

Leitungs- typ	spez. Widerstand Ohm cm	Dicke der Probe ( $\mu$ )	errechnete dop- pelte Sperrschicht- dicke bei der Sprungspannung ( $\mu$ )
n	270	70 – 90	90
n	1200	250 – 300	270
n	6760	180 – 220	200
n	300	40 – 80	55
p	3000	200 – 240	200

Tab. 1.

da die wirksamen Flächen verschieden groß sind. Nach dem Abquetschen ist die Fläche jedoch nur durch den

Probenquerschnitt gegeben, der aber in jeder Höhe gleich groß ist. Also müssen nach dem Sprung alle Kapazitäten gleich groß sein, unabhängig von der Eintauchtiefe der Probe. Die Messungen bestätigen diese Überlegung, wie Abb. 2 zeigt.

Das Ergebnis der Messungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

I. Das Auftreten des Kapazitätssprunges beweist die Existenz einer regulären Sperrschicht im sogenannten „Sperrbereich“.

II. Aus dem Spannungswert, bei dem der Kapazitätssprung erfolgt, kann geschlossen werden, daß praktisch die gesamte angelegte Spannung über der Sperrschicht abfällt (s. Tab. 1).

Für die Durchführung der Messungen möchte ich Frl. G. BRAUER herzlich danken.

## Azeotropism and Dielectric Behaviour

By C. V. SURYANARAYANA and K. M. SOMASUNDARAM

Physico-chemical laboratory, Annamalai University,  
Annamalainagar, South India

(Z. Naturforschg. **15 a**, 551–552 [1960]; eingeg. am 29. Dezember 1958)

Azeotropism has been an interesting and yet a difficult phenomenon to explain physico-chemically. Several workers tackled the problem of azeotropism. Recent studies by VENKATESWARLU and SRIRAMAN<sup>1</sup> of the dielectric constant of seventeen azeotropic binary liquid mixtures show that in almost all cases an additive law is obeyed even at the azeotropic concentration. They conclude that magnetic data are not affected by the azeotropic nature of the mixtures.

One may have to agree with COULSON<sup>2</sup> that thermodynamic treatment is of little practical use in connection with the theory of azeotropism. It is reasonable to presume that at the azeotropic concentration the internal pressure of the solution may show a characteristic behaviour. Since COOMBER<sup>3</sup> and McC. LEWIS<sup>4</sup> indicated a relationship between internal pressure and dielectric constant we were led to look for a possible relationship between dielectric constant and azeotropism.

For measuring the dielectric constant, a „Dekameter type DKO3“ of the Wissenschaftlich-Technische Werkstätten was used at a fixed frequency of 1.8 Mc/S, with the temperature of the cell controlled at 35 °C with HÖPPLER's ultra-thermostat. The accuracy of the instrument ranges between  $\pm 0.3$  to 0.5%. The systems investigated were 1-propanol-water, 2-propanol-water, 1-propanol-nitromethane, 2-propanol-nitromethane, 1-butanol-1-butylacetate, methanol-benzene, methanol-toluene, methanol-carbontetrachloride, 1-propanol-carbontetrachloride, 1-propanol-benzene, 1-propanol-toluene, 2-propanol-benzene, 2-propanol-toluene, 2-propanol-cyclohexane, and 2-Propanol-carbontetrachloride.

A plot of dielectric constant versus composition for each system results in a continuous curve falling off rapidly and non-linearly without any characteristic indication of azeotropism. Azeotropism seems to be not related to any special adjustment of intermolecular forces between any two molecules, but is definitely a

<sup>1</sup> K. VENKATESWARLU and S. SRIRAMAN, Bull. Chem. Soc., Japan **31**, 211 [1958].

<sup>2</sup> E. A. COULSON and E. F. G. HERINGTON, Nature, Lond. **158**, 198 [1946]; J. Chem. Soc. **1947**, 597.

<sup>3</sup> D. I. COOMBER, Trans. Faraday Soc. **35**, 304 [1939].

<sup>4</sup> W. C. McC. LEWIS, Phil. Mag. **28**, 104 [1914].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

phenomenon dependent on some intrinsic property of the participating molecules themselves giving rise to a special arrangement at the azeotropic concentration.

WOOD<sup>5</sup>, while discussing the entropy of mixing of binary liquid mixtures considered the relative volumes of molecules, the spatial distribution of a molecule about a given reference molecule and the lack of randomness of orientational distribution of the molecules about a reference molecule as three contributing factors of which the greatest effect is from the orientational distribution. More precisely GURNEY<sup>6,7</sup> discusses the two possibilities of interstitial and substitutional solutions. A greater force of attraction between the solvent molecules than between those of the solute and the solvent favours interstitial solutions. For the formation of a substitutional solution the force of attraction between adjacent solute and solvent particles should be strong enough to prevent

the solvent particles from coming together and at the minimum a solute particle should have a force of attraction with a solvent particle equal to the force of attraction between two adjacent solvent particles. In this context, perhaps azeotropism is related to the formation of a stable substitutional solution. We may go a step further to surmise that at the azeotropic composition the force of attraction between molecules 1 and 2 may be the same as between 1 and 1 and 2 and 2.

Further details will be published soon.

<sup>5</sup> SCOTT E. WOOD, J. Chem. Phys. **15**, 358 [1947].

<sup>6</sup> R. W. GURNEY, Introduction to Statistical Mechanics, Chapter 7, McGraw-Hill, New York 1949.

<sup>7</sup> R. W. GURNEY, Ionic Processes in Solution, Chapter 3, McGraw-Hill, New York 1953.

## Zur inneren Beweglichkeit des Cyclohexanrings

VON H. KRAMER

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **15 a**, 552—553 [1960]; eingegangen am 9. April 1960)

Cyclohexan liegt praktisch nur in der starren Sesselform vor<sup>1</sup> und besitzt dann pro C-Atom eine CH-Bindung in Richtung der dreizähligen Rotationsachse und die andere 109,5° dazu geneigt. Diese axialen (a-) und äquatorialen (e-) Bindungen lassen für ein Monoderivat des Cyclohexans zwei isomere Konfigurationen zu. Geht der Cyclohexanring zu seiner spiegelbildlichen Form über, was durch Torsionsbewegungen um sämtliche CC-Bindungen mit einer relativ geringen Aktivierungsenergie möglich ist, wandelt sich ein a- in ein e-Molekül und umgekehrt um. Dabei ändert sich aber auch die Richtung des Dipolmoments  $\mu$ . Aus beiden Formen berechnet man, daß bei einem Monoderivat 1/3 von  $\mu^2$  bei der Inversion die Richtung umkehrt. Ist in der Flüssigkeit oder verdünnten Lösung die mittlere Verweilzeit in einer Konfiguration kleiner als die Orientierungszeit des Dipols bei Rotation des ganzen Moleküls, so muß sich die zusätzliche Möglichkeit der Dipoleinstellung im dielektrischen Relaxationsverhalten bemerkbar machen und sich wie bei anderen innermolekularen Beweglichkeiten<sup>2</sup> durch eine verflachte Absorptionskurve und eine kürzere effektive Relaxationszeit  $\tau_{\text{eff}}$  anzeigen. DIERINGER<sup>3</sup> führte bereits an verschiedenen monosubstituierten Cyclohexanderivaten am langwelligen Ende des Dispersionsgebiets Absorptionsmessungen aus und stellte gegenüber den mit dem Molekülvolumen abgeschätzten Relaxationszeiten um ca. 20% kleinere  $\tau_{\text{eff}}$  fest. Erstmals konnten jetzt im Mikrowellengebiet, d. h. auf der kurzwelligen Flanke der Absorptionskurve, Messungen

unternommen werden, die dies bestätigen und eventuell ein Maß für die Verflachung liefern sollten.

Es wurden Absorptionsmessungen bei 3,20 Meter, um  $\tau_{\text{eff}}$  zu ermitteln<sup>4</sup>, bei 1,565 cm (s. Anm.<sup>5</sup>) und bei 7,10 mm (s. Anm.<sup>6</sup>) Wellenlänge in verdünnten ben-

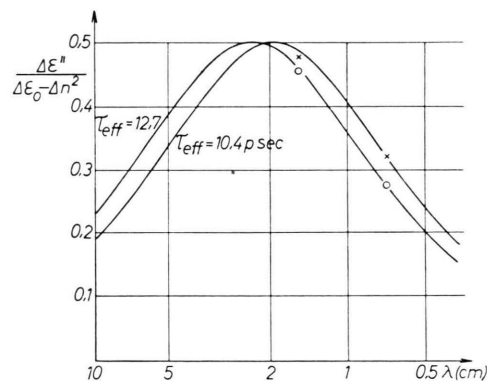


Abb. 1. Die Mikrowellenabsorption verdünnter Lösungen von Bromcyclohexan (○) und Chlorcyclohexan (×) bei 20 °C.

zolischer Lösung (Konzentrationen bis 2 Mol-%) bei 20 °C ausgeführt. Die Ergebnisse an Chlor- und Bromcyclohexan sind in Abb. 1 dargestellt, in der  $\Delta\epsilon''/(\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2) = \Delta\epsilon''/1,427 \mu^2$  über  $\log \lambda$  aufgetragen ist ( $\Delta$  bezieht sich auf die Differenz der Meßgröße von Lösung und Lösungsmittel). Die ausgezogene Kurve ist durch  $\tau_{\text{eff}}$  gegeben, das mit der DEBYESchen Gleichung aus der Meterwellenabsorption ermittelt wird. Es zeigt sich, daß die Mikrowellenwerte einen Absorptionsverlauf bestätigen, der für starre Moleküle zu erwarten ist. Die durch die Meßpunkte angezeigte geringe Verflachung ist so zu deuten, daß in der aufgetragenen relativen Ab-

<sup>1</sup> R. S. RASMUSSEN, J. Chem. Phys. **11**, 249 [1943]. — C. W. BECKETT, K. S. PITZER u. R. SPITZER, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2488 [1947]. — P. HAZEBOEK u. L. J. OOSTERHOFF, Disc. Faraday Soc. **10**, 87 [1951].

<sup>2</sup> H. KRAMER, Z. Naturforschg. **15 a**, 66 [1960].

<sup>3</sup> F. DIERINGER, Z. Phys. **145**, 184 [1956].

<sup>4</sup> R. LANGPAPE, Dissertation, Mainz 1960.

<sup>5</sup> F. HUFNAGEL u. G. KLAGES, Z. angew. Phys. **12**, 202 [1960].

<sup>6</sup> H. KRAMER, Z. Phys. **157**, 134 [1959].