volumeinheit bezogenen Polarisation der Verschiebungsanteil weitaus überwiegen wird. Deshalb kann die DK einen nur wenig größeren Wert erreichen, als er bei dipollosen Substanzen vorzukommen pflegt (vgl. Abb. 5a, 5b, 5c).

Das verhältnismäßig große Molekülvolumen der Siloxane erklärt auch qualitativ den Verlauf der von uns gemessenen DK in Gemischen der letzten mit polaren und mit dipollosen Substanzen.

In Gemischen einer schwach polaren Substanz mit einer dipollosen Komponente von etwa gleichem Molvolumen zeigt die  $\text{DK} = \epsilon$ , welche mit der Polarisation  $P$  und der gemessenen Feldstärke  $E$  durch die Beziehung  $\epsilon = 1 + 4\pi P/E$  verbunden ist, in den meisten Fällen ein von der Additivität weinig abweichendes Verhalten: der Abfall der DK

<sup>6</sup> H. G. Markgraf u. A. Nikuradse, I. c.<sup>4</sup>.

<sup>7</sup> E. B. Baker, A. J. Barry u. M. J. Hunter, Ind. Engng. Chem. **38**, 1117 [1946].

entspricht dem Anteil der dipollosen Komponente (Abb. 6).

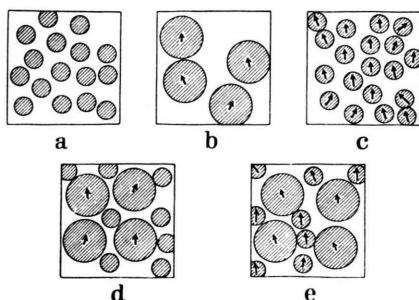


Abb. 5. Symbolische Darstellung verschiedener flüssiger Dielektrika. Die auf permanente Dipole zurückgehende Orientierungspolarisation sei durch Pfeile, der Anteil der Verschiebungspolarisation sei durch schraffierte Kreisflächen symbolisiert.

a) dipollose Flüssigkeit; b) schwach polare Flüssigkeit mit großem Molvolumen; c) polare Flüssigkeit; d) Gemisch von a) und b) (wegen der speziellen sterischen Verhältnisse kommt es zu einer dichtenen Packung der Materie [Volumenkontraktion]). Deshalb resultiert eine über die Additivität hinausgehende Vergrößerung der Polarisation im Gemisch, denn der durch schraffierte Kreisflächen symbolisierte Verschiebungspolarisationsanteil ist jetzt ausschlaggebend.); e) Gemisch von b) und c) (die jetzt ausschlaggebenden Orientierungsanteile [Pfeile] der Polarisation sind im Gemisch infolge der Grobräumigkeit der b)-Moleküle verringert).

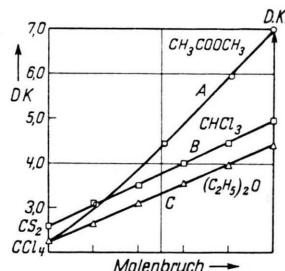


Abb. 6. Die Dielektrizitätskonstante in Gemischen:  
A)  $\text{CCl}_4 - \text{CH}_3\text{COOCH}_3$  (96,53: 79,5)  
B)  $\text{CS}_2 - \text{CHCl}_3$  (60,27: 80,01)  
C)  $\text{CCl}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (96,53: 103,86)

Angenommen aber, das Molvolumen der polaren Komponente sei, verglichen mit demjenigen des Gemischpartners, sehr groß; außerdem sei, wie eben bei den Siloxanen, das Dipolmoment so klein, daß der Verschiebungspolarisationsanteil an der Polarisation weit überwiegt (Abb. 5d), dann kommt es zwischen den beiden Gemischkomponenten zu einer Volumenkontraktion, und deshalb wird die Polarisation

infolge des allein entscheidenden und pro Volumeneinheit vergrößerten Verschiebungspolarisationsanteils größer, als das dem additiven Verhalten entsprechen würde<sup>8</sup> (Abb. 7). Die DK der grobräumigen Siloxane zeigt deshalb in Gemischen mit dipollosen Substanzen eine positive Abweichung von der Additivität, begleitet von einer Volumenkontraktion (Abb. 8).

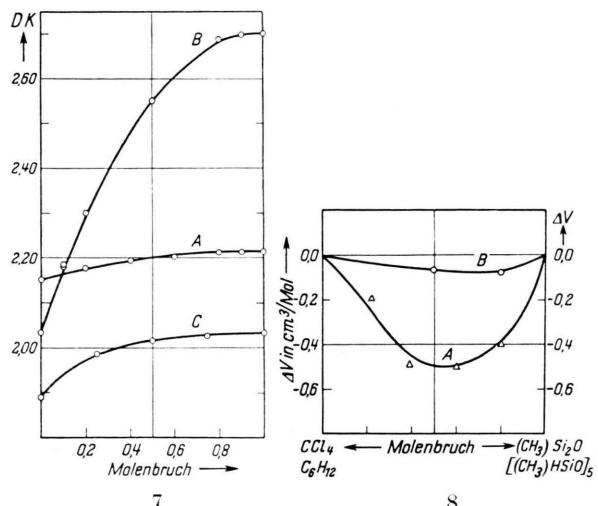


Abb. 7. Die DK bei 20° C in Gemischen:

- A)  $\text{CCl}_4 - \text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_M$
- B)  $\text{C}_6\text{H}_{12} - [\text{MHSiO}]_5$
- C)  $\text{C}_7\text{H}_{16} - \text{C}_{16}\text{H}_{34}$

Abb. 8. Volumenkontraktion in den Gemischen:  
A)  $\text{CCl}_4 - \text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_M$ ; B)  $\text{C}_6\text{H}_{12} - [\text{MHSiO}]_5$ .

In Gemischen der Siloxane mit polaren Substanzen dagegen zeigt die DK eine negative Abweichung von der Additivität. Auch dafür liegt die Erklärung in dem verhältnismäßig großen Volumen der Siloxanmoleküle.

Wird nämlich eine polare Substanz, bei welcher der Orientierungsanteil der Polarisation überwiegt, mit einer solchen gemischt, deren mehrfach größere Moleküle über ein nur geringes permanentes Dipolmoment verfügen, so muß sich im Gemisch eine negative Abweichung von der Additivität einstellen, denn mit zunehmendem Molanteil der grobräumigen Komponente sinkt mit Rücksicht darauf, daß bei letzterer infolge Überwiegens des Verschiebungspolarisationsanteils die Gesamtpolarisation bedeutend geringer ist, die Polarisation des Gemi-

<sup>8</sup> Ähnlich zeigt die DK auch in  $(\text{C}_7\text{H}_{16} - \text{C}_{16}\text{H}_{34})$ -Gemischen eine positive Abweichung von der Additivität.

tät. Allerdings liegen für dieses Gemisch keine Bestimmungen des Volumeneffektes vor (Abb. 7).

sches viel stärker, als das dem additiven Verhalten bei Molekülen gleicher Größe entsprechen würde<sup>9</sup> (Abb. 5e).

Diese negative Abweichung von der Additivität muß um so stärker sein, je mehr die beiden Molekülsorten in der Größe voneinander abweichen. Deshalb ist in Gemischen mit  $\text{CHCl}_3$  die negative Abweichung von der Additivität am größten beim

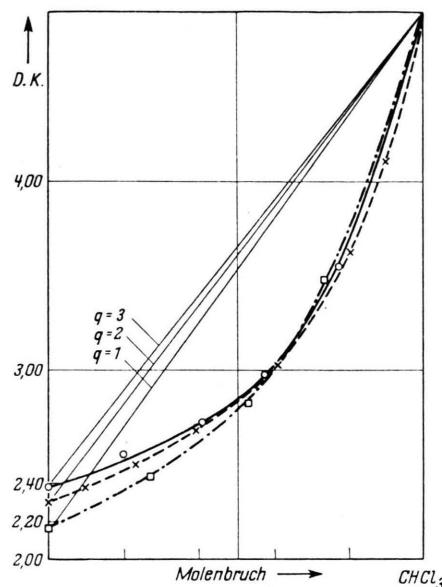


Abb. 9. Die Dielektrizitätskonstante in binären Gemischen:

$\text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_q\text{M} - \text{CHCl}_3$ ;  $q = 1$ :  $\square$ — $\cdots$ — $\square$ — $\cdots$ .  
 $q = 2$ :  $\times$ — $\cdots$ — $\times$ — $\cdots$ ,  $q = 3$ :  $\circ$ — $\cdots$ — $\circ$ — $\cdots$ .

Beim Molenbruch 0,6 ist der Wert der DK in allen drei Gemischarten etwa gleich. Der Abstand von dem diesem Wert entsprechenden „Schnittpunkt“ der drei Kurven zur jeweiligen Additivitätsgeraden bedeutet die Abweichung von der Additivität. Die Abweichung nimmt in der Reihenfolge für  $q = 1$ ,  $q = 2$ ,  $q = 3$  zu.

<sup>9</sup> Es seien zwei Substanzen A und B von etwa gleichem Molvolumen  $V_M = V_A = V_B$  gegeben, jede der reinen Substanzen enthalte also pro Volumeneinheit  $n$  Teilchen. Im äquimolaren Gemisch ist der Orientierungsanteil der Polarisation  $(L/2V_M) \cdot (\bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B)$ , wenn  $\bar{\mu}_A$  bzw.  $\bar{\mu}_B$  jeweils das mittlere Dipolmoment der beiden Substanzen in der Feldrichtung bezeichnet. Weil die Beträge der Verschiebungspolarisation in den meisten Fällen sich nicht allzusehr voneinander unterscheiden, ist die Polarisation des äquimolaren Gemisches tatsächlich etwa das arithmetische Mittel der Polarisationen der reinen Komponenten, d. h. sie verhält sich additiv. Wenn dagegen die eine Komponente A über ein bedeutend größeres Molvolumen  $V_A$  als die Komponente B verfügt, so ist die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Teilchen der Sorte A kleiner als die der Teilchen B; die Polarisation ist dann

$(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_4\text{O}_3$  und am kleinsten beim  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$  (vgl. Abb. 9).

### 3. Die Dipolmomente der Siloxane

Es ist einleuchtend, daß für Substanzen mit den oben qualitativ geschilderten Moleküleigenschaften (großes Molvolumen, kleines Dipolmoment) das sich aus der Berechnung ergebende Dipolmoment infolge des starken Überwiegens der Verschiebungspolarisation in empfindlicher Weise von der Abschätzung des Ultrarotanteils in der letzten abhängen muß. In der von Sauer und Mead<sup>10</sup> durchgeföhrten Berechnung auf Grund der Theorie von Onsager wurde das Ultrarot-Glied überhaupt nicht berücksichtigt, deshalb sind die erhaltenen Dipolmomente zu groß. Die Abschätzung des Ultrarot-Gliedes müßte bei den Siloxanen mit Rücksicht auf den hohen heteropolaren Anteil der (Si-O)-Bindung einen höheren Prozentzuschlag zur Elektronenpolarisation ergeben als das in anderen Substanzen der Fall ist. Dieser Zuschlag wurde früher für normale organische Substanzen bekanntlich von K. L. Wolff im Durchschnitt mit 15% angegeben, nach Sugden<sup>11</sup> dürfte er aber höchstens 7% betragen. Selbstverständlich können diese Angaben auch innerhalb der normalen organischen Substanzen keine genaue und keine allgemeine Geltung haben, und um so weniger können sie für Siloxane richtunggebend sein, ebenso wenig wie der empirische Zusammenhang, den Treiber, Koren und Schurz<sup>12</sup> angeben. Es bleibt nur der mühevollen Weg der experimentellen Bestimmung der Atompolarisation durch Dispersionsmessungen im ultraroten Gebiet und ein Weg, den auch Baker, Barry und Hunter beschritten haben<sup>13</sup>. Letzterer besteht darin, daß die Ge-

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left( \frac{L}{V_A} \bar{\mu}_A + \frac{L}{V_B} \bar{\mu}_B \right) &= \frac{L}{2V_B} \left( \frac{V_B}{V_A} \bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B \right) \\ &= \frac{L}{2V_M} \left( \frac{V_B}{V_A} \bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B \right) < \frac{L}{2V_M} (\bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B), \end{aligned}$$

denn es ist ja  $V_A > V_B = V_M$ , die Polarisation ist also kleiner als das dem additiven Verhalten entsprechen würde (vgl. Abb. 5e). Diese Betrachtung gilt nur dann, wenn keine stärkeren gerichteten zwischenmolekularen Kräfte zu berücksichtigen sind.

<sup>10</sup> R. O. Sauer u. D. J. Mead, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1794 [1946]. Die Angaben dieser Arbeit über Dipolmomente der Siloxane wurden in die neue Ausgabe des Landolt-Börnstein übernommen.

<sup>11</sup> S. Sugden, Trans. Faraday Soc. **30**, 734 [1934].

<sup>12</sup> E. Treiber, H. Koren u. J. Schurz, Z. Naturforschg. **5a**, 208 [1950].

<sup>13</sup> E. B. Baker, A. J. Barry u. M. J. Hunter, Ind. Engng. Chem. **38**, 1117 [1946].

samt polarisation für mehrere Temperaturen bestimmt wird und nach Elimination der experimentell ermittelten Elektronenpolarisation aus dem entsprechenden Gleichungssystem sich die Größe  $\mu_v/\sqrt{g}$  und der Ultrarot-Anteil errechnen läßt<sup>14</sup>: auf Grund dieser Gleichungen ist  $\mu_v/\sqrt{g}$  um so größer, je kleiner der Ultrarot-Anteil der Polarisation ist.

Allerdings darf eine solche Methode nach Jenkins<sup>15</sup> streng genommen nur auf Gase angewandt werden und ist bei Flüssigkeiten nur mit großem Vorbehalten zu gebrauchen. Die Gleichungen sind so beschaffen, daß für die Darstellung der Gesamtpolarisation in Abhängigkeit von  $1/T$  sich gerade Linien ergeben sollten. Dabei ist die Größe  $\mu_v/\sqrt{g}$  proportional dem Tangens des Neigungswinkels der entsprechenden Geraden zur  $(1/T)$ -Achse. Nur das Hexamethyldisiloxan und das Decamethyltetrasiloxan weichen nach Baker, Barry und Hunter von den soeben geschilderten Verhältnissen ab, indem sich für diese beiden Substanzen statt der erwähnten Geraden leicht gekrümmte Linien aus den Messungen ergeben<sup>16</sup>. Die beiden Kurven wenden ihre Konkavität zur  $(1/T)$ -Achse; für höhere  $(1/T)$ -Werte, d. h. für tiefere Temperaturen, wird demnach der Neigungswinkel und somit  $\mu_v/\sqrt{g}$  größer. Das würde also in der Terminologie der Kirkwood'schen Theorie bedeuten, daß der Korrelationsparameter  $g$  und damit die zwischenmolekulare Rotationsbehinderung bei *tiefen* Temperaturen geringer wird, was aber allen bisherigen Erfahrungen widerspricht. Rechnungsmäßig folgt für die beiden genannten Siloxane aus dem geschilderten Kurvenverlauf auch ein größerer UR-Anteil, der beim  $M_3Si[M_2SiO]_3M$  sogar den ungewöhnlich hohen Betrag von über 30% der Elektronenpolarisation ausmacht.

Baker, Barry und Hunter versuchen das abweichende Verhalten des  $M_3Si[M_2SiO]_1M$  und des  $M_3Si[M_2SiO]_3M$  durch Assoziation zu deuten. Aber wie wir soeben gesehen haben, ist eine solche Annahme schon mit der von ihnen angegebenen Abhängigkeit der Gesamtpolarisation von  $1/T$  unverträglich; außerdem ist nach allem, was wir vom Bau der Siloxanmoleküle und den daraus sich ergebenden zwischenmolekularen Kräften wissen, eine solche Assoziation kaum denkbar. Erst recht ist nicht einzusehen, weshalb eine Assoziation nur

bei den zwei obenerwähnten, nicht aber bei den übrigen Siloxanen zustandekommen soll. Ebensowenig kann als Erklärung für den gekrümmten Verlauf der Gesamtpolarisation in Abhängigkeit von  $1/T$  eine sich etwa nur im Falle des  $M_3[SiOM_2]M$  und des  $M_3[SiOM_2]_3M$  auswirkende freie Drehbarkeit irgendwelcher polarer Gruppen im Molekül herangezogen werden.

Es kommt der Verdacht auf, daß der angegebene<sup>13</sup> Verlauf der Polarisationskurve für die beiden genannten (zum Index  $q=1$  und  $q=2$  gehörigen) Siloxane auf nicht ganz zuverlässigen Meßergebnissen beruht. Ganz abgesehen davon, daß — worauf wir bereits hingewiesen haben — die angewandte Methode grundsätzlich keine genaue Bestimmung des UR-Anteils erwarten läßt.

Aber trotzdem sind die Angaben der genannten Autoren<sup>13</sup> die einzigen, welche zur Abschätzung des Ultrarot-Anteils bei Siloxanen zur Verfügung stehen, und zunächst können wir uns nur auf diese stützen. Die Atompolarisation in Prozentanteilen der Elektronenpolarisation hat in Ketten-Siloxanen mit  $q$  Sauerstoffatomen demnach die auf Abb. 10 zusammengestellten Werte.

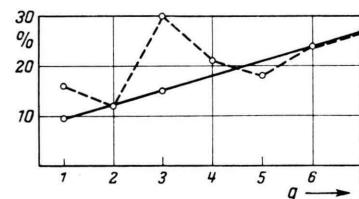


Abb. 10. Ultrarot-Anteil der Verschiebungspolarisation in Siloxanen als Prozentsatz der Elektronenpolarisation. Und zwar für:

$q$	1	2	3	4	5	6	7
$P_A = P_E$ [%]	16	12	30	21	18	24	27

Nach dem oben Gesagten ist zu vermuten, daß die angegebenen<sup>13</sup> Prozentanteile für  $q=1$  und für  $q=3$  (vielleicht auch für  $q=4$ ) zu hoch liegen. Andererseits ist anzunehmen, daß, wenn man von eventuellen inneren Schwingungskompensationen absieht, der Ultrarot-Anteil beim Fortschreiten der homologen Reihe leicht ansteigen muß, weil ja der Volumenanteil der stark heteropolaren (Si-O)-Bindung von Glied zu Glied zunimmt, sich dabei einem Grenzwert nähert.

<sup>14</sup>  $\mu_v$  ist das Dipolmoment im Vakuum,  $g$  der Kirkwood'sche Korrelationsparameter.

<sup>15</sup> H.O. Jenkins, Trans. Faraday Soc. **30**, 739 [1934].

<sup>16</sup> Vgl. Abb. 5 bei Baker, Barry und Hunter<sup>13</sup>.

Ein plausibler Anstieg des prozentualen UR-Anteils ergibt sich, wenn man durch die Werte für  $q=2$ ,  $q=6$  und  $q=7$  auf Abb. 10 eine Gerade legt; dann erhält man für  $M_3Si[M_2SiO]M$  einen UR-Anteil von 10%, für  $M_3Si[M_2SiO]_2M$  — 12% und für  $M_3Si[M_2SiO]_3M$  einen solchen von 15%. Für Ringsiloxane, die ja, was den Volumenanteil der SiO-Bindungen betrifft, eigentlich den Grenzfall der langen offenen Ketten darstellen, wäre dann etwa 20 — 25% anzusetzen. Wir entschieden uns für 20% als den wahrscheinlicheren Wert, weil immerhin mit Kompensationen zu rechnen ist.

Für die Berechnung der Dipolmomente müßte sich das so auswirken, daß für  $M_3Si[M_2SiO]M$  und für  $M_3Si[M_2SiO]_3M$  höhere Mittelwerte zu erwarten wären, als das aus der zitierten Arbeit<sup>13</sup> folgt, wonach die Werte der Dipolmomente am Anfang der homologen Reihe alternieren und erst vom Pentameren an einem Grenzwerte zustreben.

Unter Benutzung der auf oben dargestellten Weise abgeschätzten UR-Anteile der Verschiebungspolarisation ergeben sich für die ersten drei Homologen der Kettensiloxane und der beiden Ringsiloxane  $[M_2SiO]_4$  und  $[MHSiO]_5$ , wenn man der Berechnung die Kirkwoodsche Fundamentalformel

$$\epsilon - \alpha_\infty^2 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n_\infty^2} \frac{4\pi}{3kT} \frac{N_L}{V} \mu_v^2 \cdot g$$

( $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante,  $n_\infty$  Brechungsindex [Elektronenanteil und UR-Anteil],  $\mu_v$  Dipolmoment im Vakuum,  $g$  Kirkwoodscher Korrelationsparameter,  $V$  Molvolumen)

zugrunde legt, die in Tab. 3 zusammengestellten Dipolmomente<sup>17</sup>.

<sup>17</sup> Als Mittelwert des Dipolmoments ist nicht — wie sonst üblich — der Wert in einem unpolaren Lösungsmittel genommen, sondern der aus der Reinsubstanz gewonnene. Die Siloxane zeigen, wie wir gesehen haben, in Gemischen mit den meisten Komponenten einen negativen Volumeneffekt, außerdem ist in unpolaren Lösungsmitteln der Kirkwoodsche Korrelationsparameter  $g > 1$  (wenn man für die Reinsubstanz  $g=1$  setzt; vgl. Abb. 13). Wir schließen daraus, daß die Siloxanteilchen in reiner Flüssigkeit die geringste Rotationsbehinderung erfahren und den größten freien Raum zur Verfügung haben — ganz in Übereinstimmung mit den Ausführungen bei Rochow<sup>1</sup> (Kap. 7), wonach die Raumbeanspruchung der Siloxanteilchen sehr groß ist. Sie sind unter sich gewissermaßen dem Gaszustand am nächsten.

$q$	Molekül	1		2		3	
		$\mu_q$	$c_q$	$\mu_q$	$c_q$	$\mu_q$	$c_q$
1	$M_3Si[M_2SiO]M$	0,6	0,59	0,4	0,43	0,7	0,74
2	$M_3Si[M_2SiO]_2M$	0,8	0,55	0,8	0,56	1,2	0,70
3	$M_3Si[M_2SiO]_3M$	0,9	0,53	0,4	0,25	1,4	0,70
—	$[M_2SiO]_4$	0,7	—	—	—	1,1	—
—	$[MHSiO]_5$	1,1	—	—	—	—	—

Tab. 3. Die Dipolmomente in D und die Zahlen  $c_q = \mu_q/\sqrt{q}$  von Siloxanen nach der vorliegenden Arbeit (Spalte 1), nach Baker, Barry und Hunter, (Spalte 2) und nach Sauer und Mead (Spalte 3).

Für Molekülreihen des Typus  $M_3Si[M_2SiO]_qM$ , in denen das Gesamtmoment  $\mu_q$  des zum Index  $q$  gehörigen Moleküls sich als Resultante von  $q$ -Paaren von Gruppenmomenten auffassen läßt, ist folgende Formel experimentell oft bestätigt worden:

$$\mu_q = c_q \sqrt{q},$$

wobei  $c_1 = c_2 = c_3 = \dots c_{q-1} = c_q = c_{q+1} = \dots = c$ , d. h. der Quotient  $\mu_q/\sqrt{q} = c_q$  müßte für die ganze Molekülreihe eine konstante Zahl  $c$  ergeben<sup>18</sup>.

Aus der Zusammenstellung in Tab. 3 ist zu erkennen, daß für Kettensiloxane unsere Rechenergebnisse die Beziehung annähernd erfüllen, daß sich aber nach den Berechnungen von Baker, Barry und Hunter<sup>13</sup> stärkere Schwankungen ergeben. Sauer und Mead<sup>10</sup> fanden zwar ihre Ergebnisse an der obigen Beziehung bestätigt, aber nach unseren vorhergehenden Ausführungen sind die von den beiden Autoren errechneten Dipolmomente trotzdem zu groß<sup>19</sup> (Abb. 11).

#### 4. Die reduzierten Korrelationsparameter

Um die Wechselwirkung der Siloxanmoleküle mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, soweit sie

<sup>18</sup> C. P. Smyth u. W. S. Walls, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 527, 2115 [1931]; **34**, 2261 [1932]. — I. Sakurada u. S. Lee, Z. phys. Chem. B, **43**, 245 [1939].

<sup>19</sup> Es sei noch erwähnt, daß L. Malatesta und R. Pinzotti, Gazz. Chim. Ital. **73**, 143 [1943] für das  $(C_2H_5)_3Si[(C_2H_5)_2SiO]C_2H_5$  ein Dipolmoment  $\mu = 0,63$  D errechnen. Dieses nahezu übereinstimmende Ergebnis mit unserer Berechnung des Moments für  $M_3Si[M_2Si]M$  ist eigentlich nicht unerwartet. Jedoch dürften zu den Berechnungsmethoden vom heutigen Standpunkt aus Vorbehalte zu machen sein. Allerdings ist andererseits zu bedenken, daß angesichts der erwähnten Umstände<sup>17</sup> eine Berechnung nach Debye-Clausius-Mosotti mit einem nur geringen Fehler behaftet sein kann; zumal in den Äthylsiloxanen die Dipolmomente noch mehr als in den Methylsiloxanen gegeneinander abgeschirmt sind.

sich in der elektrischen Polarisation der Gemische äußert, zu studieren, wurden nach der Theorie von Kirkwood die Korrelationsparameter berechnet. Die Rechenmethode ist in einer früheren Arbeit auseinandergesetzt<sup>20</sup>. In einem binären Gemisch der beiden Komponenten A und B wird der Korrelationsparameter  $g_A$  der Komponente A in Lösung mit B und dann umgekehrt, der Korrelationsparameter  $g_B$  der Komponente B in Lösung mit A ausgerechnet — auf Grund der für binäre Gemische geltenden Formel:

$$\frac{9kT}{4\pi N_L} \left[ \frac{\epsilon - n_A^2}{n_A^2 + 2} V_A \gamma_A x_A + \frac{\epsilon - n_B^2}{n_B^2 + 2} V_B \gamma_B x_B \right] = \gamma_A^2 \mu_{Av}^2 g_A x_A + \gamma_B^2 \mu_{Bv}^2 g_B x_B,$$

$$\text{wobei } \gamma_i = \frac{\epsilon(n_i^2 + 2)}{2\epsilon + n_i^2} \quad (i = A, B)$$

und  $x_i$  = Molenbruch der Komponente  $i$ .

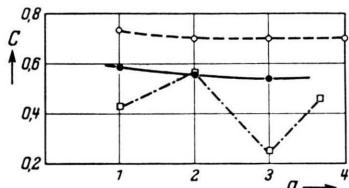


Abb. 11. Die Werte  $\mu_q/\sqrt{q}=c_q$  für die Ketten-siloxane  $M_3Si[M_2SiO]_qM$  nach Baker, Barry und Hunter  $\square \cdots \cdots \cdots$ , Sauer, Mead  $\circ \cdots \cdots \cdots$ , vorliegender Arbeit  $\bullet \cdots \cdots \cdots$ .

Nach den Grundsätzen der Kirkwoodschen Theorie ist der Korrelationsparameter ein Maß für die Rotationsbehinderung eines Moleküls durch seine nächsten Nachbarn. Die zwischenmolekulare Wechselwirkung hat eine Abweichung des Korrelationsparameters vom Zahlenwert  $g=1$  zur Folge<sup>21</sup>. Be merkenswert ist, daß für die drei ersten Ketten-siloxane das  $g$  in Gemischen mit  $CHCl_3$  einen nahezu gleichen Verlauf hat. Die Abhängigkeit der Größen  $\mu/\bar{g}$  und  $g$  vom Molenbruch ist in ihrem geometrischen Verlauf von entscheidender Bedeutung für die Berechnung des Zahlenpaars der reduzierten Korrelationsparameter (RKP; vgl. Abb. 12, 13).

In der bereits genannten Arbeit wurde nämlich gezeigt, daß das eigentliche Charakteristikum für die Wechselwirkung zweier Moleküle im Gemisch nicht der Kirkwood'sche Korrelationsparameter

<sup>20</sup> M. Joerges-Heyden, A. Nikuradse u. R. Ulrich, I. c.<sup>3</sup>.

schlechthin, sondern das dort definierte Zahlenpaar der „reduzierten Korrelationsparameter“  $K(A)_B$  und  $K(B)_A$  ist. Der reduzierte Korrelationsparameter erreicht einen umso höheren Betrag, je größer die Energie der Rotationsbehinderung für ein Molekül A in der Umgebung von B-Molekülen ist. Dieser Betrag kann aufgeteilt werden in einen überwiegenden Summanden  $W_{AB} \cdot r(AB)$ ,

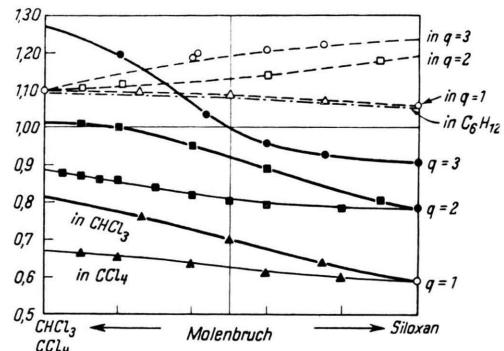


Abb. 12. Die  $\mu/\sqrt{g}$  der Ketten-siloxane  $M_3Si[M_2SiO]_qM$  in Gemischen mit  $CCl_4$  und  $CHCl_3$  (gezogene Kurven) und die  $\mu/\sqrt{g}$  des  $CHCl_3$  in Gemischen mit Siloxanen.

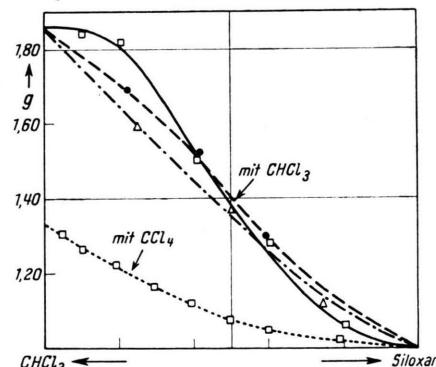
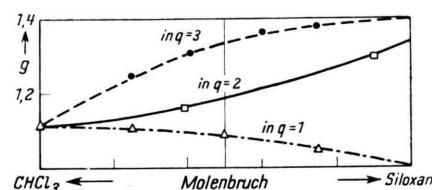


Abb. 13a. Die Korrelationsparameter der Siloxane  $M_3Si[M_2SiO]_qM$ , ( $q = 1, 2, 3$ ) in Gemischen mit Chloroform:

$q = 1 \triangle \cdots \cdots \cdots$ , mit  $CCl_4$ :  $\square \cdots \cdots \cdots$ ,  $q = 2 \square \cdots \cdots \cdots$ ,  $q = 3 \bullet \cdots \cdots \cdots$ .

Abb. 13 b. Korrelationsparameter des Chloroforms in Gemischen mit Siloxanen.

<sup>21</sup> Siehe z. B. H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford 1949.

welcher der sogenannten spezifischen Wechselwirkung entspricht, und in einen Betrag  $u_{AB}$ , entsprechend den unspezifischen Kräften.

Die Berechnung reduzierter Korrelationsparameter für Siloxane ergibt, wie man aus Tab. 4 er sieht, verhältnismäßig kleine Werte.

Die bisher definierten RKP reichen aber nicht aus, wenn man die zwischenmolekulare Wechselwirkung von Molekülen sehr verschiedener Größe mit einem Gemischpartner vergleichen will. Die RKP sind nämlich auf das Einzelmolekül eines jeden Gemischpartners bezogene Zahlen, d. h. sie charakterisieren die Wechselwirkung eines einzelnen A-Moleküls mit der aus B-Teilchen bestehenden Umgebung, und umgekehrt die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen B-Teilchen und der Substanz A. Im Falle der Siloxan-Teilchen ist zu bedenken, daß sie diejenigen ihrer Gemischpartner in Tab. 4 in bezug auf die Raumbeanspruchung mehrfach übertreffen.

$K(A)_B$ . So hat das  $\text{CH}_3\text{OH}$ , eine infolge der Eigenschaften ihrer OH-Gruppe bekanntlich stark zur Assoziation neigende Substanz, den höchsten Wert, nämlich  $\mathbf{H}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{CH}_3\text{OH}} = 48$ . Im Gemisch mit  $\text{CHCl}_3$  hat im Hinblick auf die sonst bekannten Eigenschaften der beiden Substanzen, wie zu erwarten, der  $\text{CH}_3\text{OH}$  einen höheren Wert als der Diäthyläther, nämlich

$$\mathbf{H}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{CHCl}_3} = 47,5 > \mathbf{H}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_{\text{CHCl}_3} = 13,5,$$

während für die  $K(A)_B$  die umgekehrte Reihenfolge sich ergeben hat und deshalb nicht plausibel schien. Auch ist, wie zu erwarten, das

$$\mathbf{H}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{CHCl}_3} = 47,5$$

viel größer als das  $\mathbf{H}(\text{CHCl}_3)_{\text{CH}_3\text{OH}}$ , denn die erste Zahl gilt ja für die Wechselwirkung eines einzelnen ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )-Teilchens in der Umgebung von  $\text{CHCl}_3$ . Die Wechselwirkung aber eines einzelnen  $\text{CHCl}_3$ -

Gemisch A — B	1		2		3	
	$K(A)_B$	$K(B)_A$	$V_A^M [\text{cm}^3]$	$V_B^M [\text{cm}^3]$	$10^3 \mathbf{H}(A)_B [\text{cm}^{-3}]$	$10^3 \mathbf{H}(B)_A [\text{cm}^{-3}]$
$\text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_2\text{M} — \text{CHCl}_3$	0,43	0,11		80,05	2,02	1,37
$\text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_2\text{M} — \text{C}_2\text{HCl}_3$	0,28	0,00	212,52			
$\text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_2\text{M} — \text{CHCl}_3$	0,56	0,44		89,66	1,32	0,00
			288,53	80,05	2,19	5,55
$\text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_2\text{M} — \text{C}_2\text{HCl}_3$	0,47	0,00		89,66	1,67	0,00
$\text{M}_3\text{Si}[\text{M}_2\text{SiO}]_2\text{M} — \text{CHCl}_3$	0,82	0,44	360,47	80,05	2,26	5,55
$[\text{M}_2\text{SiO}]_4 — \text{CHCl}_3$	0,70	0,22		80,05	2,28	3,36
$[\text{M}_2\text{SiO}]_4 — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,43	0,18	309,10	64,07	1,39	2,80
$[\text{MHSiO}]_5 — \text{CHCl}_3$	0,68	0,30		80,05	2,22	3,86
$[\text{MHSiO}]_5 — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,73	0,14	306,99	64,07	1,20	2,18
$\text{CH}_3\text{OH} — \text{CH}_3\text{OH}$	1,94	1,94	40,50	40,50	48,0	48,00
$\text{CH}_3\text{OH} — \text{CHCl}_3$	1,91	0,61	40,50	80,05	47,5	7,6
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} — \text{CHCl}_3$	1,72	1,33	73,42	80,05	23,4	16,6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} — \text{CHCl}_3$	2,40	2,38	103,86	80,05	23,1	30,0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,32	1,04	103,86	64,07	16,2	0,0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} — \text{CHCl}_3$	2,34	2,08	169,50	80,05	11,5	26,0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} — \text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,91	0,79	169,50	64,07	12,4	0,0

Tab. 4. Die reduzierten Korrelationsparameter  $K(A)_B$  und die Zahlen  $\mathbf{H}(A)_B$  für einige Gemische.

Man gelangt deshalb zu Zahlen, welche die Verhältnisse besser charakterisieren, wenn man die RKP jeweils noch durch das Molvolumen  $V_A^M$  der betreffenden Substanz dividiert. Die so erhaltenen Zahlen  $\mathbf{H}(A)_B = K(A)_B / V_A^M$  sind in Spalte 3 der Tab. 4 zusammengestellt. Wir bemerken zunächst, daß auch innerhalb der normalen organischen Verbindungen die zwischenmolekulare Wechselwirkung durch die jetzt eingeführten  $\mathbf{H}(A)_B$  besser charakterisiert wird als durch die bisher benutzten

Teilchens mit der Umgebung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist, charakterisiert durch  $\mathbf{H}(\text{CHCl}_3)_{\text{CH}_3\text{OH}} = 7,6$ , sehr viel geringer, denn  $\text{CH}_3\text{OH}$  assoziiert unter sich sehr stark durch Wasserstoffbrücken  $\text{OH} \dots \text{O}$ . Weil die Donatorfähigkeit der (O-H)-Gruppe viel stärker ist als diejenige der (C-H)-Gruppe des  $\text{CHCl}_3$ , verhindert die Eigenassoziation des  $\text{CH}_3\text{OH}$  eine Wechselwirkung mit dem  $\text{CHCl}_3$ . Im allgemeinen entspricht die Folge der ihrer Größe nach geordneten  $\mathbf{H}(A)_B$  derjenigen der an sich bekannten

Intensitäten der zwischenmolekularen Wechselwirkung in den betreffenden Gemischen<sup>22</sup>.

Verglichen mit den übrigen Substanzen ist die Wechselwirkung zwischen den Siloxanteilchen und Chloroform — wenn man sie durch auf eine Volumeneinheit bezogene Zahlen charakterisiert — sehr gering, und bezeichnenderweise sind die Zahlen für alle Siloxane kaum voneinander verschieden.

Daraus und aus der angennäherten Gleichheit der reduzierten Korrelationsparameter eines jeden Siloxans mit den drei chlorierten Kohlenwasserstoffen schließt man, daß lediglich der unspezifischen Wechselwirkung entsprechende Anteil zum reduzierten Korrelationsparameter einen von Null verschiedenen Betrag hat.

Im Gegensatz zu den Siloxanen haben z. B. die Äther in Gemischen mit  $\text{CHCl}_3$  einen großen Beitrag der RKP — als Hinweis darauf, daß das Sauerstoffatom des Äthers im Verhältnis zur protonenspendenden (C-H)-Gruppe des  $\text{CHCl}_3$  als Akzeptor fungiert und daß so eine spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkung zustandekommt. Auch auf Grund von anderen Beobachtungen hat sich die (C-H)-Gruppe des Chloroforms im Verhältnis zum ätherisch gebundenen Sauerstoff als Protonendonator erwiesen: die großen positiven Mischungswärmen, die große Volumenkontraktion, der Abfall der (C-H)-Valenzfrequenz des  $\text{CHCl}_3$  in Gemischen des letzteren mit Äthern sind nämlich weitere Argumente dafür. Man kann nun eine gewisse Analogie zwischen den Äthern und den Siloxanen sehen; so ist das Hexamethyldisiloxan das Analoge des tertiären Dibutyläthers. Aber es läßt sich trotzdem *keine* Akzeptor-Donator-Wirkung zwischen dem  $\text{CHCl}_3$  und den Siloxanen nachweisen; die auf die Volumeneinheit bezogenen Korrelationsparameter in den betreffenden Gemischen sind, wie wir gesehen haben, klein.

### 5. Raman-spektroskopische Beobachtungen

Nicht nur die RKP der Siloxane unterscheiden sich stark von denjenigen der Äther in Gemischen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die spezifische Wechselwirkung zwischen der (C-H)-Gruppe der letzteren und dem Sauerstoff der Äther äußert sich in einem Frequenzrückgang der (C-H)-Valenz-

schwingung. Die spektroskopischen Messungen ergeben, daß die (C-H)-Valenzfrequenz der chlorierten Kohlenwasserstoffe  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{HCl}_5$  hingegen in Gemischen mit allen Siloxanen, auch mit Pentamethylcyclopentasiloxan  $[\text{M}_3\text{HSiO}]_5$  unverändert bleibt. Die entsprechenden Banden bleiben in Gemischen mit den Siloxanen, ähnlich wie mit gesättigten Kohlenwasserstoffen, unverschoben, und in den Schwärzungskurven haben die entsprechenden Maxima von ihrer Steilheit nichts eingebüßt (Abb. 14). Wir wissen aus anderen Beobachtungen, daß im Gegensatz dazu die (C-H)-Bande des  $\text{CHCl}_3$ , des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und des  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  in Gemischen mit Trägern funktioneller Gruppen des Sauerstoffs in kohlenstofforganischen Verbindungen immer verbreitert und verwaschener als die Bande der Reinsubstanzen erscheint<sup>23</sup>. Endlich sind die Volumenkontraktionen nur gering und erlauben eine zwanglose Erklärung durch sterische Effekte.

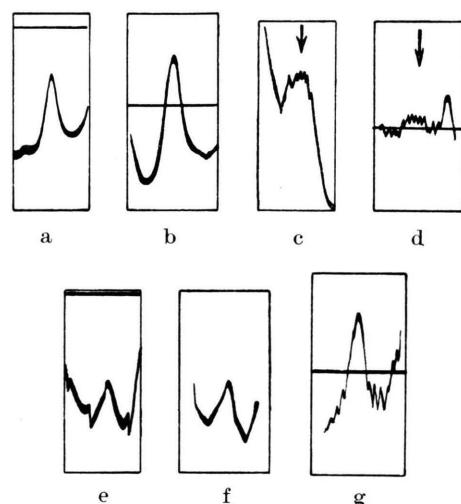
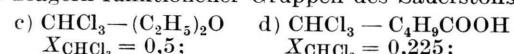


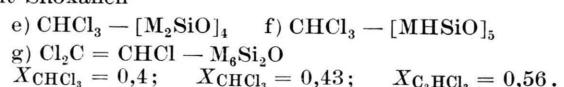
Abb. 14. Schwärzungskurven der (C-H)-Valenzlinie des  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und des  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  in Gemischen mit organischen, sauerstoff-freien Verbindungen



mit Trägern funktioneller Gruppen des Sauerstoffs



mit Siloxanen



<sup>22</sup> Vgl. z. B. M. Joerges-Heyden, A. Nikuradse u. R. Ulbrich<sup>3</sup>; G. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 [1943].

<sup>23</sup> A. Nikuradse u. R. Ulbrich, Z. Naturforschg. I. c. 2.

Man kann das Fehlen der Akzeptor-Wirkung beim Siloxan-Sauerstoff zunächst mit einer Abschirmung durch die Methylgruppen zu erklären versuchen, die ja infolge der „Weichheit“ der (Si-O-Si)-Bindung<sup>24</sup> um die (Si-O)-Si-Achse eine gewisse Drehbarkeit haben. Gegen eine solche Erklärung spricht aber die Tatsache, daß weder die auf die Volumeneinheit bezogenen Korrelationsparameter noch die übrigen soeben genannten Charakteristika an den Gemischen der Siloxane mit  $\text{CHCl}_3$  sich merklich ändern, wenn man eine Methylgruppe am Si durch ein H-Atom ersetzt, also z. B. wenn man vom  $[\text{Si-O}]_q$ -Ring zum  $[\text{H-O}]_q$ -Ring übergeht.

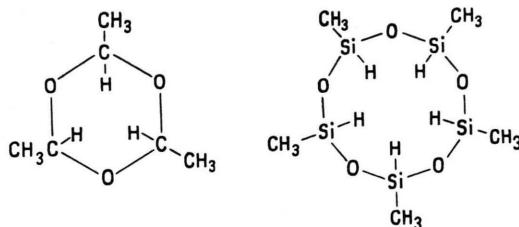


Abb. 15. Strukturformeln des Paraldehyds und des Pentamethyleyelopentasiloxans.

Weiter aber! Im Paraldehyd  $[\text{H-O}]_3$  befindet sich jedes Sauerstoffatom in einer ähnlichen Stellung wie im Siloxanmolekül  $[\text{Si-O}]_5$  — nur daß es nicht an zwei C-Atome, sondern an zwei Si-Atome valenzmäßig gebunden ist (Abb. 15). Aber während in Gemischen mit Paraldehyd die (C-H)-Valenzfrequenz des  $\text{CHCl}_3$  und des  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  als Hinweis auf das Wirken zwischenmolekularer Anziehungs Kräfte kurzer Reichweite einen Abfall aufweist, und die entsprechende Raman-Linie verbreitet ist, bleibt in Gemischen mit  $[\text{H-O}]_5$  die letztere Linie in ihrer spektralen Lage und in der Breite vollkommen ungeändert (Abb. 14f). Aus diesem Fehlen des Frequenzabfalles der (C-H)-Valenzschwingung des  $\text{CHCl}_3$  in Gemischen mit  $[\text{MHSiO}]_5$  im Gegensatz zu den Gemischen mit dem analogen  $[\text{MHCO}]_3$  und aus dem Fehlen der Bandenverbreiterung ist zu schließen, daß das Sauerstoffatom in dem Ringsiloxan nicht als Protonenakzeptor zu wirken vermag, und zwar nicht nur infolge Abschirmung durch Methylgruppen — denn eine solche ist in den beiden Molekülarten die gleiche — sondern offenbar deshalb, weil das Sauerstoffatom in (Si-

O-Si)-Stellung anders als in C-O-C zur Funktion als Akzeptor grundsätzlich nicht befähigt ist. Bei denjenigen Siloxanen, an deren Siliciumatomen je zwei Methylgruppen hängen, kommt natürlich noch die Abschirmung durch Methylgruppen zusätzlich hinzu, ohne jedoch eine entscheidende Bedeutung zu haben. Es ergibt sich dann das indifferenten Verhalten der Siloxane, das in mancher Hinsicht an die gesättigten Kohlenwasserstoffe erinnert.

## 6. Die elektrische Durchbruchsfestigkeit

Eine gewisse Ähnlichkeit mit den Äthern zeigen aber die Siloxane in ihrem Verhalten gegenüber dem elektrischen Durchschlag. Setzt man eine Substanzprobe in einer bestimmten Versuchsordnung wiederholten elektrischen Durchschlägen aus, so ist bei genügend gereinigten Substanzen der Wert der Feldstärke beim ersten Durchschlag der höchste, bei den folgenden Durchschlägen sinkt der Wert der Feldstärke immer mehr ab (Abb. 16).

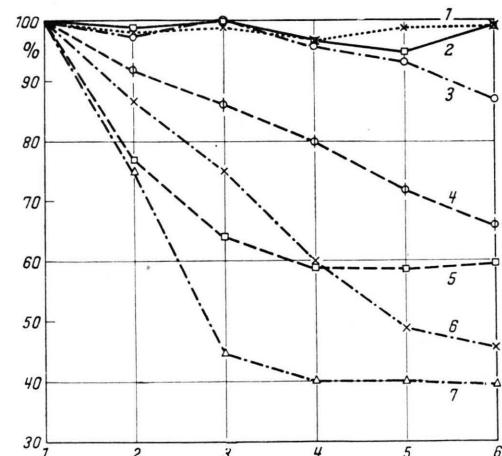


Abb. 16. Die Durchbruchsfeldstärke in organischen Dielektricien in Abhängigkeit von der Anzahl der erfolgten Durchschläge. Um vergleichbare Verhältnisse für die Darstellung zu haben, wurde der erste Durchschlagswert gleich 100% gesetzt und die auf den ersten folgenden als Prozentanteil von diesem aufgetragen. Der absolute Wert der Durchbruchsfeldstärke bei der selben für alle Substanzen angewandten Versuchsordnung betrug für den ersten Durchschlag:

1. Diäthyläther — 575 kV/cm; 2. Hexamethyldisiloxan — 820 kV/cm; 3. Octamethyltetrasiloxan — 790 kV/cm; 4. Paraldehyd — 175 kV/cm; 5. Tetrachloräthylen — 750 kV/cm; 6. Cyclohexan — 820 kV/cm; 7. Dichloraäthylen — 820 kV/cm.

<sup>24</sup> Außer den bei Rochow<sup>1</sup> (S. 82 und 119) angeführten Gründen spricht dafür auch das Aussehen der

Raman-Spektren; vgl. R. Ulbrich, Z. Naturforsch. **9 b**, 380 [1954].

Bei einigen Substanzen, wie z. B. beim Trichloräthylen oder beim Cyclohexan, ist das Absinken der Durchbruchsfeldstärke mit der Anzahl der erfolgten Durchschläge sehr steil. Im Gegensatz dazu sinkt die Durchbruchsfeldstärke der Siloxane und der Äther sehr langsam — ein Hinweis auf die Stabilität der das ganze Molekül tragenden Valenzstruktur und auf die vorzüglichen dielektrischen Eigenschaften der Siloxane<sup>25</sup>. Ob diese Span-

nungsstabilität dem Umstande zuzuschreiben ist, daß in beiden Fällen das ganze Molekül von einem Sauerstoffatom zusammengehalten wird, dürften weitere experimentelle Untersuchungen klarstellen.

Die Wacker-Chemie, München, hat die Siloxan-substanzen für die Untersuchungen kostenfrei zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

<sup>25</sup> Die Messungen der Durchbruchsfeldstärke wurden dankenswerterweise von Herrn E. Musset ausgeführt, und zwar sowohl mit technischer Wechsel-

spannung als auch mit Gleichspannung unter Benutzung eines Bandgenerators.

## Neutronenerzeugung durch kosmische Ultrastrahlung in schwerem Material hinter Kohlenstoff \*

Von H. M. WEISS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik der Stratosphäre, Weißensee

(Z. Naturforsch. **10a**, 21—32 [1955]; eingegangen am 17. September 1954)

Der Intensitätsverlauf der neutronenauslösenden Komponente der kosmischen Ultrastrahlung wurde unter verschiedenen Schichtdicken Kohlenstoff ( $0\text{--}53 \text{ g/cm}^2$ ) in 445 m Höhe über NN gemessen. Dabei konnte ein Übergangseffekt mit einem Maximum der Intensität von etwa 25% über dem Nullwert unter  $14 \text{ g/cm}^2$  nachgewiesen werden. Das Ergebnis deckt sich mit Messungen der Sternhäufigkeiten in photographischen Kernspurplatten unter Kohlenstoff. Es wird angenommen, daß beide Nachweismethoden den gleichen Sachverhalt erfassen. Das Auftreten eines Übergangseffektes in Kohle ist offensichtlich allein durch den Dichtesprung Luft-Kohle bedingt, da sich die beiden Medien hinsichtlich ihres Atomgewichts praktisch nicht unterscheiden.

Die Diskussion des Meßergebnisses zeigt, daß sich der Effekt vorläufig nicht durch bisher bekannte Ultrastrahlungskomponenten deuten läßt. Es wird daher untersucht, welche besonderen Eigenschaften eines Teilchens für eine plausible Erklärung notwendig wären.

Man kann heute als gesichert annehmen, daß die Neutronen der kosmischen Ultrastrahlung vorwiegend aus Kernzerträmmungen stammen, die durch Kernwechselwirkungen energiereicher Teilchen ausgelöst werden. Solche Prozesse lassen sich in photographischen Kernspurplatten oder in Wilson - Kammern durch das Phänomen der „Sterne“ evident nachweisen. Obwohl bei jenen Sternen nur die Spuren der geladenen Kernbausteine, der Protonen, sichtbar sind, kann doch wegen der Symmetrie der Kernkräfte mit der Aussendung einer mindestens gleich großen Anzahl an Neutronen gerechnet werden. Da weiterhin auf Grund eingehender Messungen von Simpson und Mitarb.<sup>1</sup> für die Neutronenkomponente eine vollkommen analoge Höhen- und Breitenabhängigkeit wie für Sterne gefunden wurde, scheint damit auch

erwiesen, daß die Neutronen praktisch ausschließlich bei Kernzerträmmungen in Freiheit gesetzt werden und der Beitrag anderer Komponenten nur geringfügig ist.

Nach der unterschiedlichen Auslösung, die sich in Energie und Winkelverteilung äußert, kann man zwei Arten von Neutronen unterscheiden: die Anstoßneutronen und die Verdampfungsneutronen.

Erstere werden durch direkte Impulsübertragung eines energiereichen Teilchens aus dem Kern herausgeschleudert. Gleichzeitig wird der Kern aufgeheizt und dampft anschließend weitere Nukleonen ab. Die Bedeutung der energiereicheren Anstoßnukleonen ( $E > 50 \text{ MeV}$ ) liegt in ihrer Fähigkeit, wieder gleichartige Prozesse auszulösen, bis die Energie der folgenden Generationen so weit

\* Gekürzte Dissertation, T. H. Stuttgart 1954.

<sup>1</sup> J. A. Simpson, Phys. Rev. **83**, 1175 [1951].