

# Das Hauptdispersionsgebiet der langkettigen aliphatischen Alkohole im flüssigen Zustand

Von G. KLAGES und D. ROTH

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz  
(Z. Naturforsch. **14 a**, 628–633 [1959]; eingegangen am 10. April 1959)

Zur Ergänzung der dielektrischen Daten für das Hauptdispersionsgebiet (m- und dm-Wellen-Dispersion) der normalen primären aliphatischen Alkohole wird für sechs Homologe zwischen 8 und 18 Kohlenstoffatomen Kettenlänge die komplexe DK bei 215,6 und 52,0 cm Wellenlänge im Temperaturbereich von 20 bis 70 °C gemessen. Daraus und aus älteren Messungen lassen sich der DK-Sprung und die diskrete Relaxationszeit dieses Gebietes in ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmen, so daß man die Aktivierungsenergie und -entropie für den dazugehörigen Prozeß der Dipolorientierung berechnen kann. Alle diese Größen werden in Abhängigkeit von der Kettenlänge diskutiert. Messungen an zwei Mischungen von Decanol mit Tetrachlorkohlenstoff weichen in ihrem Relaxationsverhalten von dem der reinen Alkohole gleicher Hydroxylgruppen-Konzentration ab, sowohl hinsichtlich der Relaxationszeit als auch des DK-Sprungs vom Hauptdispersionsgebiet.

Die Alkohole haben als Untersuchungsflüssigkeiten für die dielektrische Relaxation schon sehr frühzeitig eine große Rolle gespielt<sup>1</sup>. Es war allerdings nach unseren heutigen Kenntnissen ein reiner Zufall, daß die gemessenen Relaxationszeiten bei Anwendung des hydrodynamischen Modells der DEBYE'schen Theorie<sup>2</sup> der Dipolorientierung, das die polare Molekel als eine in einem viskosen Medium rotierende, starre Kugel ansah, annähernd zu den richtigen Molekülvolumina führten. Messungen über einen größeren Frequenzbereich<sup>3</sup> zeigten später, daß bei höheren Alkoholen die anomale Dispersion und Absorption nicht durch eine einzige Relaxationszeit zu beschreiben ist, und das unterschiedliche Verhalten in verdünnter Lösung und in der reinen Flüssigkeit<sup>4</sup> wies außerdem darauf hin, daß in letzterer die Dipolorientierung wesentlich durch die Assoziation der OH-Gruppen über Wasserstoff-Brücken bestimmt ist und nicht durch die Eigenschaften des einzelnen Moleküls. Vergleiche der entsprechenden Chloride und Alkohole führten zu demselben Ergebnis<sup>5</sup>.

In den vergangenen Jahren wurde auf Grund zahlreicher neuer Messungen der Frequenzverlauf der Dispersion und Absorption näher analysiert.

Dabei ergab sich in ihrem langwelligen Teil ein Gebiet, das mit nur einer Relaxationszeit darzustellen ist – in Zukunft mit Hauptdispersionsgebiet bezeichnet – und dessen „DK-Sprung“ den größten Teil der Differenz zwischen statischer DK und dem Quadrat des Brechungsindex im Sichtbaren ausmacht<sup>6</sup>. Daran schließen sich weitere Dispersionsgebiete an, bei den höheren Homologen im cm-Wellengebiet, die sich untereinander und auch teilweise mit dem Hauptgebiet überlappen<sup>7</sup>. Bei der Deutung gelangt man zu der Annahme, daß die einheitliche Relaxationszeit von letzterem mit der Lösung von H-Brücken innerhalb der Assoziationskomplexe zusammenhängen dürfte.

Wenn man sich nun für die höheren Homologen der normalen aliphatischen Alkohole (mit der OH-Gruppe in 1-Stellung) interessiert, etwa vom Octanol an, so sind die Angaben über das Hauptdispersionsgebiet trotz zahlreicher Messungen sehr spärlich. Vollständig sind sie nur bei etwa 20 °C für Octanol und Decanol<sup>8,9</sup>. Um jedoch die Aktivierungsenergie ermitteln zu können, die bei reaktionskinetischer Betrachtung den Relaxationsvorgang charakterisiert, muß die Relaxationszeit in einem nicht zu kleinen Temperaturbereich bekannt sein. Bei höheren Tem-

<sup>1</sup> S. MIZUSHIMA, Phys. Z. **28**, 418 [1927].

<sup>2</sup> P. DEBYE, Polare Molekeln, S. Hirzel-Verlag, Leipzig 1929, S. 108 ff.

<sup>3</sup> P. GIRARD u. P. ABADIE, Bull. Soc. Chim., France **12**, 207 [1945]; Trans. Faraday Soc. **42 A**, 40 u. 143 [1946]; J. Chim. Phys. **44**, 313 [1947].

<sup>4</sup> E. FISCHER, Phys. Z. **40**, 645 [1939]; Z. Phys. **127**, 49 [1949]; Z. Naturforsch. **4 a**, 707 [1949].

<sup>5</sup> G. KLAGES u. G. KREMLING, Z. Naturforsch. **5 a**, 675 [1950].

<sup>6</sup> R. DALBERT, M. MAGAT u. A. SURDUTS, Bull. Soc. Chim.,

France **16**, D 345 [1949]. — C. BROU, M. MAGAT u. L. REINISCH, Kolloid-Z. **134**, 109 [1953]; s. auch: C. P. SMYTH, Dielectric Behaviour and Structure, McGraw-Hill, New York 1955, S. 105 ff.

<sup>7</sup> C. BROU, Thèse, Paris 1956; C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 160 [1954]; **240**, 1989 [1955].

<sup>8</sup> A. LEBRUN, Thèse, Lille 1954.

<sup>9</sup> C. BROU u. A. SOULARD, Arch. Sci. Genève **11**, 22 [1958]. Fasc. Special.

<sup>10</sup> R. DALBERT, J. Chim. Phys. **50**, 329 [1953].



peraturen aber sind nur Messungen bis herab zu 7,5 m<sup>10, 11</sup> und unterhalb von 14 cm<sup>7, 11–13</sup> Wellenlänge bekannt. Diese Lücke soll in der vorliegenden Arbeit ausgefüllt werden, um damit gerade für das Hauptdispersionsgebiet der Alkohole mit längerer aliphatischer Kette experimentelle Unterlagen zu gewinnen. Sie sind auch für die Auswertung der Mikrowellen-Messungen von größter Wichtigkeit, da ohne genauere Kenntnis der kurzwelligen Ausläufer des Hauptgebietes die Analyse der weiteren Dispersionsgebiete nicht möglich ist.

## 1. Apparatives

Als Meßmethode für die komplexe DK bietet sich im unteren m-Wellengebiet immer noch die altbekannte 2. DRUESCHE Methode an, wenn man mit kleinen Flüssigkeitsmengen auskommen will. Um das LECHER-System durch Sender- und Empfänger-Einkopplung möglichst gering belasten zu können, wird die Anzeigeempfindlichkeit dadurch gesteigert, daß der UHF-Generator mit 2,5 kHz amplitudenmoduliert wird. Dann kann auch die Hf-Spannung am Meßkondensator so klein gehalten werden, daß die Dipolerwärmung der Flüssigkeit vernachlässigbar bleibt. Zur Demodulation dient eine Si-Diode 1 N 23 B; die Modulationsspannung geht über eine Trennstufe, in deren Anodenkreis ein umschaltbarer Spannungsteiler 2 : 1 für die Eingangsspannung der nächsten Verstärkerröhre liegt. So kann die Halbwertsbreite der Resonanzkurve gemessen werden, ohne daß die Charakteristik des weiteren Nf-Verstärkers und des anschließenden Röhrenvoltmeters bekannt zu sein braucht. Der Empfänger bis zum Spannungsverteiler ist durch Vergleich mit einem geeichten Thermokreuz (Valvo TH 1) auf seine quadratische Kennlinie unter den späteren Betriebsverhältnissen geprüft.

Besondere Sorgfalt ist zur Unterdrückung der Gleichtaktwelle auf der LECHER-Leitung verwendet; dazu wird für die UHF-Generatoren die Gegentaktschaltung gewählt und ihre Verstärkerstufe, besonders der Ausgangskreis und die Koppelleitung, muß streng symmetrisch aufgebaut sein. Die aufgenommenen Resonanzkurven waren dann innerhalb der Meßgenauigkeit symmetrisch.

Die Leerdämpfung wurde bei den Messungen mit eingesetztem Flüssigkeitskondensator in derselben Weise berücksichtigt, wie es LEBRUN<sup>8</sup> vorschlägt. Zur Kontrolle wurde die Absorption von reinem Chlorbenzol gemessen; dabei übertraf die Leitungsdämpfung bei 2 m Wellenlänge die Dipoldämpfung um ein Vielfaches, während bei 50 cm beide etwa gleich waren. Es ergaben sich bei 20 °C:  $\lambda = 215,6$  cm  $\epsilon'' = 0,03$ ;  $\lambda = 52,0$  cm  $\epsilon'' = 0,14$ . Aus Messungen bei kürzeren Wellen ist nun bekannt,

daß  $\epsilon''$  für Chlorbenzol einer DEBYE-Kurve mit  $\tau = 1,14 \cdot 10^{-11}$  sec folgt<sup>14</sup>, woraus sich mit einem DK-Sprung von 3,32 für  $\epsilon''$  0,033 bzw. 0,137 errechnet. Nach diesem Ergebnis kann man also sicher sein, daß die Eigendämpfung des Systems richtig eingesetzt worden ist.

Die gewünschten Temperaturen wurden durch Anblasen des Kondensatorköhlchens mit Luft eingestellt, die in einem Windkessel entsprechend erwärmt war. Das thermische Gleichgewicht wird in den zähen Alkoholen mit schlechter Wärmeleitung nur langsam erreicht. Da andererseits die DK sehr empfindlich von der Temperatur abhängt, war deren laufende Messung unmittelbar zwischen den Kondensatorplättchen mit einem Thermoelement notwendig, das nur während der Hf-Messungen entfernt wurde.

Die Substanzen wurden uns von den Henkel-Werken, Düsseldorf, und der BASF, Ludwigshafen, als reinste Präparate zur Verfügung gestellt. Vor den Messungen wurden sie in sehr dünner Schicht einem längeren Trocknungsprozeß über Chlorcalcium unterworfen, der erst abgebrochen wurde, wenn sich die Meßergebnisse nicht mehr änderten. Präparate von Schuchhardt, München, ergaben nach der gleichen Behandlung keine abweichenden Meßwerte.

## 2. Meßergebnisse an reinen Alkoholen

Abb. 1 gibt die Meßergebnisse an primären normalen aliphatischen Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen wieder. Mit der statischen DK  $\epsilon_0$  und früheren<sup>11</sup>, sowie neueren Messungen bei 26,8, 1,5 und 0,48 m Wellenlänge von KREMMLING\* kann man dann die Absorptions- und Dispersionskurven zeichnen. Zum Vergleich stehen bei 20 °C die eingangs erwähnten

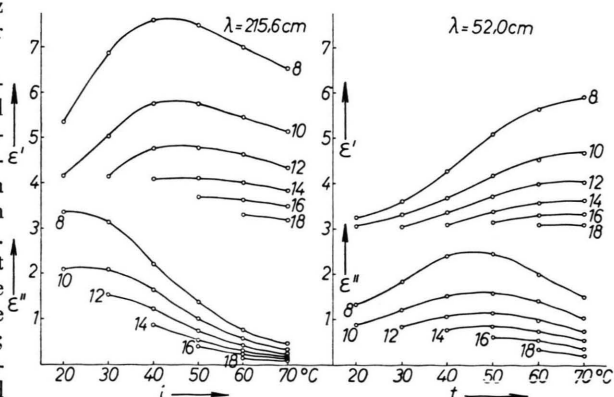


Abb. 1. Meßwerte der komplexen DK  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  von reinen Alkoholen. Die Ziffern geben die Anzahl der C-Atome im Molekül an.

<sup>11</sup> G. KREMMLING, Z. Naturforsch. **8a**, 708 [1953].

<sup>12</sup> M. BRUMA, Thèse, Paris 1953.

<sup>13</sup> G. B. RATHMANN, C. J. CURTIS, P. L. McGEER u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2035 [1956].

<sup>14</sup> W. M. HESTON, E. J. HENNELLY u. C. P. SMYTH, J. Amer.

Chem. Soc. **70**, 4093 [1948]; H. L. LAQUER u. C. P. SMYTH, ibid. **70**, 4097 [1948]; F. H. BRANIN u. C. P. SMYTH, J. Chem. Phys. **20**, 1121 [1952].

\* Herrn Dr. G. KREMMLING sind wir für die freundliche Mitteilung seiner Meßergebnisse sehr zu Dank verpflichtet.

Messungen von LEBRUN<sup>8</sup>, BROT und SOULARD<sup>9</sup> sowie GIRARD und ABADIE<sup>3</sup> im Hauptdispersionsgebiet von Octanol und Decanol zur Verfügung, die in der Literatur zu findenden Mikrowellenmeßwerte ergänzen den Kurvenverlauf nach kürzeren Wellen. Als Beispiel ist in Abb. 2 Octanol bei 20 °C darge-

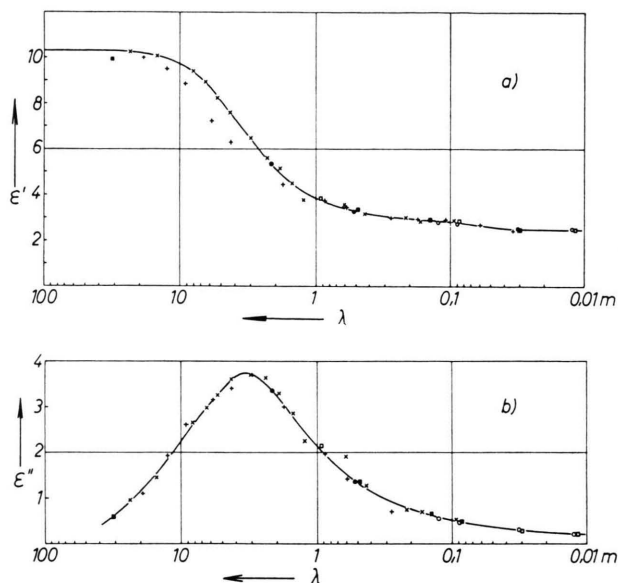


Abb. 2. Octanol bei 20 °C. a) Dispersion, b) Absorption.  
 + GIRARD u. ABADIE      □ BROT  
 × LEBRUN                      ■ KREMMLING  
 ○ SMYTH u. Mitarb.        ● eigene Ergebnisse

stellt, wo die meisten bisherigen Meßwerte existieren, in die sich unsere gut einordnen, abgesehen von  $\epsilon'$  nach GIRARD und ABADIE. Damit dürfte auch bei höherer Temperatur und anderen Substanzen, wofür Vergleichswerte fehlen, die mit unserer Apparatur gemessene komplexe DK hinreichend gesichert sein.

### 3. Diskussion

Die Absorptionskurven sind alle unsymmetrisch mit einer ausgeprägten kurzwelligen Verlängerung, so daß auch bei den Alkoholen größerer Kettenlänge die Relaxation nicht mit *einer* Relaxationszeit beschrieben werden kann. Es liegt nahe, entsprechend dem Vorgehen in anderen Arbeiten<sup>6</sup>, allgemein ein Hauptabsorptionsgebiet abzuspalten und zu versuchen, es durch DEBYE-Kurven darzustellen. Bei dieser formalen Analyse darf man aber die Frage nicht außer acht lassen, ob diesem Gebiet eine selbständige, mit der Struktur der Flüssigkeit zusammen-

hängende, physikalische Bedeutung zukommt, denn nur dann erscheint sie sinnvoll. Aus dem vorweggenommenen Ergebnis, daß der größere Teil der Orientierungspolarisation auch hier zu diesem Gebiet gehört und daß die Hauptabsorption der anderen Dispersionsgebiete bei deutlich kleineren Wellenlängen liegt, wenn auch bei höherer Temperatur eine Annäherung zu beobachten ist, meinen wir dieses Verfahren rechtfertigen zu dürfen.

Wir haben demnach das Hauptdispersionsgebiet in bekannter Weise angesetzt:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau.$$

Da wir den statischen Wert  $\epsilon_0$  kennen, enthalten diese Beziehungen nur die beiden Unbekannten  $\epsilon_{\infty}$  und  $\tau$ . Eine gewisse Schwierigkeit bereitet das bei cm-Wellen liegende kurzwellige Dispersionsgebiet, das, wie schon eben erwähnt, bei höheren Temperaturen keinen sehr großen Frequenzabstand mehr besitzt. Bei 52 cm-Wellenlänge ist seine Dispersion zwar noch zu vernachlässigen, da sein DK-Sprung ziemlich klein ist, die Absorption macht sich aber schon bemerkbar. — An sich reicht die komplexe DK bei 2 m Wellenlänge aus, um  $\epsilon_{\infty}$  und  $\tau$  zu berechnen; dazu kommen noch die Meßwerte von KREMMLING<sup>11</sup> und unsere Ergebnisse von 52 cm, bei denen  $\epsilon'$  direkt,  $\epsilon''$  nach Anbringung einer Korrektur wegen des langwelligen Ausläufers der cm-Absorption verwendet werden können. Für letztere ist die Abschätzung einer mittleren Relaxationszeit aus den Mikrowellen-Messungen ausreichend, da ihr Anteil an der Gesamtexposition nicht sehr groß ist. Im Bereich von 14 cm Wellenlänge macht sich der kurzwellige Ausläufer des Hauptgebietes ebenfalls noch stark bemerkbar, so daß auch diese Messungen zu berücksichtigen sind. Wir haben nun jedesmal die charakteristischen Konstanten  $\epsilon_{\infty}$  und  $\tau$  so bestimmt, daß die ihnen entsprechenden DEBYE-Kurven für Dispersion und Absorption die geringste mittlere Abweichung von allen Meßpunkten haben, die ein breites Frequenzband füllen. Innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ist in allen Fällen sichergestellt, daß die Frequenzabhängigkeit von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  bis herab zu den dm-Wellen so richtig dargestellt wird. Ein unmittelbares Bedürfnis, zur Auswertung den COLE-Kreis<sup>15</sup> heranzuziehen, besteht nicht, da mit ihm keineswegs exaktere Resultate zu erzielen sind. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tab. 1 aufge-

<sup>15</sup> K. S. COLE u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 [1941].

führt, deren Angaben sich auf den flüssigen Zustand beschränken.

| Substanz     | $\varepsilon_\infty$ | $\tau \cdot 10^{10} \text{ sec}$ |      |     |     |      | $U_\tau$<br>kcal<br>Mol | $S_\tau$ |
|--------------|----------------------|----------------------------------|------|-----|-----|------|-------------------------|----------|
|              |                      | 20                               | 30   | 40  | 50  | 60°C |                         |          |
| Octanol      | 3,10                 | 16,7                             | 9,6  | 5,5 | 3,3 | 2,1  | 10,0 <sub>5</sub>       | 15,9     |
| Decanol      | 3,00                 | 21,0                             | 11,4 | 6,4 | 3,8 | 2,3  | 10,7                    | 17,7     |
| Dodecanol    | 2,95                 | —                                | 13,3 | 7,2 | 4,2 | 2,5  | 11,0                    | 18,3     |
| Tetradecanol | 2,90                 | —                                | —    | 7,7 | 4,5 | 2,7  | 11,2                    | 18,8     |
| Hexadecanol  | 2,85                 | —                                | —    | —   | 4,8 | 2,8  | 11,4 <sub>5</sub>       | 19,4     |

Tab. 1. Hauptdispersionsgebiet der normalen primären Alkohole. Kurzwelliger Grenzwert der DK  $\varepsilon_\infty$ , Relaxationszeit  $\tau$ , Aktivierungsenergie  $U_\tau$ , Aktivierungsentropie  $S_\tau$  in cal/Grad Mol.

Es ist interessant, daß  $\varepsilon_\infty$  sich als frequenzunabhängig erweist. Für jede Substanz wurde nach eingehender Prüfung bestätigt gefunden, daß bei einer Variation von  $\varepsilon_\infty$  mit der Temperatur die Meßwerte sich schlechter annähern lassen. Der DK-Abfall unterhalb unseres Dispersionsgebiets bis in das sichtbare Spektralgebiet, abgeschätzt durch die Größe  $S_{II} = \varepsilon_\infty - n_D^2$ , ist daher nahezu unabhängig von der Temperatur, denn der Einfluß der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit auf  $n_D$  ist unbeträchtlich. Im Gegensatz dazu sinkt der Sprung  $S_I = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  des Hauptdispersionsgebiets mit steigender Temperatur erheblich ab, was durch das Verhalten der statischen DK bedingt ist. Eine Übersicht darüber vermittelt Abb. 3, in der das Verhältnis der Sprünge  $S_I$  und

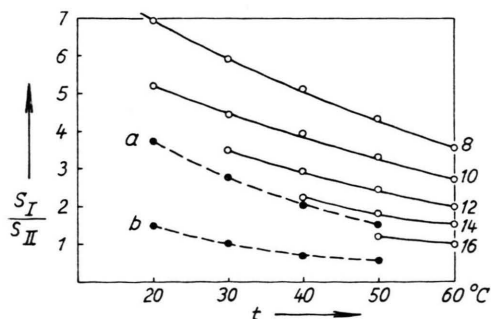


Abb. 3. DK-Sprung des Hauptdispersionsgebiets  $S_I = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  im Verhältnis zu  $S_{II} = \varepsilon_\infty - n_D^2$ . Ausgezogen: Reine Alkohole, die Ziffern bezeichnen die Anzahl der C-Atome pro Molekül. Gestrichelt: Mischungen von Decanol mit Tetrachlorkohlenstoff (a) 74,8 Mol-%, (b) 49,8 Mol-% Decanol.

$S_{II}$  dargestellt ist. Erhöhung der Temperatur und der Kettenlänge wirken also in gleicher Richtung, indem das Hauptdispersionsgebiet dadurch an Be-

deutung verliert. Für diese Feststellung ist es unwesentlich, wie die Relaxationszeitverteilung des kurzwelligen Dispersionsgebiets beschaffen ist und welchen Anteil die Atompolarisation zu  $S_{II}$  noch liefert.

An den Relaxationszeiten  $\tau$  der Tab. 1 erkennt man den zu erwartenden Gang, daß sie mit steigender Temperatur abnehmen und mit der Kettenlänge wachsen. Bei höherer Temperatur ist außerdem die Abhängigkeit von der Molekülgröße weniger ausgeprägt. Entsprechend dem in der neueren Literatur üblichen Verfahren<sup>16</sup> haben wir nun aus der Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  eine Aktivierungsenergie  $U_\tau$  für den Relaxationsmechanismus berechnet, der zum Hauptdispersionsgebiet gehört.  $\log \tau$  ergibt, gegen  $1/T$  aufgetragen, in unserem Temperaturbereich von 20–60 °C für jeden Alkohol Geraden. Erweitert man ihn allerdings nach tieferen Temperaturen, so treten Abweichungen auf, wie in Abb. 4

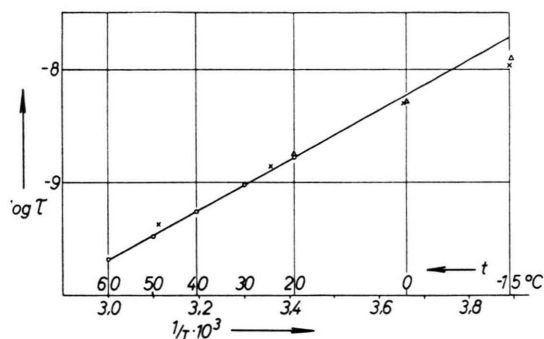


Abb. 4. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $U_\tau$  von Octanol. x DALBERT, Δ LEBRUN, o eigene Ergebnisse.

am Octanol zu erkennen ist, wofür zahlreiche Vergleichswerte herangezogen werden können. Die Relaxationszeit bei 49 °C ist von Mme. DALBERT<sup>10</sup> aus Messungen weit oberhalb des Absorptionsmaximums gewonnen, so daß die jetzigen in seiner unmittelbaren Nähe gemessenen Werte eine genauere Bestimmung von  $\tau$  zulassen, nach denen der ältere Wert zu hoch erscheint. Bei 0 und –15 °C liegen alle Meßpunkte unterhalb der Geraden, die man durch unsere fünf Meßpunkte legen kann, während im Bereich von 20 °C Übereinstimmung festzustellen ist. Danach dürfte die diskutierte Kurve kurz oberhalb des Schmelzpunktes flacher verlaufen als bei höheren Temperaturen. Wenn wir daher, wie

<sup>16</sup> S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941; W. KAUFMANN, Rev. Mod. Phys. 14, 12 [1942].



geschehen, die Steigung unserem Meßbereich entnehmen, erhalten wir eine größere Aktivierungsenergie als LEBRUN<sup>8</sup> sowie BROT, MAGAT und REINISCH<sup>6</sup>. — In Abb. 5 sind unsere Ergebnisse zusammen mit Angaben anderer Autoren — auch für

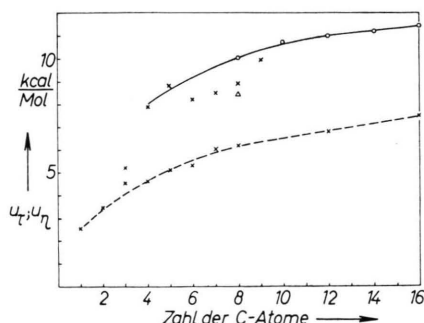


Abb. 5. Aktivierungsenergie. Ausgezogen:  $U_\tau$  (Dipolorientierung). Gestrichelt:  $U_\eta$  (Viskosität). x BROT, MAGAT, REINISCH,  $\triangle$  LEBRUN, o eigene Ergebnisse.

niedrigere Homologe — dargestellt. Die Zahlenwerte sind in Tab. 1 zu finden, und gleichzeitig ist dort der Vollständigkeit halber die Aktivierungsentropie  $S_\tau$  mit angegeben, die sich aus der Beziehung<sup>16</sup>:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\{(U_\tau - TS_\tau)/RT\}$$

errechnet.  $S_\tau$  sinkt mit steigender Temperatur in unserem Bereich um 1–2%, so daß in die Tabelle ein Mittelwert aufgenommen ist, der etwas stärker mit der Kettenlänge wächst als die Aktivierungsenergie  $U_\tau$ . Da beide gegenläufig in die Relaxationszeit eingehen, entsteht so formal der relativ geringe Einfluß der Kettenlänge auf  $\tau$ , obwohl  $U_\tau$  und  $S_\tau$  im Exponenten einer e-Funktion stehen.

Die Aktivierungsenergie für die Relaxation der Dipolorientierung wird häufig mit der für die innere

Reibung verglichen<sup>17</sup>, wobei man für starre Moleküle ohne gegenseitige Assoziation ungefähre Gleichheit findet. In Abb. 5 ist nun für die untersuchten Alkohole die Aktivierungsenergie  $U_\eta$ , die sich aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ergibt, mit eingetragen. Ein quantitativer Vergleich ist hier insofern schwieriger, als bei der Relaxation nur ein Dispersionsgebiet berücksichtigt ist, zu dem jeweils nur ein besonderer Teil der Moleküle beiträgt, während an der Viskosität alle beteiligt sind. Es ist aber auffällig, daß  $U_\tau$  gleichmäßig um 4 kcal/Mol höher als  $U_\eta$  liegt und daß diese Energie der einer Wasserstoff-Brücke bei Alkoholen nahe kommt.

Die Resultate der Messungen und ihrer Auswertung können als Bestätigung der bisher vertretenen Auffassung<sup>6</sup> gewertet werden, daß das untersuchte Hauptdispersionsgebiet sich auf Molekeln bezieht, die sich in Assoziationskomplexen befinden, und daß mit ihrem Orientierungsmechanismus die Auflösung einer H-Brücke verbunden ist. Demgegenüber dürfte die Umorientierung ganzer Komplexe für die Polarisation nicht wirksam sein, da dann eine breitere Verteilung von Relaxationszeiten und keine einheitliche mit einem derartig großen DK-Sprung zu erwarten wäre. Dieser Sprung verhält sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Kettenlänge (Abb. 3) durchaus so, wie man es von Assoziationskomplexen in der Flüssigkeit kennt.

#### 4. Untersuchungen an Mischungen mit einer unpolaren Flüssigkeit

Im Anschluß an die reinen Alkohole haben wir zwei konzentrierte Lösungen von Decanol in Tetrachlorkohlenstoff gemessen und die Kurven in der-

<sup>17</sup> E. J. HENNELLY, W. M. HESTON u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4102 [1948].

| Molenbruch<br>Decanol | $t^\circ\text{C}$ | $\lambda = 215,6 \text{ cm}$ |              | $\lambda = 52,0 \text{ cm}$ |              | $\epsilon_0$ | $\epsilon_\infty$ | $\tau$<br>$10^{10} \text{ sec}$ | $U_\tau$<br>kcal<br>Mol | $S_\tau$<br>cal<br>GradMol |
|-----------------------|-------------------|------------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|--------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|
|                       |                   | $\epsilon'$                  | $\epsilon''$ | $\epsilon'$                 | $\epsilon''$ |              |                   |                                 |                         |                            |
| 0,748                 | 20                | 3,95                         | 1,48         | 2,98                        | 0,76         | 6,34         | 2,95              | 17,5                            | 10,4                    | 17,0                       |
|                       | 30                | 4,63                         | 1,33         | 3,21                        | 0,96         | 5,78         | 3,05              | 9,8                             |                         |                            |
|                       | 40                | 4,86                         | 0,90         | 3,54                        | 1,15         | 5,28         | 3,10              | 5,6                             |                         |                            |
|                       | 50                | 4,78                         | 0,46         | 3,92                        | 1,20         | 4,86         | 3,15              | 3,2                             |                         |                            |
|                       | 60                | 4,54                         | 0,27         | 4,07                        | 0,87         |              |                   |                                 |                         |                            |
| 0,498                 | 20                | 3,52                         | 0,65         | 2,91                        | 0,48         | 4,18         | 2,90              | 11,7                            | 9,2 <sub>5</sub>        | 13,9                       |
|                       | 30                | 3,71                         | 0,46         | 3,07                        | 0,55         | 4,00         | 3,00              | 7,4                             |                         |                            |
|                       | 40                | 3,72                         | 0,26         | 3,30                        | 0,57         | 3,82         | 3,05              | 4,2                             |                         |                            |
|                       | 50                | 3,64                         | 0,14         | 3,38                        | 0,46         | 3,68         | 3,10              | 2,9                             |                         |                            |
|                       | 60                | 3,54                         | 0,08         | 3,42                        | 0,28         |              |                   |                                 |                         |                            |

Tab. 2. Mischungen von Decanol mit Tetrachlorkohlenstoff.

selben Weise analysiert; allerdings fehlen hier die Meßwerte bei längeren und noch kürzeren Wellen, so daß die Relaxationszeiten etwas unsicherer sind als bei den reinen Alkoholen. Bei Temperaturen oberhalb 50 °C liegt das Hauptdispersionsgebiet bei so kurzen Wellen, daß nach unseren jetzigen Messungen sichere Werte für  $\epsilon_\infty$  und  $\tau$  nicht angegeben werden können.

Tab. 2 enthält die Meßwerte und die daraus berechneten Größen.  $\epsilon_\infty$  steigt hier eindeutig mit der Temperatur, woraus direkt zu ersehen ist, daß in einer CCl<sub>4</sub>-Mischung die Verhältnisse anders sind als in einem reinen Alkohol mit der gleichen Hydroxylgruppen-Konzentration. Letztere entspricht bei Dodecanol ungefähr der konzentrierteren Lösung, beim Hexadecanol der anderen. In Abb. 4 ist, um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen, das Verhältnis der Sprünge der einzelnen Dispersionsgebiete auch für diese Mischungen mit aufgenommen. Man erkennt daraus, daß das Hauptdispersionsgebiet in den Lösungen anteilmäßig viel schwächer ist als in reinen Alkoholen gleicher Dipolkonzentration, die Mischung mit dem höheren Molenbruch Decanol rangiert in dieser Hinsicht noch unter Tetradecanol. Auch die Temperaturabhängigkeit seines DK-Sprunges  $S_1$  ist verschieden, indem es bei hoher Temperatur in den Mischungen rascher an Bedeutung verliert. Aus diesem dielektrischen Verhalten können wir auf entsprechende unterschiedliche Assoziation

schließen, was aus der Polarisation allein nicht zu entnehmen ist. Berechnet man nämlich nach der ONSAGER-Gleichung<sup>18</sup> ein effektives Dipolmoment für jeden molekularen Dipol, so sinkt dieser Wert z. B. bei 50 °C von 2,63 D für Octanol bis 2,02 D für Hexadecanol. In seiner Vergrößerung gegenüber dem Moment aus verdünnter Lösung von im Mittel 1,70 D zeigt sich die polare Assoziation. Für die beiden Mischungen finden wir in derselben Weise 2,24 D und 1,99 D, so daß sie sich damit in die Reihe der reinen Alkohole nach ihrer Dipolkonzentration ungefähr richtig einordnen, was an Octanol-Hexan-Lösungen schon früher<sup>5</sup> konstatiert wurde.

Die Relaxationszeit sinkt mit wachsender Verdünnung, was qualitativ mit einer Verminderung der Viskosität parallel geht. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  ergibt sich, daß auch die Aktivierungsenergie abnimmt; gleichzeitig sinkt die Aktivierungsentropie.

Die Untersuchungen wurden durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken möchten. Außerdem sind wir den Henkel-Werken, Düsseldorf, und der BASF, Ludwigshafen, für die freundliche Überlassung der Alkohole sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>18</sup> L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].