

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 verdünnter ben-

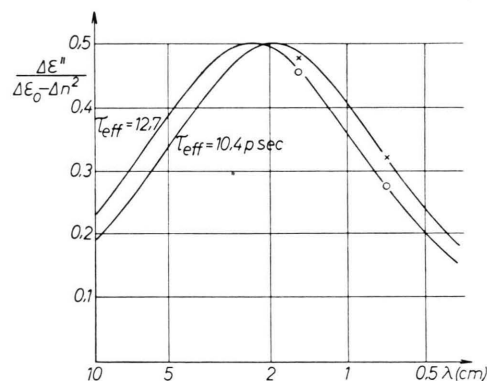


Abb. 1. Die Mikrowellenabsorption verdünnter Lösungen von Bromcyclohexan (o) und Chlorcyclohexan (x) bei 20 °C.

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 ( $\lambda$  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. HAZEBROEK 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].



sorptionsgröße die DK am kurzwelligen Ende des Absorptionsgebiets  $\Delta\epsilon_\infty$  durch  $\Delta n^2$  der Na-D-Linie angenähert wurde. Es soll noch gezeigt werden, daß die einzige Relaxationszeit auch allein der Rotationsrelaxation des Gesamtmoleküls zuzuordnen ist.

	$\mu$ (D)	$\Delta\epsilon''/(\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2)$ bei 7,10 mm	$\Delta\epsilon''/(\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2)$ bei 1,565 cm	$\tau$ in $10^{-12}$ sec
Chlorcyclohexan	2,16	0,321	0,478	10,4
Bromcyclohexan	2,24	0,275	0,455	12,7
Nitrocyclohexan	3,65	0,240	0,406	15,0
1.1-Dichlorcyclohexan	2,48	0,312	0,480	10,9
1.2-trans-Dichlorcyclohexan	2,64	0,251	0,444	14,0
Chlorbenzol	1,57	0,341	0,481	9,6
Brombenzol	1,53	0,291	0,467	11,7
Nitrobenzol	3,99	0,260	0,440	13,5

Tab. 1.

In Tab. 1 sind von weiteren Cyclohexanabkömmlingen und drei starren Vergleichsmolekülen die Mikrowellenmeßwerte und das durch sie bestimmte mittlere  $\tau$

angegeben. Zum Vergleich der  $\text{NO}_2$ -, Cl- und Br-substituierten Derivate des Cyclohexans mit denen des Benzols werden die Verhältnisse dieser  $\tau$  von Cyclohexan- und Benzolmolekül gebildet. Sie betragen für Cl: 1,08<sub>5</sub>, Br: 1,09 und  $\text{NO}_2$ : 1,11. Die mit der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung aus den kritischen Daten gewonnenen Volumina von Cyclohexan und Benzol verhalten sich wie 1,16; der entsprechende Quotient für die Derivate dürfte demnach noch kleiner sein. An beiden Molekülgruppen bestätigt sich also die aus der DEBYESchen Theorie folgende Proportionalität zwischen Relaxationszeit und Volumen. Die  $\tau$ -Differenz der beiden Dichlorderivate ist wohl auf die unterschiedliche Gestalt dieser Moleküle zurückzuführen. Auch hier lassen die Meßwerte nur je eine Relaxationszeit zu.

Offen bleibt die Frage, ob in konzentrierten Lösungen eine Begünstigung des Inversionsvorgangs durch die vergrößerte Dipolwechselwirkung eintritt<sup>3</sup>. Ultraschallabsorptionsmessungen an den reinen Flüssigkeiten scheinen aber auch diese Möglichkeit nicht zu bestätigen, denn KARPOVICH<sup>7</sup> findet für Monoderivate des Cyclohexans ein Relaxationsgebiet um 0,1 MHz, das er mit der Inversion in Verbindung bringt.

<sup>7</sup> J. KARPOVICH, J. Chem. Phys. **22**, 1767 [1954].

## BESPRECHUNGEN

**The Theory of Elementary Particles.** Von J. HAMILTON. Clarendon Press, Oxford 1959. IX, 482 S.; Preis geb. 75/- s. net.

Dies ist ein problematisches Buch. Der Verf. versucht, die quantisierte Feldtheorie unter Berücksichtigung ihrer Anwendungen auf Prozesse zwischen Elementarteilchen darzustellen. Die Darstellung ist aber trotz der Länge des Buches so oberflächlich, daß einem Anfänger zum Studium des Werks nicht geraten werden kann; der Kenner dürfte kaum neue interessante Gesichtspunkte entdecken. Der Rezensent würde meinen, daß es bei einem derartigen Buch darauf ankäme, die Grundbegriffe und Grundgedanken klar herauszuarbeiten; statt dessen wird viel rechnerisches Detail ausgebreitet.

Die Hälfte des Buches nimmt im wesentlichen die Quantisierung freier Felder ein. Dabei überrascht zum Teil die Stoffanordnung: Winkelkorrelationen werden andeutungsweise im Kapitel über klassische Felder behandelt; die schwachen Wechselwirkungen und die dabei auftretende Paritätsverletzung stehen im Kapitel über die unquantisierte DIRAC-Gleichung. Die (allerdings wohl nachträglich eingefügte) Diskussion der Paritätsverletzung ist besonders unbefriedigend; nirgends wird der Begriff der Parität und ihrer Verletzung gründlich behandelt. Der MICHEL-Parameter im Spektrum des  $\mu$ -e-Zerfalls wird genannt (S. 156), aber er wird weder explizit vorgeführt noch wird seine Berechnung gezeigt. Die Argumentation für die Wahl antikommutierender Protonen- und Neutronenoperatoren (S. 194 ff.) ist falsch; der (sogar kursiv gedruckte) Satz "It is there-

fore reasonable to expect that the isotopic space for pions and nucleons is identical" ist mindestens unnötig vage. Die Behauptung, die Vakuumpolarisation des Elektron-Positron-Feldes sei streng berechenbar (S. 184), überrascht.

Fast 100 Seiten werden auf ein Kapitel über S-Matrix und Renormierung verwendet. An Beispielen wird die Graphentechnik vorgeführt, und die Renormierung wird in niedrigen Näherungen erläutert. Wichtige physikalische Bemerkungen fehlen allerdings, wie z. B., daß infolge der WARDSchen Identität nur die Vakuumpolarisation zur Ladungsrenormierung beiträgt und daß diese daher für alle geladenen Teilchen gleich ist. In dem folgenden Kapitel über HEISENBERG-Operatoren und Pion-Nukleon-Streuung wird behauptet, daß die Zustandsvektoren der HEISENBERG-Darstellung konstant in Raum und Zeit seien, als ob die Zustandsvektoren in irgendeiner anderen geläufigen Darstellung ortsabhängig wären. In diesem Kapitel wird insbesondere die CHEW-LOW-Theorie der Meson-Nukleon-Streuung vorgeführt. Außerdem werden Dispersionsrelationen gezeigt, wobei der Rezensent bei den einfacheren funktionentheoretischen Schlüssen eine explizite Durchführung statt eines Verweises auf Lehrbücher begrüßt hätte. Es wird berichtet, daß Dispersionsrelationen eine Entscheidung zwischen der YANGSchen und der FERMISchen Lösung erlauben; was diese Lösungen sind und worin sie sich unterscheiden, wird nicht mitgeteilt. In dem kurzen Kapitel über Auswahlregeln werden eine Reihe von Anwendungsbeispielen gebracht. Daß die Aussage „ $\Delta S = 0$