

Abb. 2. Schnitt durch den Meteoriten Treysa. Die Zahlen entsprechen den Probennummern in Tab. 5.

keine zuverlässigen Angaben bekannt, so daß es auch noch nicht möglich ist, aus dem Fehlen eines Tiefeneffektes beim Meteoriten Clark County irgendwelche Schlüsse über das Spektrum der Höhenstrahlung

im Bereich von 200 MeV zu machen. Es könnte durchaus sein, daß die nur wenige Zentimeter tiefen Zonen, in denen sich die Teilchen mit derartigen Energien totlaufen, beim Durchgang der Meteorite durch die Atmosphäre verloren gehen. Auch in diesem Zusammenhang wären Untersuchungen an noch wesentlich kleineren Meteoriten von großem Wert.

Es ist mir eine angenehme Verpflichtung, Fräulein I. SCHÜLER für ihren großen Einsatz bei den radiochemischen Laborarbeiten, die sie sehr selbständig durchführte, herzlichst zu danken. Besonderen Dank möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung der Meteoritproben aussprechen. Die Proben des Meteoriten Treysa erhielten wir von Professor H. WINKLER (Marburg), alle übrigen Meteoritproben entstammen der Sammlung Professor F. A. PANETH. Die Arbeit wurde unterstützt durch Sachbeihilfen des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft.

The research reported in this paper has been sponsored in part by the Geophysics Research Directorate, Air Force Cambridge Research Center of the Air Research and Development Command, United States Air Force, through its European Office.

## Dielektrische Relaxation von aliphatischen Kettenmolekülen in verdünnter Lösung

Von G. KLAGES und R. LANGPAPE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz  
(Z. Naturforsch. 15 a, 964—974 [1960]; eingegangen am 12. August 1960)

An einer Reihe von aliphatischen Chloriden ist  $\epsilon''$  in verdünnter Lösung von Benzol und *n*-Heptan bei Meter- und Mikrowellen gemessen. Daraus ergeben sich Lage und Form der Absorptionskurve, und es lassen sich Aussagen über die Grundzüge des Relaxationsspektrums gewinnen. Die Resultate werden aus der Molekülstruktur dahingehend interpretiert, daß bei den 1-Chloriden sich eine Beweglichkeit der polaren Endgruppe bemerkbar macht, die aber nicht dem Modell von BUDÓ folgt. Wenn der Dipol mehr zur Kettenmitte hin verschoben ist, wird die Verteilung der Relaxationszeiten schmäler und entspricht gut der von FRÖHLICH angegebenen.

Die Frage, ob Drehbewegungen der einzelnen Glieder eines polaren Kettenmoleküls gegeneinander an der Orientierung seines elektrischen Dipols mitwirken und sich daher im dielektrischen Relaxationsspektrum der flüssigen Phase bemerkbar machen, ist schon mehrfach untersucht und diskutiert. Geeignete Untersuchungssubstanzen für dieses Problem sind die normalen aliphatischen Chloride, an denen die ersten Absorptionsmessungen in verdünnter Lösung bei m-Wellen, d. h. im Gebiete des langwelligen Ausläufers der DEBYE-Absorption, ausgeführt wur-

den<sup>1</sup>. Die aus diesen Messungen mit Hilfe des Dipolmoments abzuleitende effektive Relaxationszeit, die den Schwerpunkt einer etwa vorliegenden Relaxationszeit-Verteilung darstellt, wurde in ihrer Abhängigkeit von der Kettenlänge nach den hydrodynamischen Theorien von DEBYE<sup>2</sup> und PERRIN<sup>3</sup> diskutiert. Als Ergebnis kam FISCHER zu dem Schluß, daß die Molekeln zum einen in der Lösung noch im Mittel gestreckte Gestalt annehmen, also nicht ausgeprägte Knäuelung aufweisen, zum anderen aber sich nicht wie starre Stäbchen verhalten. Offen blieb, ob der

<sup>1</sup> E. FISCHER, Phys. Z. 40, 645 [1939]; Z. Naturforsch. 4 a, 707 [1949]. — J. HENRION, Bull. Soc. Roy. Sci., Liège 8, 37 [1939].

<sup>2</sup> P. DEBYE, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.

<sup>3</sup> F. PERRIN, J. Phys. Radium (7) 5, 497 [1934].



Grund dazu in der Mitwirkung von leicht geknäuelten Formen oder in der Beweglichkeit einzelner Kettenglieder, bzw. der polaren Endgruppe, oder beiden zusammen zu suchen ist. Die erste Bestätigung dieser Überlegungen brachten Messungen am *n*-Oktylbromid in verdünnter Lösung von drei verschiedenen Lösungsmitteln bei Mikrowellen<sup>4</sup>. Sie bewiesen die Existenz eines Relaxationsspektrums, da die Absorptions- und Dispersionskurven gegenüber DEBYE-Kurven verflacht sind. Aus der Darstellung der Meßwerte im COLE-Diagramm<sup>5</sup> wurden Verflachungsparameter  $\alpha$  zwischen 0,16 und 0,39 abgeleitet, die die Autoren wieder allgemein mit dem Vorkommen des Moleküls in verschiedenen Formen und mit der Rotation um einzelne C – C-Bindungen in Verbindung brachten.

– Andererseits war an den Chloriden<sup>6</sup> und Bromiden<sup>7</sup> in reiner Dipolflüssigkeit bereits vorher durch Messungen im Dispersionsgebiet sichergestellt, daß mehrere Relaxationszeiten auftreten. Dieses Ergebnis für die konzentrierte Flüssigkeit ist zwar mit dem aus verdünnten Lösungen im Einklang, kann jedoch wegen der in ihr auftretenden Dipol – Dipol-Wechselwirkung kaum weitere Erkenntnisse über das Relaxationsverhalten gerade des Einzelmoleküls liefern. In der Folgezeit ist dann die innere Beweglichkeit der aliphatischen Kette als Ursache für das Zustandekommen eines Relaxationsspektrums grundsätzlich bestritten worden<sup>8</sup>, weil für die Drehung um eine C – C-Bindung eine Aktivierungsenergie von etwa 4 kcal/Mol erforderlich ist, die höher ist als für die Drehung des Moleküls als Ganzes in der Flüssigkeit.

Wenn man die aufgeworfene Frage nach der Wirksamkeit der Kettenbeweglichkeit auf die Dipolrelaxation nun weiter klären wollte, so bedurfte es daher weiterer Messungen an verdünnten Lösungen in einem möglichst breiten Frequenzbereich, um die Form der Absorptionskurve genauer analysieren und daraus Aussagen über das Relaxationsspektrum machen zu können. Über die Ergebnisse derartiger Untersuchungen an Kettenmolekülen mit der polaren Gruppe an verschiedenen Stellen der Kette soll im folgenden berichtet werden.

## Meßmethoden und Ergebnisse

Die Meßmethoden sind schon früher ausführlich dargestellt worden, und zwar wurde  $\epsilon''$  bei 0,71 cm Wellenlänge durch echte Absorptionsmessungen im Hohlleiter bei variabler Schichtdicke<sup>9</sup> und bei 1,56 sowie 3,06 cm Wellenlänge mit je einem Hohlrohrinterferometer<sup>10</sup> bestimmt. Für die Diskussion ist es von großer Wichtigkeit, daß auch noch ein Meßwert am langwelligen Ausläufer der Absorption bei 3,46 m Wellenlänge vorliegt, der nach der Methode der dilatometrischen Messung der Dipolverlustwärme<sup>11</sup> gewonnen wurde. Bei allen untersuchten Substanzen war  $\epsilon''$  dem Molenbruch  $x$  des gelösten Dipolstoffes proportional, so daß aus mehreren Konzentrationen bis etwa  $x=0,03$  eine Meßgröße  $\epsilon''/x$  folgt. Ebenso ändern sich die statische DK  $\epsilon_s$  und der Brechungsindex bei der Na – D-Linie, die immer nach wohlbekannten Methoden mit bestimmt sind, linear mit der Konzentration der Lösung. Wir haben daher in Tab. 1, die alle Meßergebnisse enthält, als reduzierte Absorptionsgröße

$$\eta'' = \epsilon'' / (\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2) \quad (1)$$

angegeben, wobei  $\Delta$  die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel bezeichnet.  $\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2$  stellt den „DK-Sprung“ dar, den eine bestimmte Lösung beim Durchgang der Frequenz durch das Gebiet anomaler Dispersion erleidet. Es ist eine Approximation, die entsprechend der „optischen“ Methode<sup>12</sup> zur Bestimmung des Dipolmoments aus verdünnter Lösung das Ultrarotglied außer acht läßt und innerhalb der Meßfehler gerechtfertigt ist, wenn das Dipolmoment nicht zu klein und das Molekülvolumen nicht zu groß ist. So würde z. B. ein Ultrarotglied von 10% der Elektronenpolarisation bei Na-Licht hier in den ungünstigsten Fällen den DK-Sprung um weniger als 4% beeinflussen.

In Tab. 1 findet man außer dem spezifischen DK-Sprung  $(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2)/x$  noch das nach der optischen Methode berechnete Dipolmoment.

Um nach den Meßwerten die Lage der Absorptionskurve über der Frequenzachse und ihre Form grob festzulegen, kann man daraus zwei charakteri-

<sup>4</sup> A. D. FRANKLIN, W. M. HESTON JR., E. J. HENNELLY u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3447 [1950].

<sup>5</sup> B. H. COLE u. K. S. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 [1941].

<sup>6</sup> E. FISCHER u. G. KLAGES, Phys. Z. **40**, 721 [1939]. — G. KLAGES, Phys. Z. **43**, 151 [1942].

<sup>7</sup> W. M. HESTON, E. J. HENNELLY u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4093 u. 4102 [1948].

<sup>8</sup> M. MAGAT in „Das Relaxationsverhalten der Materie“, Sonderheft Kolloid-Z. **134**, 140 [1953].

<sup>9</sup> H. KRAMER, Z. Phys. **157**, 134 [1959].

<sup>10</sup> F. HUFNAGEL u. G. KLAGES, Z. angew. Phys. **12**, 202 [1960]. — A. ZENTKE, Diplomarbeit, Mainz 1960.

<sup>11</sup> E. FISCHER u. F. C. FRANK, Phys. Z. **40**, 345 [1939]. Über die Absoluteichung s. F. HUFNAGEL, Z. Naturforsch. **15a**, 723 [1960].

<sup>12</sup> Siehe H. A. STUART, Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin 1952, S. 283.

<i>Lösungsmittel: Benzol</i>								
	$\frac{\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^0}{x}$	$\mu$ D	$\lambda = 0,71 \text{ cm}$	$\eta''$ 1,56 cm	3,06 cm	$\eta'' \cdot 10^3$ 3,46 m	$\tau_L$ psec	$v$ %
1-Chlorbutan	5,38	1,94	0,321	0,404		5,22	9,6	18
1-Chlorpentan	5,40	1,94	0,298	0,372	0,390	6,85	12,6	25
1-Chlorhexan	5,39	1,94	0,272	0,348		8,70	16,0	28
1-Chlorheptan	5,45	1,95	0,238	0,334	0,403	10,5	19,3	26
1-Chlordodekan	5,36	1,94				20,0	36,8	—
1-Chloroktadekan	5,38	1,94				29,0	53,3	—
2-Chlorpropan	6,44	2,12	0,486	0,364		2,56	4,7	3
2-Chlorbutan	6,14	2,07	0,428	0,446		3,48	6,4	7
2-Chlorhexan	6,05	2,06	0,302	0,429	0,428	7,07	13,0	11
3-Chlorhexan	5,92	2,03	0,311	0,465		6,30	11,6	4
2-Chlor-2-Methylpentan	6,65	2,16	0,361	0,439		4,68	8,6	12
3-Chlor-3-Methylpentan	6,75	2,17	0,373	0,461		4,35	8,0	7
3,3-Dichlorpentan	7,22	2,24	0,359	0,489		5,17	9,5	2
1,3-Dichlorpropan	6,27	2,09				2,94	5,4	
1,4-Dichlorbutan	6,20	2,08	0,358	0,445		4,08	7,5	11
1,6-Dichlorhexan	7,87	2,35	0,300	0,423		5,38	9,9	12
<i>t</i> -Butylchlorid	6,58	2,14	0,456	0,389		2,67	4,9	8
2,2-Dichlorpropan	6,70	2,16	0,457	0,406		2,72	5,0	7
1,1,1-Trichloräthan	3,94	1,66	0,462	0,404		2,72	5,0	6
Chloroform	2,00	1,18	0,420	0,472		3,92	7,2	4
Chlorbenzol	3,51	1,57	0,341	0,482		5,22	9,6	3
<i>Lösungsmittel: n-Heptan</i>								
	$\frac{\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^0}{x}$	$\mu$ D	$\lambda = 0,71 \text{ cm}$	$\eta''$ 1,56 cm		$\eta'' \cdot 10^3$ 3,46 m	$\tau_L$ psec	$v$ %
1-Chlorbutan	2,96	2,02	0,358	0,382		3,32	6,1	23
1-Chlorpentan	2,94	2,01	0,344	0,390		4,24	7,8	22
1-Chlorheptan	2,94	2,01	0,299	0,388		6,75	12,4	21
1-Chlordodekan	2,94	2,01				13,5	24,8	—
1-Chloroktadekan	2,97	2,02				20,1	36,9	—
2-Chlorpropan	3,62	2,23				1,90	3,5	—
2-Chlorbutan	3,30	2,13	0,430	0,318		2,61	4,8	12
2-Chlorhexan	3,23	2,11	0,390	0,442		4,46	8,2	11
3-Chlorhexan	3,20	2,10	0,406	0,449		3,92	7,2	9
2-Chlor-2-Methylpentan	3,45	2,18				3,53	6,5	—
3-Chlor-3-Methylpentan	3,52	2,20	0,437	0,432		3,53	6,5	8
3,3-Dichlorpentan	3,91	2,32	0,422	0,440		3,59	6,6	9
1,3-Dichlorpropan	3,30	2,13	0,388	0,250		2,34	4,3	15
1,4-Dichlorbutan	3,15	2,08	0,375	0,321		2,88	5,3	25
1,6-Dichlorhexan	4,43	2,47	0,365	0,416		4,02	7,4	17
1,9-Dichlornonan	4,57	2,51	0,287	0,418		5,44	10,0	12
<i>t</i> -Butylchlorid	3,58	2,22				2,28	4,2	—
2,2-Dichlorpropan	3,71	2,26				2,28	4,2	—
1,1,1-Trichloräthan	2,22	1,75				2,61	4,8	—
Chloroform	1,03	1,19				2,61	4,8	—
Chlorbenzol	1,91	1,62	0,446	0,475		3,32	6,1	0

Tab. 1. Spezifische Absorption  $\epsilon''/(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^0) = \eta''$  in verdünnter Lösung bei 20 °C.  $\mu$  Dipolmoment,  $\tau_L$  Langwellenrelaxationszeit,  $v$  Verflachung der Absorptionskurve nach (3).  $x$  Molenbruch.

stische Konstanten bestimmen. Einmal läßt sich mit

$$\tau_L = \eta''/\omega \quad (2)$$

aus der reduzierten Absorptionsgröße bei m-Wellen eine Langwellenrelaxationszeit  $\tau_L$  berechnen — häufig auch als effektive Relaxationszeit bezeichnet. Damit wird im Prinzip der langwellige Ausläufer der Absorption durch eine DEBYE-Kurve mit der Relaxationszeit  $\tau_L$  angenähert, deren weiterer Verlauf bei Mikrowellen nicht mit dem beobachteten übereinzustimmen braucht. — Als zweites kann das experimentelle Absorptionsmaximum in seiner Höhe meistens gut aus den Mikrowellenmeßpunkten interpoliert werden, indem zur Darstellung des Kurvenverlaufs in seiner Umgebung eine FRÖHLICH-Verteilung<sup>13</sup> der Relaxationszeiten angesetzt wird. Erreicht  $\eta''$  nicht den Höchstwert 0,5 einer DEBYE-Kurve, so ist die Dipolrelaxation nur durch mehrere Relaxationszeiten zu beschreiben, und zur vorläufigen Charakterisierung der Gestalt der gemessenen Absorptionskurve mag ein Parameter  $v$  dienen, der diese prozentuale Verflachung angibt:

$$v = (0,5 - \eta''_{\max})/0,5. \quad (3)$$

$\tau_L$  und  $v$  sind ebenfalls in Tab. 1 zu finden.

### Diskussion des Absorptionsverlaufs

Im Hinblick auf die zugrunde gelegte Problemstellung wollen wir nun die Substanzen danach unterteilen, wo die polare Gruppe innerhalb der Molekülkette liegt. Bei der Diskussion der Meßresultate soll einmal empirisch versucht werden, einen möglichst einfachen analytischen Ausdruck für die Frequenzabhängigkeit der Absorption aufzustellen, aus dem gleichzeitig die Grundzüge der Verteilung der Relaxationszeiten abzulesen sind. Andererseits kann man von verschiedenen Molekülmodellen ausgehen und nach den einschlägigen Molekulartheorien der dielektrischen Relaxation jedesmal ein dazugehöriges Relaxationsspektrum ableiten. Ein Vergleich wird über die Anwendbarkeit der einzelnen Modelle entscheiden.

#### a) Chloride mit einer endständigen polaren Gruppe

Die Langwellenrelaxationszeiten der unverzweigten 1-Chloride bestätigen mit ihrer nahezu linearen Abhängigkeit von der Kettenlänge die bisher bekannt gewordenen Meßresultate<sup>1</sup>. Darüber hinaus

zeigen jetzt die Mikrowellenmessungen, daß  $\epsilon''$  durchweg flacher verläuft, als es einer DEBYE-Kurve mit nur einer Relaxationszeit entspricht. Abb. 1 beweist noch einmal, daß dieses Ergebnis nicht etwa durch die Vernachlässigung des Ultrarot-Gliedes vertauscht ist, denn im  $\epsilon''\omega - \epsilon''/\omega$ -Diagramm<sup>14</sup> können wir dank unserer Kombination von m- und cm-Wellen-Messungen jetzt einen großen Bereich überstreichen, in dem die reinen Meßwerte nicht auf Geraden liegen, wie es die DEBYESchen Gleichungen verlangen. Als Beispiel für letztere ist Chlorbenzol mit eingezeichnet.

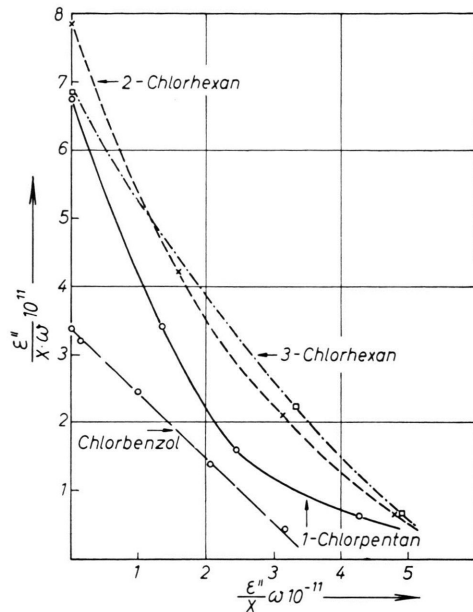


Abb. 1. Zur Verflachung der Absorptionskurven. Verdünnte Lösung in Benzol. 20 °C.

Zur analytischen Darstellung verflachter Absorptionskurven wird häufig das *Relaxationsspektrum* von FRÖHLICH<sup>13</sup> herangezogen, das einem Kontinuum von Aktivierungsenergien mit gleicher Wahrscheinlichkeit innerhalb eines Intervalls (Rechteckverteilung) entspricht. Es ist rechnerisch einfacher zu handhaben als eine physikalisch vielleicht sinnvollere GAUSS-Verteilung, die überdies bei äquivalenter Halbwertsbreite nur zu unerheblichen Unterschieden in der Absorptionskurve führt. Bei den 1-Chloriden ist ein solcher Darstellungsversuch aber nicht erfolgreich: Man kann zwar durch die Meßpunkte im Mikrowellengebiet sehr gut eine derartige FRÖHLICH-Kurve legen — so wurde ja die Verflachung  $v$  be-

<sup>13</sup> H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford 1949, S. 92; J. I. E. E. 91 (Part I), 456 [1944].

<sup>14</sup> D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.* 46, 130 [1950].



Lösungsmittel: Benzol	$G$	$\tau_1$ psec	$\tau_2$	Keton	(a) $\tau_L$ psec	$\tau_b$	(b) $D_M$ $10^{-11}$	$D_G$ $\text{sec}^{-1}$
1-Chlorbutan	0,75	12,0	2,0	Diäthyl-	5,4	6,8	0,42	4,5 <sub>8</sub>
1-Chlorpentan	0,70	16,8	2,8	— —	—	—	0,30	3,2 <sub>7</sub>
1-Chlorhexan	0,70	21,1	3,5	{ Methylamyl- Dipropyl-	8,5 8,4	8,9 8,9	0,24	2,6 <sub>2</sub>
1-Chlorheptan	0,75	24,4	4,3	— —	—	—	0,20	2,1 <sub>3</sub>
1-Chloroktan	—	—	—	Dibutyl-	11,0	11,0	—	—
Lösungsmittel: n-Heptan	$G$	$\tau_1$ psec	$\tau_2$	Keton	(a) $\tau_L$ psec	$\tau_b$	(b) $D_M$ $10^{-11}$	$D_G$ $\text{sec}^{-1}$
1-Chlorbutan	0,63	8,7	1,6	{ Methylpropyl- Diäthyl-	4,0 3,7	4,3 4,3	0,57	5,6 <sub>8</sub>
1-Chlorpentan	0,65	11,0	2,0	— —	—	—	0,45	4,5 <sub>5</sub>
1-Chlorhexan	—	—	—	{ Methylamyl- Äthylbutyl- Dipropyl-	5,7 5,2 5,6	5,6 5,6 5,6	—	—
1-Chlorheptan	0,72	16,0	3,2	— —	—	—	0,31	2,7 <sub>7</sub>
1-Chloroktan	—	—	—	Dibutyl-	6,9	7,0	—	—

Tab. 2. 1-Chloride. Analyse der gemessenen Absorption mit zwei DEBYE-Kurven nach (4). Diskussion als starre Moleküle (a) und als drehbare Gruppe nach Budó (b).  $G$  ist das Gewicht von  $\tau_1$ .  $\tau_L$  ist die gemessene Langwellenrelaxationszeit von volumengleichen Ketonen,  $\tau_b$  ein Erwartungswert dafür, nach der hydrodynamischen Theorie relativ zu Chlorbenzol berechnet.

stimmt —, das führt aber zu Absorptionswerten  $\epsilon''$  im m-Wellengebiet, die um 25 bis 50% über den gemessenen liegen. Man erkennt daraus, daß Mikrowellenmessungen in einem engeren Frequenzbereich allein leicht zu Trugschlüssen über das Relaxationspektrum führen können. Für die 1-Chloride ist also die  $\tau$ -Verteilung nicht durch ein Kontinuum mit im logarithmischen Maßstabe konstantem Gewicht anzunähern. Es folgt dabei rein rechnerisch aus der starken Verflachung  $v$  der Absorptionskurve eine so große Breite des Spektrums, daß sich damit die Absorptionsausläufer höher erheben, als sie es in Wirklichkeit tun.

Eine entgegengesetzte Möglichkeit, den Absorptionsverlauf zunächst einmal grob anzunähern, besteht in der Darstellung durch eine Überlagerung von zwei DEBYE-Kurven, also unter der Annahme von zwei diskreten Relaxationszeiten<sup>15, 16</sup>:

$$\eta'' = G \frac{\omega \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} + [1 - G] \frac{\omega \tau_2}{1 + (\omega \tau_2)^2} \quad (4)$$

Zur Verfeinerung kann man mehrere derartige DEBYE-Terme verwenden oder sie teilweise durch ein schmales Kontinuum ersetzen, wobei man aber bald, wie wir noch sehen werden, mit den dadurch bedingten geringfügigen Änderungen im Absorptionsverlauf die Genauigkeit der zugrunde liegenden Meß-

werte überfordern würde. So lassen sich bei den Substanzen, für die vier Meßpunkte vorliegen, die an sich überbestimmten drei Parameter  $G$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  gut festlegen. Das Ergebnis dieser Analyse bringen die ersten drei Spalten von Tab. 2, wonach rund 30% der Orientierungspolarisation einer kurzen Relaxationszeit  $\tau_2$  folgt und das Verhältnis  $\tau_1 : \tau_2$  zwischen 5 und 6 liegt, ohne daß dafür eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Kettenlänge zu bemerken ist.

Wegen dieses großen Verhältnisses der beiden Relaxationszeiten ist es von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß die 1-Chloride sich als starre Molekeln orientieren und deshalb die beiden Relaxationszeiten durch ihre Abweichung von der Kugelgestalt nach PERRIN<sup>3</sup> bedingt sind. Um diesen Schluß etwas quantitativ zu untermauern, haben wir Molekülformen und -volumen nach den Kalottenmodellen abgeschätzt und die Einzelrelaxationszeiten mit Hilfe der Formfaktoren  $f_i$  von BUDÓ, FISCHER und MIYAMOTO<sup>17</sup> berechnet. Als Bezugsmolekül ähnlichen Volumens dient Chlorbenzol mit  $V = 60 \text{ AE}^3$ ,  $f_a = 1,51$  und  $\tau = 9,6 \text{ psec}$  in Benzollösung. Dabei beschränken wir uns auf die Gleichgewichtsformen der Kette, in denen die Valenzen zweier benachbarter Kettenglieder auf Luke stehen<sup>18</sup>. Für je vier Atome, die innerhalb der Kette aufeinander folgen, d. h. C- und Cl-Atome,

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

<sup>16</sup> F. HUFNAGEL, l. c. <sup>11</sup>.

<sup>17</sup> A. BUDÓ, E. FISCHER u. S. MIYAMOTO, Phys. Z. **40**, 337 [1939].

<sup>18</sup> Siehe S. MIZUSHIMA, Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press Inc., New York 1954.

gibt es drei verschiedene Konfigurationen, je nachdem wie das vierte zur Ebene durch die drei anderen steht. Bei der *trans*-Form T befindet es sich in der Ebene, bei den beiden anderen G und G' ist es um  $120^\circ$  nach links oder rechts herausgedreht. Bei  $n$  Gliedern läßt sich jede Kettengestalt durch  $n-3$  Konfigurationen festlegen; für die Abzählung der Einzelformen sind noch Symmetrieeigenschaften zu beachten, und die unmittelbare Folge von G und G' dürfte aus sterischen Gründen nicht auftreten. So entstehen beispielsweise beim 1-Chlorbutan vier Molekülformen, für die man in Tab. 3 die einzelnen besprochenen Größen findet. a bezeichnet die Richtung der großen, b die der kleinen Molekülachse, und der Momentwinkel gegen die angrenzende C—C-Bindung ist zu  $119^\circ$  angenommen, wobei die Induktionswirkung des Dipols auf die benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe berücksichtigt ist.

	$f_a$	$f_b$	$G_a$	Benzol $\tau_a$ $\tau_b$ psec		<i>n</i> -Heptan $\tau_a$ $\tau_b$ psec	
<i>TT</i>	1,65	1,08	0,81	10,9	7,2	6,9	4,5
<i>TG</i>	1,24	1,02	0,01	8,2	6,8	5,2	4,3
<i>GT</i>	1,42	1,04	0,99	9,4	6,9	6,0	4,4
<i>GG</i>	1,01	1,01	0,01	6,8	6,8	4,3	4,3

Tab. 3. 1-Chlorbutan ( $V=63 \text{ \AA}^3$ ). Relaxationsspektrum und Molekülformfaktoren<sup>17</sup> in den verschiedenen Gleichgewichtsformen. Unterstrichen ist die Konfiguration mit dem Chloratom.

Um den Anschluß an die Beobachtungen herzustellen, müßten wir  $\tau_a$  und  $\tau_b$  mit  $\tau_1$ , resp.  $\tau_2$  in Tab. 2 identifizieren. Ihr Verhältnis ist am größten in der gestreckten Form TT, übersteigt aber nur wenig 1,5; dabei ist  $\tau_a$  zwar in guter Übereinstimmung mit  $\tau_1$ ,  $\tau_b$  aber ist viel zu lang. Eine Beteiligung der geknäuelten Molekülformen, die ja nicht auszuschließen ist, verwischt die Unterschiede noch mehr. Obwohl die Gewichte der Relaxationszeiten aus dem starren Modell und dem Experiment hinreichend übereinstimmen, läßt sich daher die Meßkurve mit den Daten von Tab. 3 nicht darstellen. Die daraus berechnete Kurve geht zwar durch den Meßpunkt bei m-Wellen, verläuft aber bis zu 20% über den Mikrowellenwerten; sie ist im ganzen zu steil. — Bei den anderen 1-Chloriden kommt man zu analogen Resultaten.

Gegen diese quantitativen Überlegungen läßt sich nun einwenden, daß dabei im Sinne der einfachen hydrodynamischen Relaxationstheorie der Faktor der mikroskopischen Viskosität konstant gehalten ist, während er nach experimentellen Erfahrungen<sup>19</sup> für

die kürzere Rotationsachse größer sein sollte. Allerdings ist es gerade  $\tau_a$ , für das die kürzeren Drehachsen maßgebend sind und das gut mit  $\tau_1$  übereinstimmt, während zwischen  $\tau_b$  und  $\tau_2$  die Diskrepanz liegt. Diese würde nur ausgeräumt, wenn der Viskositätsfaktor für die Drehung um die lange Achse wesentlich herabgesetzt wäre. Daß man das nicht annehmen kann, zeigen eigene Beobachtungen\* an unverzweigten Ketonen, in denen der Dipol senkrecht zur Kette steht, so daß bei ihnen nur  $\tau_b$  auftritt. Die Meßwerte  $\tau_L$  sind in Tab. 2 für Ketone gleicher Kettenlänge zum Vergleich mit eingetragen, außerdem sind dort Erwartungswerte für  $\tau_b$  angegeben, die sich — wieder relativ zu Chlorbenzol — für leicht geknäuelte Molekülform mit dem Formfaktor  $f_b=1$  errechnen. Beide stimmen für die größeren Moleküle sehr gut überein, bei den kleinen sind die theoretischen, die wieder mit konstantem Viskositätsfaktor berechnet sind, etwas zu groß. Auf jeden Fall ist die gemessene Relaxationszeit der Ketone mehr als doppelt so groß wie die kürzere Relaxationszeit  $\tau_2$  der 1-Chloride, die sich aus der Analyse der Meßkurve ergibt, so daß letztere nicht der Momentkomponente senkrecht zur Kette bei starrer Drehung des Moleküls zugeordnet werden kann. Also müssen innere Drehungen der Kette an der Dipolorientierung beteiligt sein.

Zunächst wird man an eine Eigenbeweglichkeit der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe denken und diese nach dem Modell von Budó<sup>20</sup> einer „frei drehbaren“, d. h. keinen inneren Behinderungspotentialen unterworfenen polaren Gruppe zu behandeln versuchen. Dieses führt bekanntlich gerade auf die Beziehung (4) mit

$$\tau_1 = 1/2 D_M, \quad \tau_2 = 1/(D_M + D_G) \quad \text{und} \quad G = \cos^2 \alpha, \quad (5)$$

wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen Dipolmoment und Drehachse ist.  $D_G$  ist die rotatorische Beweglichkeit der Gruppe und  $D_M$  die des ganzen Moleküls. Dabei ist ein Kugelmolekül zugrunde gelegt, für ellipsoid-

<sup>19</sup> H. HASE, Z. Naturforsch. **8a**, 695 [1953].

\* Für eine Reihe von Ketonen wurde parallel zu diesen Untersuchungen die Absorption bei Meter- und Mikrowellen gemessen. Bei ihnen steigen, besonders bei kurzer Kette,  $\Delta\epsilon_s$  und  $\epsilon''$  nicht streng linear mit der Konzentration, so daß die durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung bestimmten Werte Ungenauigkeiten bis zu 10% aufweisen können. Außerdem deuten sich Abflachungen in der Kurvenform des Absorptionsverlaufs an, die in etwas unübersichtlicher Weise mit steigender Kettenlänge geringer werden und meist in Heptan größer als in Benzol sind. Eine eingehendere Diskussion dieser vorläufigen Ergebnisse erscheint daher nicht angebracht.

<sup>20</sup> A. BUDÓ, Phys. Z. **39**, 706 [1938].

förmige Molekeln ergeben sich noch mehr Relaxationszeiten<sup>21</sup>, jedoch liegen sie in zwei engen Gruppen um  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , so daß die Absorptionskurve ihren Grundcharakter nicht ändert und damit (5) allgemein eine brauchbare Näherung darstellt. Nimmt man den Dipol in der C–Cl-Bindung an, so beträgt  $\alpha = 110^\circ$ , ein Wert, der sich, wie schon erwähnt, durch Induktionswirkung auf etwa  $119^\circ$  erhöhen dürfte. Daraus folgt  $G = 0,23$ , während experimentell nach Tab. 2 etwa 0,7 beobachtet wird. Die bewegliche Momentkomponente, die sich mit der Relaxationszeit  $\tau_2$  im Felde orientiert, ist also bei allen untersuchten 1-Chloriden und in beiden Lösungsmitteln erheblich kleiner, als es einer frei beweglichen polaren Endgruppe entsprechen würde. ( $G = 0,7$  würde zu  $\alpha = 147^\circ$  gehören.)

Weiter dürfte die Gruppenbeweglichkeit  $D_G$  nach dem BUDÓschen Modell wohl vom Lösungsmittel, nicht aber von der Kettenlänge abhängen, mit der sie nach Tab. 2 beträchtlich absinkt. Dieser Effekt ist schon an Substanzen mit Methoxy-Gruppen gefunden worden<sup>19, 22</sup>. Er kann dahingehend interpretiert werden, daß der schnellere Relaxationsvorgang, der sich aus der Analyse (4) der gemessenen Absorptionskurve ergibt, nicht zu einer einzigen Relaxationszeit  $\tau_2$  gehört, wie in erster Näherung angenommen, sondern mindestens zwei Anteile enthält, von denen einer noch durch die Bewegung größerer Molekülteile mitbestimmt ist. Damit würde eine analytische Darstellung mit drei DEBYE-Termen der nächste Schritt sein.

Andererseits deutet der Umstand, daß der Gewichtsfaktor  $G$  nicht mit dem Momentwinkel aus der Molekülstruktur im Einklang steht, ebenfalls darauf hin, daß die Gruppe sich nicht im Sinne von BUDÓ als frei drehbar verhält.

An sich sind entsprechend den Gleichgewichtseinstellungen des Cl-Atoms auf Luke drei Potentialminima zu erwarten, wenn sich die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe dreht. Die theoretische Behandlung<sup>23</sup> eines solchen Rotators führt bei gleicher Tiefe der Potentialmulden und gleicher Übergangswahrscheinlichkeit zwischen ihnen wieder auf die Beziehung (4). Die Anzahl der Relaxationszeiten nimmt aber zu, falls unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten vorliegen. Gerade das könnte man aber hier auf Grund der Molekülstruktur annehmen. Betrachtet man nämlich an einem Kalottenmodell die Drehung der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -

Gruppe, so fehlt in allen Molekülformen die dreizählige Symmetrie, weil die Liganden des benachbarten C-Atoms, zwei H-Atome und eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe, nicht gleich sind. Außerdem dürfte der Potentialverlauf noch von der momentanen Konfiguration der Kette, wenigstens der benachbarten Glieder, abhängen, und es könnten dabei Formen existieren, in denen die Übergangswahrscheinlichkeiten so klein sind, daß eine Eigenbeweglichkeit der Gruppe gegenüber der Drehung des ganzen Moleküls nicht zur Wirkung kommt.

Mit Hilfe dieses Modells einer Gruppe, deren Drehung verschieden hohen Potentialwällen unterworfen ist, und deren Beweglichkeit zudem noch von der derzeitigen Gestalt der Kette beeinflusst wird, ließe sich das Auftreten von mindestens drei merklich voneinander verschiedenen Relaxationszeiten plausibel machen. Eine Art Festklemmung in einzelnen Konfigurationen würde zudem eine Deutung dafür liefern, daß der Gewichtsfaktor der kürzesten Relaxationszeit viel kleiner ist, als man nach der Molekülstruktur für eine gleichmäßig bewegliche Gruppe erwartet. Abb. 2 zeigt für 1-Chlorpentan den errechneten Absorptionsverlauf durch die Meßpunkte, wenn man dafür zwei oder drei geeignet gewählte DEBYE-Kurven überlagert. Wie schon erwähnt, sind zwei DEBYE-Terme durch die vier Meßwerte überbestimmt, so daß die Darstellung mit dem kleinsten mittleren Fehlerquadrat verwendet ist, während bei drei Termen noch eine der fünf charakteristischen Größen des Relaxationsspektrums unbestimmt bleibt. Als solche haben wir die kürzeste Relaxationszeit  $\tau_3$  gesondert festgesetzt, indem wir sie mit der rotatorischen Gruppenbeweglichkeit  $D_G$  vom Chlorbutan (Tab. 2) nach (5) berechnet haben. Dann läßt sich  $\tau_3$  für alle untersuchten 1-Chloride aus demselben  $D_G$  von 4,6 in Benzol und  $5,7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  in Heptan ableiten, wobei das dazugehörige Gewicht in der  $\tau$ -Verteilung zwischen 0,3 und 0,15 liegt. Verglichen mit der Beweglichkeit für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in aliphatischen Verbindungen nach KRAMER<sup>15</sup> (im Mittel 5,5 in Benzol und  $7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  in Heptan), sind diese Werte allerdings recht hoch.

Nun weichen die beiden Kurven in Abb. 2 nicht mehr als 3% voneinander ab, so daß man mit der jetzigen Meßgenauigkeit von etwa 2% nicht zwischen ihnen unterscheiden kann, auch nicht mittels Messungen bei sehr viel kürzeren Wellen. Es ist also unmög-

<sup>21</sup> G. KLAGES, Z. Phys. **136**, 480 [1953].

<sup>22</sup> G. KLAGES, Z. Naturforsch. **9a**, 364 [1954].

<sup>23</sup> J. D. HOFFMAN u. H. G. PFEIFFER, J. Chem. Phys. **22**, 132 [1954].

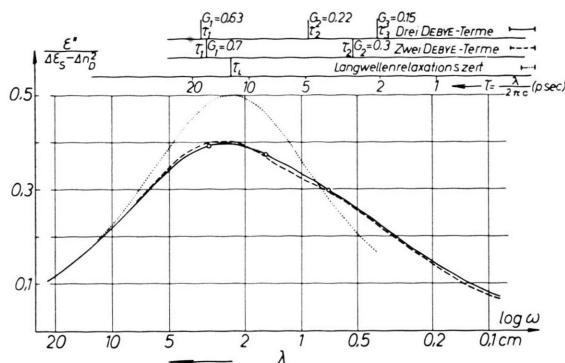


Abb. 2. 1-Chlorpentan in verdünnter Benzollösung bei 20 °C. Spezifische Absorption über logarithmischer Frequenzskala. Die eingezeichneten Kurven sind durch Überlagerung von drei (ausgezogen) und von zwei (gestrichelt) DEBYE-Kurven konstruiert. Punktiert ist die langwellige Grenzkurve mit  $\tau_L$ . — Oben findet man die benutzten Relaxationsspektren dargestellt, wobei der  $\tau$ -Maßstab so gelegt ist, daß die eingezeichneten  $\tau$ -Werte gleichzeitig auf der Frequenzskala markieren, wo das Maximum der dazugehörigen DEBYE-Kurve liegt.

lich, feinere Einzelheiten über das Relaxationsspektrum aus diesen Messungen zu gewinnen. Sichergestellt ist, daß die Absorptionskurve unsymmetrisch und verflacht ist, was man in Abb. 2 noch einmal im Vergleich zu der punktiert gezeichneten DEBYE-Kurve sieht, die zu  $\tau_L$  gehört und eine langwellige Grenzkurve für den wahren Absorptionsverlauf darstellt. Wegen der Unsymmetrie kann das Relaxationsspektrum nicht den Charakter einer FRÖHLICH-Verteilung haben, und der langsamere Abfall nach kurzen Wellen zeigt, daß die längeren Relaxationszeiten im ganzen ein größeres Gewicht im Spektrum haben müssen als die kürzeren. Letztere können ihrer Größe nach nur von einer innermolekularen Dipolbeweglichkeit herrühren. Alle weiteren, oben angedeuteten Überlegungen, um diese Beweglichkeit modellmäßig zu deuten, haben demgegenüber mehr hypothetischen Charakter. Es könnten dabei durchaus auch kompliziertere molekülinterne Drehungen um mehrere C—C-Bindungen gleichzeitig und die Wechselwirkung des Dipols mit den unmittelbar benachbarten Lösungsmittelmolekülen eine Rolle spielen.

#### b) Chloride mit seitenständiger polarer Gruppe

Die beobachteten *Langwellenrelaxationszeiten* sind für die Molekeln mit seitenständigem Dipol durchweg kürzer als bei den 1-Chloriden gleichen Volumens. So könnte man zu dem Schluß verführt werden, daß eine Eigenbeweglichkeit der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe in den 1-Chloriden mit diesen Meßergebnissen nicht

verträglich ist. Man würde dabei aber außer Acht lassen, daß die Molekülgestalt und die Lage des Dipols zu den Molekülachsen auch noch den Wert für die Langwellenrelaxationszeit beeinflussen. Gerade bei der Molekülform sind aber Unterschiede zu den entsprechenden 1-Chloriden sicher vorhanden, denn die Moleküle haben nie eine ganz gestreckte Form, wenn sich das Chloratom nicht am Kettenende befindet, und die durchlaufende Kette ist um ein Glied kürzer, weil Chlor- und Methylgruppe als Endglied volumenmäßig gleichwertig sind.

Wir müssen daher auch die Mikrowellenmessungen heranziehen, die wieder Aussagen über die Struktur der *Verteilung* der Relaxationszeiten versprechen. Einen ersten Überblick darüber vermittelt Abb. 1, in die auch 2- und 3-Chloride aufgenommen sind. Je weiter vom Kettenende entfernt das Chloratom substituiert ist, desto mehr nähern sich die dortigen Diagrammkurven einer geraden Linie, d. h. das Relaxationsspektrum wird schmäler. Beim Versuch, die Absorptionskurve analytisch darzustellen, ist hier die FRÖHLICH-Verteilung<sup>13</sup> erfolgreich. In Tab. 4 findet man die Relaxationszeit  $\tau_s = \sqrt{\tau_1 \tau_2}$ , die gemäß  $\omega \tau_s = 1$  zum Absorptionsmaximum gehört, und den Parameter für die Breite des Relaxationsspektrums  $B = (\tau_2 - \tau_1) / \sqrt{\tau_1 \tau_2}$ , wobei  $\tau_1$  und  $\tau_2$  die beiden Grenzrelaxationszeiten des Kontinuums sind. Wie bei den 1-Chloriden bestimmen sich beide Größen aus den Mikrowellenmessungen, und der Meßwert im Meterwellengebiet ermöglicht eine Kontrolle, ob auch der langwellige Ausläufer der Absorption durch die FRÖHLICH-Verteilung richtig wiedergegeben wird. Das trifft hier innerhalb der Meßgenauigkeit (s. Tab. 4, Spalte 4 und 5) zu, wenn man von den beiden Fällen mit sehr kleiner Absorption bei m-Wellen absieht, in denen ein größerer Meßfehler anzunehmen ist. — Auch eine Analyse mit zwei diskreten Relaxationszeiten läßt sich natürlich formal ausführen, verspricht jedoch keine anders gearteten Charakteristika für das Relaxationsspektrum als die Darstellung mit der kontinuierlichen Verteilung. Von Wichtigkeit ist aber die Feststellung, daß die sich dabei ergebende kürzere Relaxationszeit doppelt so lang ausfällt wie bei den 1-Chloriden. Das läßt sich wohl als ein weiterer Hinweis auf die rotatorische Beweglichkeit der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe werten.

Von der Molekülstruktur her lassen sich kaum mehr als qualitative Beiträge zum Relaxationsverhalten der Chloride mit seitenständigem Chloratom ab-



Lösungsmittel: Benzol	B	$\tau_s$ psec	$\frac{\epsilon''}{x} \cdot 10^2$ bei $\lambda = 3,46 \text{ m}$		Keton	B	$\tau_s$ psec
			FRÖHLICH- Analyse	Meßwert			
2-Chlorpropan	0,8	(3,7)	(1,34)	1,65	Diäthyl- Methylamyl-	2,0 1,2	4,8 8,1
2-Chlorbutan	1,5	5,9	2,17	2,14			
2-Chlorhexan	2,1	11,3	4,34	4,27			
2-Chlor-2-Methyl- pentan	2,1	8,2	3,40	3,11			
3-Chlorhexan	1,1	11,1	3,72	3,72	Dipropyl- Diisopropyl-	1,2 0,8	8,0 9,1
3,3-Dichlorpentan	0,7	9,3	3,65	3,73			
3-Chlor-3-Methyl- pentan	1,6	7,7	3,01	2,94			
Lösungsmittel: n-Heptan	B	$\tau_s$ psec	$\frac{\epsilon''}{x} \cdot 10^2$ bei $\lambda = 3,46 \text{ m}$		Keton	B	$\tau_s$ psec
			FRÖHLICH- Analyse	Meßwert			
2-Chlorbutan	2,2	(4,1)	(0,59)	0,86	Diäthyl- Methylamyl-	2,3 2,7	3,2 4,7
2-Chlorhexan	2,1	7,2	1,44	1,44			
3-Chlorhexan	1,8	6,5	1,29	1,25	Dipropyl- Diisopropyl-	2,6 2,0	4,7 5,9
3,3-Dichlorpentan	1,8	6,0	1,40	1,40			
3-Chlor-3-Methyl- pentan	1,7	5,7	1,18	1,24			

Tab. 4. Chloride mit seitenständigem Dipol. Darstellung durch eine FRÖHLICH-Kurve.

leiten. Man kann eine Statistik der Kettenkonfigurationen in den erwähnten Gleichgewichtslagen aufzustellen versuchen. Danach nähert sich die mittlere Form einer Kugel, wenn sich das Chloratom von der 1- in die 3-Position verschiebt, was anschaulich nach den Bemerkungen am Beginn dieses Abschnitts unmittelbar einleuchtet. Weiter führt sie zu dem interessanten Ergebnis, daß die mittlere Komponente des Dipolmoments in Richtung der längeren Molekülachse immer kleiner wird, so daß der Dipol bei den 3-Chloriden schon praktisch zu ihr senkrecht steht. Daß die 2-Chloride noch eine nennenswerte Momentkomponente in der langen Achse besitzen, ist mit den Beobachtungen an Ketonen im Einklang, bei denen der Dipol unabhängig von seiner Lage innerhalb der Kette stets zu ihr senkrecht steht. Deren Relaxationszeiten steigen nämlich einmal mit der Kettenlänge nicht so stark an wie die der 2-Chloride, und sie sind auch absolut genommen regelmäßig kürzer (Tab. 4, letzte Spalte).

Diese Überlegungen zur Molekülstruktur lassen erwarten, daß  $\tau_L$  bzw.  $\tau_s$  beim Übergang von 2- zu 3-Chloriden absinken, wie es in Tab. 4 auch zu bemerken ist. Weiter ähnelt, verglichen mit 3-Chlorhexan, die Molekülform von 3,3-Dichlorpentan und der Substanzen mit zusätzlichen seitenständigen Methyl-Gruppen noch mehr einer Kugel, woraus ver-

ständlich wird, daß deren Relaxationszeiten noch kürzer sind. — Eine andere Frage ist es, wie sich die Breite  $B$  des Relaxationsspektrums durch die Molekülstruktur deuten läßt. Man kann dabei sowohl an die PERRINSche Aufspaltung<sup>3</sup> infolge der Ellipsoidgestalt der Molekeln und an mehrere gleichzeitig nebeneinander vorhandene Gestalten der flexiblen Moleküle als auch an die Möglichkeit denken, daß eine über die Endgruppe hinausgehende interne Beweglichkeit der Kette existiert. Die beobachtete Verschmälerung des Relaxationspektrums von den 2- zu den 3-Chloriden und mit kürzer werdender Kette steht mit keiner dieser Überlegungen im Widerspruch. Eine Diskussion von Einzelheiten dürfte aber angesichts des schon bei den 1-Chloriden herausgestellten Umstands, daß die  $\tau$ -Verteilung gegenüber geringfügigen Änderungen des experimentell bestimmten Absorptionsverlaufs außerordentlich empfindlich ist, noch nicht möglich sein. Insbesondere kann man zunächst nur als Beobachtung konstatieren, daß die Breite des Spektrums in Heptan als Lösungsmittel durchweg größer ist als in Benzol, was übrigens auch bei den Ketonen der Fall ist.

#### c) Dichloride mit zwei endständigen polaren Gruppen

Bei diesen Molekülen bietet sich zunächst ein Vergleich mit den entsprechenden 1-Chloriden an, von

denen sie sich durch eine zusätzliche  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe am anderen Kettenende unterscheiden. Dadurch ändert sich aber das Moment mit der Ketten-Konfiguration, so daß erhebliche Unterschiede im Relaxationsspektrum nicht von vornherein auszuschließen sind. Die Langwellenrelaxationszeiten der Dichloride sind kürzer und steigen überdies weniger stark mit der Kettenlänge an. Sie sind noch etwas länger als für die volumengleichen Ketone. Die gefundenen Verflachungen der Absorptionskurven liegen mit einer Ausnahme zwischen 11 und 17%, sind also geringer als bei den 1-Chloriden.

Eine FRÖHLICH-Verteilung vermag auch hier den Absorptionsverlauf zusammen mit seinem langwelligen Ausläufer nicht darzustellen, indem sie bei den meisten Substanzen eine m-Wellen-Absorption verlangen würde, die um 30–40% höher ist als die gemessene. Für die Propyl- und die Butyl-Verbindung in Heptan ergibt sich umgekehrt bei dieser formalen Analyse eine viel zu kleine Absorption bei langen Wellen. Das hängt, wie man beim Studium von Tab. 1 erkennen kann, damit zusammen, daß bei diesen kleinen Molekülen in dem wenig viskosen Lösungsmittel die Mikrowellenmeßpunkte noch beide auf der niederfrequenten Seite des Absorptionsmaximums liegen, und dürfte ein offenkundiger Hinweis sein, daß eine FRÖHLICH-Verteilung die Grundzüge des Relaxationsspektrums dieser Substanzgruppe nicht richtig wiedergibt.

Die Zusammensetzung aus zwei DEBYE-Kurven ist in ihrem Ergebnis Tab. 5 zu entnehmen. Auch sie kann nicht befriedigen, wenn man sie in dem Sinne molekülphysikalisch interpretieren wollte, daß  $\tau_1$  zu einer molekülfesten und  $\tau_2$  zur Momentkomponente der  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ -Gruppen mit innermolekularer Beweglichkeit gehört. Zwar bleibt  $\tau_2$  hier, vom Dichlornonan abgesehen, von der Kettenlänge unabhängig und hat auch für die Heptan-Lösungen annähernd dieselbe Größe wie bei den 1-Chloriden (Tab. 2), während es in Benzollösung deutlich kürzer ist. Aber die Gewichte  $G$  ändern sich extrem mit der Kettenlänge, und damit verbunden ist ein Abfall von  $\tau_1$ . Orientiert man sich an den entsprechenden Werten der 1-Chloride aus Tab. 2, so ist hier  $\tau_1$  für die kleinen Moleküle zu hoch, für die größeren zu niedrig, als daß man es einer Rotation des ganzen Moleküls zuordnen könnte. Im ganzen dürfte daher das Relaxationsspektrum hier verwickelter sein, so daß zu einer quantitativen Diskussion zunächst das Beobachtungsmaterial zu ergänzen ist.

	Benzol			n-Heptan		
	$G$	$\tau_1$	$\tau_2$	$G$	$\tau_1$	$\tau_2$
1,3-Dichlorpropan				0,15	17,3	2,0
1,4-Dichlorbutan	0,82	8,8	1,5	0,35	17,3	2,0 <sub>6</sub>
1,6-Dichlorhexan	0,82	11,8	1,5	0,67	10,0	2,1
1,9-Dichlornonan				0,84	11,8	1,2

Tab. 5. Dichloride. Darstellung des Absorptionsverlaufs durch zwei diskrete Relaxationszeiten.  $G$  ist das Gewicht von  $\tau_1$ .

#### d) Kugelförmige Chloride mit kleinem Molekülvolumen

Die aliphatischen Chloride, die wir in der vierten Substanz-Gruppe von Tab. 1 zusammengefaßt haben, sind nicht flexibel, so daß sie zu dem Problem der inneren Dipolbeweglichkeit keinen Beitrag leisten können. Es lassen sich aber einige Bemerkungen an ihr Relaxationsverhalten anknüpfen, die von allgemeinerer Bedeutung sind.

Die ersten drei Moleküle enthalten, an ein zentrales C-Atom gebunden, nur Chlor- und Methylgruppen, sie besitzen daher in sehr guter Näherung Kugelgestalt. Ihre Relaxationszeiten variieren in den beiden Lösungsmitteln, deren Viskositäten im Verhältnis 1,59 stehen, viel weniger als diese. Damit werden frühere Beobachtungen<sup>24</sup> bestätigt und ergänzt, wonach für die Dipolrelaxation von Kugelmolekülen in verdünnter Lösung die Viskosität des umgebenden Mediums nur von ganz untergeordneter Bedeutung ist.

Obwohl hier nach der hydrodynamischen Theorie eine einzige Relaxationszeit zu erwarten ist, sind die Absorptionskurven verflacht, was man wieder durch eine Darstellung der Meßwerte im Diagramm von Abb. 1 nachprüfen kann. Alle Meßpunkte liegen auf FRÖHLICH-Kurven mit Breiten des Relaxationsspektrums  $B$  von 1,4 bis 1,6. Derartige Verflachungen sind auch bei anderen starren Molekülen mit kleinem Volumen und nicht zu großen Abweichungen von der Kugelgestalt, wie Furan und Thiophen<sup>25</sup> gefunden worden. Wahrscheinlich macht sich bei ihnen ein Relaxationsspektrum im ursprünglichen Sinne des FRÖHLICHschen Modells bemerkbar, d. h. dadurch verursacht, daß die Anordnung der umgebenden Moleküle und damit die Aktivierungsenergie im Mittel über die Relaxationszeit für die einzelnen

<sup>24</sup> A. J. CURTIS, P. L. McGEER, G. B. RATHMANN u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 74, 644 [1952].

<sup>25</sup> F. HUFNAGEL u. H. KRAMER, noch unveröffentl. Messungen.

Dipolmoleküle verschieden ist. Wegen der thermischen Bewegung sollte dabei die Verteilungsbreite der Aktivierungsenergien sinken, je größer die Relaxationszeit wird, über die zu mitteln ist.

Chloroform enthält als einziges Molekül einen C—H-Dipol und weicht beträchtlich vom Verhalten der anderen Moleküle ab. Es hat trotz seines kleinen Molekülvolumens, vor allem in Benzol, eine längere Relaxationszeit, und die Absorptionskurve ist kaum verflacht. Dazu kommt der erhebliche Unterschied in beiden Lösungsmitteln, den die Langwellenrelaxationszeit aufweist. Das legt die Annahme nahe, daß bei Chloroform die Relaxation wesentlich durch die Wechselwirkung des CH-Dipols mit dem Lösungsmittel bestimmt wird.

### Schluß

Gegenüber den bisherigen Diskussionen der Langwellenrelaxationszeit und des verschobenen COLE-Kreises bringt die Analyse der Frequenzabhängigkeit von  $\epsilon''$  über einen größeren Bereich die Möglichkeit, erste Aussagen über die Form des Relaxationsspektrums zu machen. Vergleicht man die Resultate bei den 1-Chloriden mit denen von 2- und 3-Chloriden, so wird man zu dem Schluß geführt, daß stets beim Vorhandensein eines polaren Endgliedes der Kette eine sehr kurze Relaxationszeit im Spektrum auftritt.

Diese kann ihrer Größe nach nicht mit einer Rotation des ganzen Moleküls in Verbindung gebracht werden, so daß sie nur einer inneren Beweglichkeit der Moleküle zugeordnet werden kann, die sich auch bei der Relaxation bemerkbar macht. Zur hohen Aktivierungsenergie, die für einen solchen Prozeß nach anderen Untersuchungen notwendig ist, läßt sich ergänzend bemerken, daß die Relaxationszeit außer von der Aktivierungsenergie noch von einem Zeitfaktor abhängt, in den die Aktivierungsentropie eingeht. In diesem Zusammenhang werden Meßresultate von DAVIES und MEAKINS<sup>26</sup> an substituierten Phenolen in verdünnter Lösung von besonderem Interesse. Danach sind nämlich die Aktivierungsenergien für die Drehbewegung des ganzen Moleküls und der OH-Gruppe nahezu gleich, während die Zeitfaktoren sich um den Faktor 100 unterscheiden und eigentlich allein den Unterschied der Einzelrelaxationszeiten bedingen.

Die Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür hier sehr gedankt sei. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. L. HORNER und Herrn Dr. L. SCHLÄFER, Organisch-Chemisches Institut Mainz, die uns freundlichweise die meisten Substanzen überließen und zum Teil gesondert herstellten und reinigten.

<sup>26</sup> M. DAVIES u. R. J. MEAKINS, J. Chem. Phys. **26**, 1584 [1957].

## Der Einfluß der Eigenbeweglichkeit der NH<sub>2</sub>-Gruppe in Anilinderivaten auf das dielektrische Relaxationsverhalten

Von HELMUT KRAMER \*

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz  
(Z. Naturforschg. **15 a**, 974—979 [1960]; eingegangen am 12. August 1960)

Von verschiedenen methyl- und chlosubstituierten Anilinen wurde in verdünnter benzolischer Lösung die dielektrische Absorption  $\epsilon''$  bei 10,35 cm, 3,06 cm, 1,392 cm und 0,696 cm Wellenlänge und 20 °C gemessen. Es wird gezeigt, daß die Meßwerte nicht mehr durch einen DEBYE-Term zu beschreiben sind. Eine Aufteilung der Absorption in zwei Anteile, von denen der eine der Beweglichkeit des Gesamtmoleküls, der andere der Gruppe zuzuordnen ist, erwies sich in dem betrachteten Bereich als ausreichend. Die ermittelten Molekülbeweglichkeiten änderten sich nach Größe und Gestalt entsprechend den DEBYESchen und PERRINSchen Beziehungen. Die Gruppenbeweglichkeiten zeigten keine charakteristische Abhängigkeit. Die BUDÓsche Theorie erlaubt, aus der Größe der beiden Relaxationsanteile die Komponenten der NH<sub>2</sub>-Partialmomente, die durch ihre Beweglichkeiten die höherfrequenten Anteile erzeugen, zu berechnen. Bis auf etwas kleinere Werte bei den ortho-substituierten Molekülen erweisen sie sich als konstant. Auch die berechneten Winkel zwischen dem NH<sub>2</sub>-Moment und der CN-Bindungsachse schwanken wenig um 38° und lassen nur eine geringe Beeinflussung der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch die Substituenten am Phenylring zu.

In früheren Arbeiten<sup>1</sup> wurde darauf hingewiesen, daß Anilin und Toluidine in verdünnter Lösung kür-

zere effektive dielektrische Relaxationszeiten  $\tau_{\text{eff}}$  besitzen, als sie für ebenso große, starre Moleküle aus

\* Jetzige Anschrift: Farbwerke Hoechst AG., Werk Bobingen b. Augsburg.

<sup>1</sup> E. FISCHER, Naturwiss. **33**, 368 [1946] und Z. Elektrochem. **53**, 16 [1949].