

Zur Sonderstellung des Cyclohexans als Lösungsmittel polarer Molekeln bei der dielektrischen Relaxation

Von F. HUFNAGEL und H. KILP

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 18 a, 769—770 [1963]; eingegangen am 7. Mai 1963)

Zwischen der dielektrischen Relaxationszeit  $\tau$  einer Dipolmolekel und der Struktur der unpolaren Lösungsmittelumgebung besteht bei entsprechender Verdünnung ( $< 3$  Mol-Proz.) ein enger Zusammenhang: Nach dem einfachen hydrodynamischen Modell von DEBYE-PERRIN sollte  $\tau$  der makroskopischen Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels proportional sein. Obwohl diese Theorie durchweg auf zu große Absolutwerte von  $\tau$  führt, findet man experimentell für das Verhältnis  $\tau/\eta$  bei einer großen Zahl starrer Molekeln in guter Näherung konstante Werte für verschiedene Lösungsmittel nicht zu hoher Viskosität, wie z. B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Heptan oder  $\text{CS}_2$ . In Cyclohexan als Lösungsmittel dagegen erhält man, wie schon früher an einzelnen Beispielen beobachtet<sup>1</sup>, wesentlich niedrigere  $\tau/\eta$ -Verhältnisse als in den vorgenannten Lösungsmitteln. Dieser besondere Einfluß von Cyclohexan auf die Relaxationszeit der Dipolmoleküle bedarf näherer systematischer Untersuchungen.

Dazu ist der Imaginärteil  $\epsilon''$  der komplexen DK zwischen 10 und 0,7 cm Wellenlänge für jeweils mindestens 3 Konzentrationen im Bereich von 20–50 °C bestimmt worden. Die Meßwerte stellt man am besten als  $\epsilon''/(\Delta\epsilon_0 - \Delta n_D^2)$  gegen  $\ln \omega$  dar, wobei  $\Delta\epsilon_0$  bzw.  $\Delta n_D^2$  die jeweiligen DK-Differenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel im statischen bzw. optischen Bereich bedeuten. Für die meisten der untersuchten Molekeln entsteht dabei eine symmetrische Kurve mit nur einer Relaxationszeit. Das Absorptionsverhalten aller übrigen ließ sich mit einer Relaxationszeitverteilung nach FRÖHLICH<sup>2</sup> annähern. In diesen Fällen ist die „Langwellenrelaxationszeit“  $\tau_L$ , die als Schwerpunkt der Relaxationszeitverteilung aufzufassen ist, und die „Verflachung“  $v$  der Absorptionskurve gegenüber der entsprechenden DEBYE-Kurve mit nur einer Relaxationszeit angegeben (Tab. 1). Letztere ist ein Maß für die Breite der Relaxationszeitverteilung. Bei den hier gefundenen geringen Verflachungen ist die Langwellenrelaxationszeit  $\tau_L$  nur unwesentlich länger als die aus dem Absorptionsmaximum ermittelte Relaxationszeit  $\tau = 1/\omega_{\text{max}}$ .

Die Sonderstellung von Cyclohexan als Lösungsmittel wird deutlich, wenn man diese Relaxationszeiten mit denen in Benzol vergleicht. Dazu ist in Abb. 1 der Quotient der Größen  $\tau/\eta$  in Cyclohexan und Benzol gegen das Volumen der polaren Moleküle aufgetragen, wie es sich aus dem STUARTschen Kalottenmodell ergibt. Die auf die Viskosität bezogenen Relaxationszeiten ( $\tau/\eta$ ) sind demnach in Cyclohexan durchweg kürzer als in Benzol. Während für Dipolmoleküle größeren Volumens

Nr.	Substanz	$\mu$ D	$\tau_L$ 10 <sup>-12</sup> sec	$v$ %
1	tert. Butylchlorid	2,14	2,6	—
2	2,2-Dichlorpropan	2,00	2,66	—
3	tert. Butylbromid	2,18	3,35	—
4	Furan	0,74	1,37	—
5	Tetrahydrofuran	1,72	1,82	—
6	Thiophen	0,53	2,05	—
7	Pyridin	2,44	2,66	—
8	Chlorbenzol	1,59	7,5	6
9	Nitrobenzol	4,00	8,8	6
10	o-Dichlorbenzol	2,25	9,5	—
11	m-Chlortoluol	1,82	14,1	6
12	p-Chlortoluol	1,94	17,5	4
13	Benzotrichlorid	2,09	23,5	6
14	Chlorcyclohexan	2,20	7,4	8
15	Nitrocyclohexan	3,72	11,6	8
16	Chinolin	2,15	10,0	4
17	Isochinolin	2,50	10,5	4
18	1-Bromnaphthalin	1,51	18,8	—
19	2-Bromnaphthalin	1,70	29,8	—
20	Diphenylenoxyd	0,78	18,8	7
21	Benzophenon	2,95	19,3	4
22	4-Bromdiphenyl	1,62	62	—
23	2,2'-Dichlordiphenyl	1,84	38,5	—
24	9-Bromphenanthren	1,57	44,3	—

Tab. 1. Dipolmoment  $\mu$ , Langwellenrelaxationszeit  $\tau_L$  und Verflachung  $v$  gegenüber einer DEBYE-Kurve. Lösungsmittel: Cyclohexan, 20 °C.

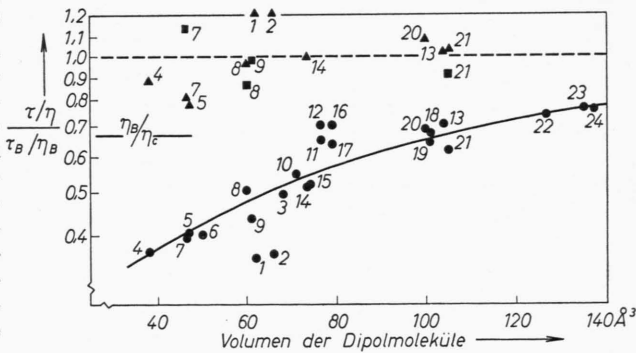


Abb. 1. Reduzierte Relaxationszeiten  $\tau/\eta$  aus Cyclohexan-(●), Heptan-(▲) und Tetrachlorkohlenstofflösungen (■), bezogen auf die Meßwerte in Benzollösungen ( $\tau_B/\eta_B$ ) und gegen das Volumen der Dipolmoleküle aufgetragen. Die Numerierung der Meßpunkte ist mit der Reihenfolge der Dipolmoleküle in Tab. 1 identisch.

die Unterschiede ziemlich gering werden, sind die Abweichungen für kleine Dipolmoleküle aber so groß, daß sogar die absoluten Relaxationszeiten im viskoserem Cyclohexan ( $\eta_C = 0,97$  cp) kürzer sind als in Benzol ( $\eta_B = 0,65$  cp).

<sup>1</sup> D. H. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc. 46, 130 [1950].

<sup>2</sup> H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford 1949, S. 90 ff.



Andererseits stimmen zwar die auf die Viskosität des Lösungsmittels bezogenen Relaxationszeiten auch in Heptan und Tetrachlorkohlenstoff nicht mit denen in Benzol völlig überein. Diese Abweichungen liegen jedoch zum großen Teil noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen und bedeuten keine systematische relative Verkürzung der Relaxationszeit wie in Cyclohexan.

Das jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial in Cyclohexanlösungen zeigt, daß sich die Mehrzahl der daraus gewonnenen Meßpunkte von Abb. 1 in guter Näherung durch einen glatten Kurvenzug verbinden läßt. Wesentlich unterhalb dieser Kurve liegen Punkte für die fast kugelförmigen Moleküle tert. Butylchlorid (1) und 2,2-Dichlorpropan (2). Diese haben zwar schon in anderen Lösungsmitteln besonders kurze Relaxationszeiten; man sieht jedoch, daß diese Verkürzung in Cyclohexan noch außerordentlich viel stärker ausgeprägt ist. Dagegen lassen sich etwas oberhalb der Kurve liegende Meßpunkte [z. B. p-Chlortoluol (12)] nur zum Teil mit einer mehr gestreckten Form der Dipolmoleküle in Zusammenhang bringen.

Einen weiteren Hinweis auf Besonderheiten bei der Umorientierung der Dipolmoleküle in Cyclohexan könnte man in den thermodynamischen Größen suchen, die diesen Prozeß charakterisieren. Daher wurden nach der EYRINGSchen Beziehung

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp \left( -\frac{\Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger}{RT} \right)$$

die dafür maßgebende Aktivierungsenergie  $\Delta H^\ddagger$  und -entropie  $\Delta S^\ddagger$  bestimmt. In Tab. 2 ist davon eine Auswahl für die in Cyclohexan gemessenen Moleküle zusammengestellt.

Für Tetrahydrofuran und tert. Butylbromid ergeben sich danach auffällig niedrige Aktivierungsenergien, verglichen etwa mit dem Wert 1,5 kcal/Mol<sup>3</sup> von Pyridin in Benzol. Man könnte nun allgemein daran denken, die kurzen Relaxationszeiten in Cyclohexan mit der bekannten Inversion des Cyclohexanringes<sup>4</sup> in Ver-

Nr.	Substanz	Volumen Å <sup>3</sup>	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ Clau- sius
5	Tetrahydrofuran	47	0,6	—2,8
3	tert. Butylbromid	68	0,5	—4,5
8	Chlorbenzol	60	1,3	—3,2
13	Benzotrichlorid	104	1,7	—4,0
24	9-Bromphenanthren	137	1,8	—5,1

Tab. 2. Aktivierungsgrößen, Lösungsmittel Cyclohexan.

bindung zu bringen, die sich besonders bei der Umorientierung von Dipolmolekülen mit ähnlichem molekularem Volumen wie Cyclohexan (59 Å<sup>3</sup>) bemerkbar machen müßte. Da nach verschiedenen Schätzungen jedoch für die Aktivierung des Inversionsprozesses selbst mindestens 2 kcal/Mol<sup>5</sup> nötig sind, schließen die niedrigen  $\Delta H^\ddagger$ -Werte seine maßgebliche Beteiligung an der Dipolorientierung aus. — Die Aktivierungsenergien der anderen Moleküle von Tab. 2 sind von nahezu gleicher Größe, wie man sie auch aus Messungen in anderen Lösungsmitteln erhält (z. B. 1,5 kcal/Mol<sup>6</sup> für Chlorbenzol und 1,72 kcal/Mol<sup>7</sup> für 9-Bromphenanthren in Benzol). Von Sonderfällen abgesehen, dürften daher die verhältnismäßig kurzen Relaxationszeiten in Cyclohexanlösungen nicht allgemein auf einer sehr kleinen Aktivierungsenergie beruhen.

Die Aktivierungsentropien sind, wie in anderen Lösungsmitteln, negativ. Hier fällt besonders der große negative Wert für tert. Butylbromid auf. — Wegen der relativ großen Fehlerbreite bei der Bestimmung der Aktivierungsgrößen sind vorerst präzisere Aussagen, daß etwa Besonderheiten der Relaxationsprozesse in Cyclohexan für kleine Dipolmoleküle durch die Kugelgestalt der Lösungsmittelmolekel bedingt sind, noch zu unsicher.

Für die Anteilnahme und wertvollen Hinweise zur Diskussion der Meßergebnisse sei Herrn Prof. Dr. G. KLAGES an dieser Stelle sehr gedankt.

<sup>3</sup> Berechnet aus Meßwerten von R. C. MILLER u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 308 [1957].

<sup>4</sup> F. DIERINGER, Z. Phys. **145**, 184 [1956].

<sup>5</sup> P. HAZEBROEK u. L. J. OOSTERHOFF, Disc. Faraday Soc. **10**, 87 [1951]. — R. SPITZER u. H. M. HUFFMAN, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 211 [1947].

<sup>6</sup> P. KNOBLOCH, Diplomarbeit, Mainz 1962.

<sup>7</sup> W. ZEIL, H. FISCHER, W. METZGER, K. WAGNER u. J. HAASE, Z. Elektrochem. **63**, 1110 [1959].