

## 6. Anhang: Das Fluoreszenzspektrum von $\beta$ -Methylnaphthalin in Naphthalin

$\beta$ -Methylnaphthalin ist die für die Spektroskopie wichtigste Verunreinigung in Naphthalin. Es wird bis zu Konzentrationen von ca.  $10^{-2}$  orientiert eingebaut, und es wirkt bei Temperaturen unterhalb  $100^\circ\text{K}$  als tiefe Falle und übernimmt den überwiegenden Teil der Gesamtfluoreszenz von Naphthalin-Kristallen, wenn seine Konzentration größer als  $10^{-5}$  ist. Die Linien sind scharf und bleiben – im Gegensatz zu den Naphthalinlinien – auch bei steigender Temperatur scharf.

Das Fluoreszenzspektrum von  $\beta\text{MN}$  in N bei  $4,2^\circ\text{K}$  zeigt Abb. 6\*. Zum Vergleich ist auch noch das Spektrum von N mit und ohne  $X_1$  abgebildet, sowie das Spektrum eines  $\beta\text{MN}$ -Einkristalles. Letzteres ist bemerkenswerter Weise auch bei tiefster Temperatur noch ein breites Bandenspektrum ohne Linienstruktur. Allerdings ist der Reinheitsgrad des Kristalles nicht bekannt.

\* Abb. 6 auf Tafel S. 828 a.

<sup>22</sup> H. LUTHER, Z. Elektrochem. **52**, 210 [1948].

<sup>23</sup> V. T. ALEKSANYAN, Izv. Akad. Nauk SSSR **19**, 225 [1955].

Tab. 1 gibt in Spalte 1 die Lage der Fluoreszenzlinien von  $\beta\text{MN}$  in N bei einer Konzentration von ca. 0,1%, in Spalte 2 die Werte für die Maxima der ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  breiten Banden im  $\beta\text{MN}$ -Einkristall (gereinigt durch Chromatographie und Zonenschmelzen, 10 Zonen), in Spalte 3 die Linien der Serie 3 des reinsten Naphthalin-Einkristalls (Abb. 4 in I). Aus der Übereinstimmung mit Spalte 1 geht nochmals eindeutig hervor, daß die Serie 3 im reinsten Naphthalin tatsächlich zu  $\beta\text{MN}$  gehört.

Die zur Analyse verwendeten Molekülschwingungsfrequenzen stimmen mit den bekannten RAMAN-Frequenzen des  $\beta\text{MN}$ -Moleküls<sup>22–24</sup> gut überein. Die Polarisation der  $\beta\text{MN}$ -Linien ist ähnlich wie diejenige der Linien des Naphthalin-Spektrums, Serie 1.

Herrn Prof. H. PICK sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Die Untersuchungen erfolgten mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>24</sup> M. T. SHPAK u. E. F. SHEKA, Optics and Spectroscopy **9**, 29 [1960].

# Dielektrische Untersuchungen zum Relaxationsverhalten verdünnter Lösungen im Mikrowellenbereich. 3. Mitteilung<sup>1,2</sup>

Von JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe\*  
(Z. Naturforsch. **18 a**, 828–834 [1963]; eingegangen am 1. April 1963)

Die vorliegende Arbeit berichtet über Messungen der Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Verlustes im Gebiet anomaler Dispersion an folgenden Systemen:

Fluorenon in Schwefelkohlenstoff, 9-Bromphenanthren in Schwefelkohlenstoff,  
 $\alpha$ -Chlornaphthalin in Schwefelkohlenstoff.

Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Messungen bestätigen nicht die DEBYESchen Vorstellungen; es wurde das Auftreten eines Relaxationszeitspektrums beobachtet, das bei experimentell leicht zugänglichen Temperaturen verschwindet. Das Relaxationszeitspektrum tritt bei allen gemessenen verdünnten Lösungen der angegebenen Dipolmoleküle in Schwefelkohlenstoff auf. Entgegen den in der Literatur beschriebenen Messungen an Systemen, die ein Relaxationszeitspektrum aufweisen, wurde beobachtet, daß das hier auftretende Spektrum mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Auswertung der Messungen nach COLE–COLE und Interpretation der Ergebnisse im Sinne der EYRING–KAUZMANNschen Theorie zeigt, daß die bisherigen qualitativen Vorstellungen über den Orientierungsplatzwechsel sich auch auf Systeme mit einem Relaxationszeitspektrum anwenden lassen. Eine Auswertung nach den Ansätzen von FRÖHLICH liefert für Aktivierungsgrößen des Orientierungsplatzwechsels Grenzwerte, deren molekülphysikalischer Sinn diskutiert wird.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> haben wir über dielektrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen von 9-Bromphenanthren, 9-Nitroanthracen und Fluorenon in  $\text{CCl}_4$ , Benzol und n-Heptan, sowie Dekalin als Lösungsmittel berichtet. Die damals erhaltenen Ergebnisse und ihre molekülphysikalische

Interpretation sollten durch weitere Messungen an verdünnten Lösungen von Dipolmolekülen in unpolaren Lösungsmitteln gestützt werden. Es wurden daher Lösungen von 9-Bromphenanthren,  $\alpha$ -Chlornaphthalin und Fluorenon in Schwefelkohlenstoff untersucht. Schwefelkohlenstoff wurde aus den

\* Laboratorium Prof. Dr. ZEIL, Hertzstr. 16, Westhochschule.

<sup>1</sup> 1. Mitteilung: W. ZEIL, H. FISCHER, W. METZGER, K. WAGNER u. J. HAASE, Z. Elektrochem. **63**, 1110 [1959].

<sup>2</sup> 2. Mitteilung: W. ZEIL, J. HAASE u. O. STIEFVATER, Z. Elektrochem. **65**, 616 [1961].



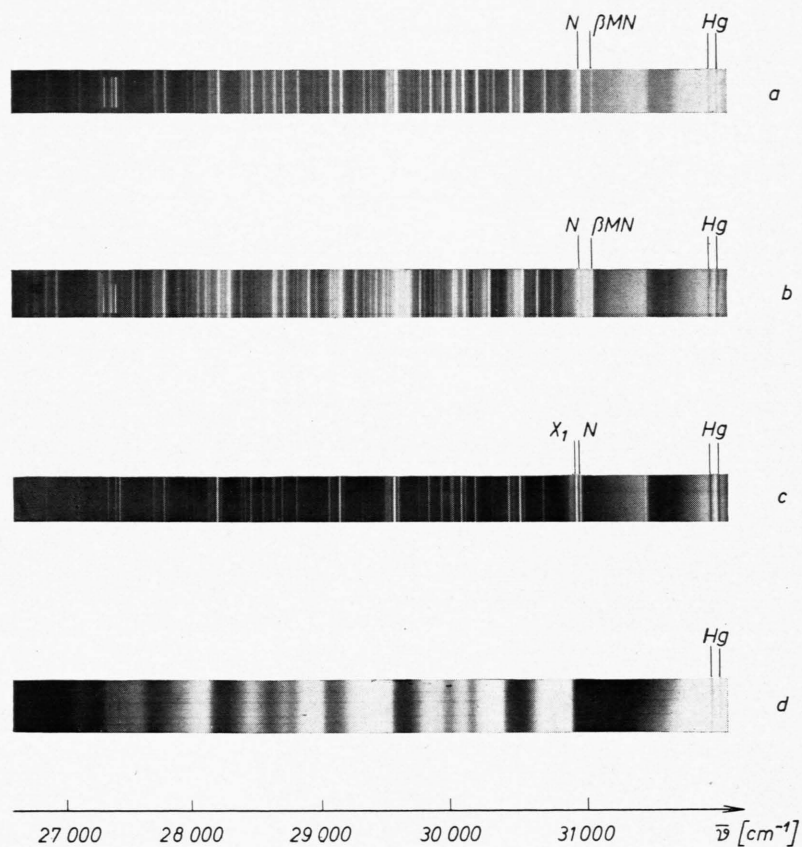


Abb. 6. Fluoreszenzspektren folgender Kristalle: a) Naphthalin reinst (Serie 1 und Serie 3), b) Naphthalin mit Zusatz von ca. 0,1%  $\beta$ MN zur Schmelze, c) Naphthalin mit  $X_1$  (Serien 1, 2 und 3), d)  $\beta$ -Methylnaphthalin-Einkristall.

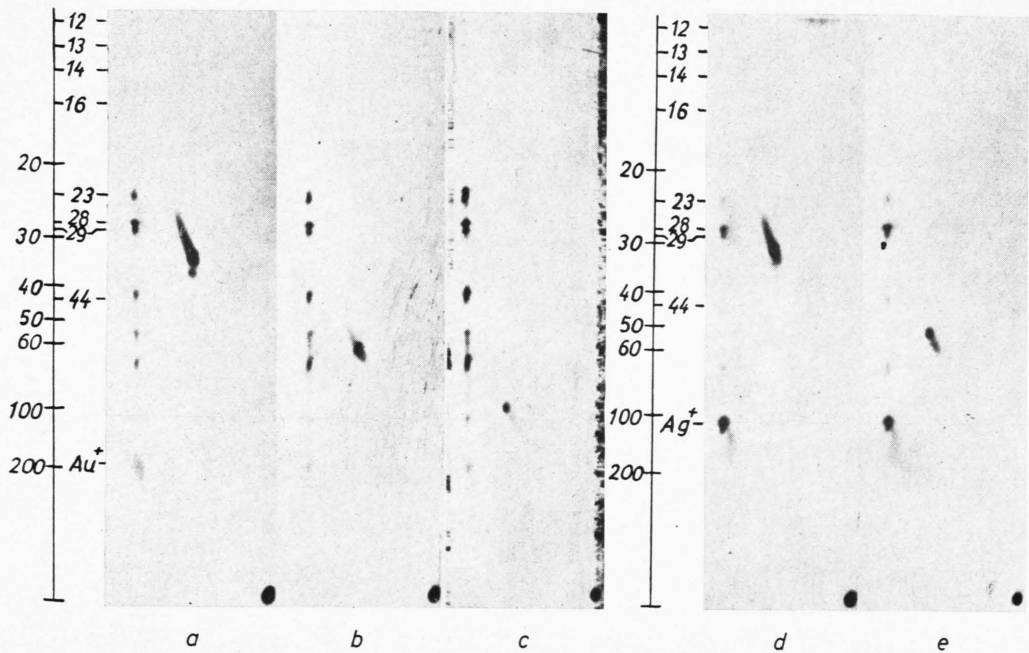


Abb. 7 a bis e. Einige Beispiele der mit dem Parabelspektrographen aufgenommenen Spektren. a:  $Ne^+$  auf Au, b:  $Ar^+$  auf Au, c:  $Kr^+$  auf Au, d:  $Ne^+$  auf Ag, e:  $Ar^+$  auf Ag. Die an die magnetischen Polschuhe angelegte elektrische Ablenkspannung betrug  $\pm 200$  Volt. Der Magnetstrom betrug 300 mA, was etwa 4600 Gauss entspricht. Photomaterial: Ilford Q 3-Platten, Belichtungszeit 5 min.

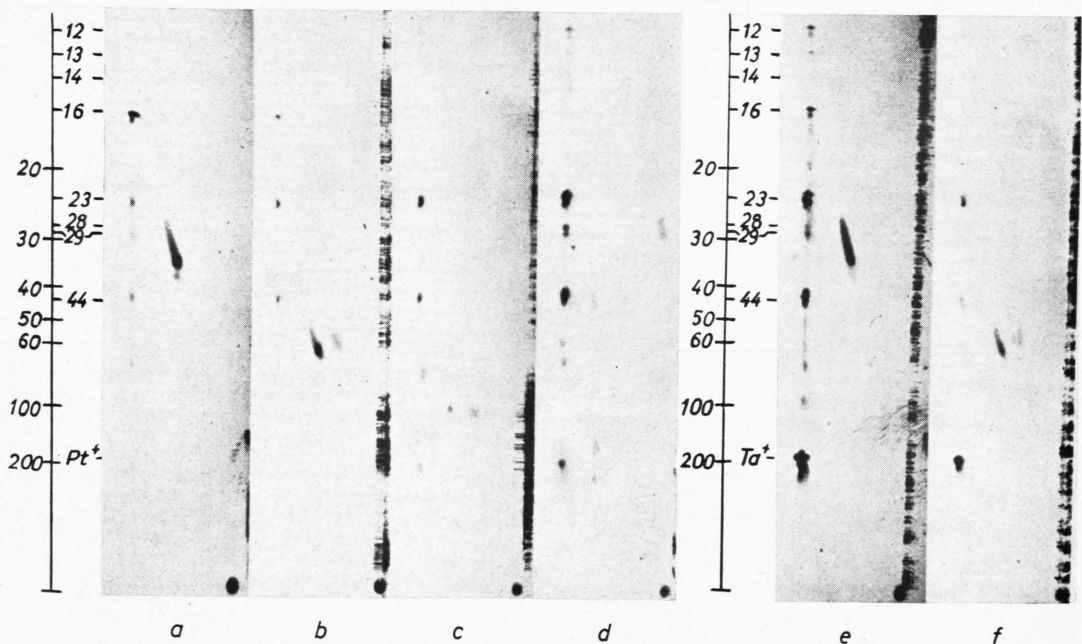


Abb. 8 a bis f. Weitere Beispiele für Parabelspektren. a:  $Ne^+$  auf Pt, b:  $Ar^+$  auf Pt, c:  $Kr^+$  auf Pt, d:  $Xe^+$  auf Pt, e:  $Ne^+$  auf Ta, f:  $Ar^+$  auf Ta. Die elektrische Ablenkspannung betrug  $\pm 180$  Volt, Belichtungszeit bei a bis d 5 min, bei e und f 2 min.



in der zweiten Mitteilung<sup>2</sup> angegebenen Gründen gewählt. In dieser Arbeit soll ausführlich über die in der zweiten Mitteilung qualitativ behandelten Ergebnisse unserer Messungen an 9-Bromphenanthren und  $\alpha$ -Chlornaphthalin, sowie Fluoren in Schwefelkohlenstoff berichtet werden.

## 1. Experimentelles \*

Über die angewendeten Meßverfahren und die Gründe zu ihrer Wahl wurde bereits in der zweiten Mitteilung<sup>2</sup> berichtet. Hier soll die Erweiterung des Meßbereichs zu tieferen Frequenzen (500 MHz) und höheren Frequenzen (33 GHz) behandelt werden.

Für die Messungen bei 500 MHz wurde ein Koaxialresonator<sup>1</sup> verwendet. Die Einkopplung und Auskopplung erfolgte induktiv; um den Resonator war ein Thermostat angebracht. Als Meßsender in diesem Bereich stand ein Gerät Typ SDR der Firma Rohde & Schwarz zur Verfügung. Die Frequenz wurde mit einem Frequenzmesser Typ WID der Fa. Rohde & Schwarz gemessen. Für den Bereich um 33 GHz wurde ein Hohlraumresonator gebaut. Dieser Resonator wurde über rechteckige Hohlleiter angekoppelt. Er arbeitete mit dem Wellentyp  $H_{10n}$ , wobei  $n$  den festen Wert 3 hatte. Die Ankopplung erfolgte hier nicht mit einer in Eintauchtiefe und Richtung verstellbaren induktiven Ankopplung wie bei den bei 3–10 GHz arbeitenden Resonatoren, sondern mit Hilfe von Blenden an Stellen maximaler magnetischer Feldstärken. Der Durchmesser der Koppellöcher ist ein Kompromiß zwischen starker Ankopplung, um genügend Intensität zur Verfügung zu haben, und schwacher Ankopplung, damit die Güte des Resonators erhalten bleibt; er betrug bei unseren Messungen  $d=1,5$  mm. Die Abdichtung der Koppellöcher gegen das übrige Hohlleitersystem erfolgte mit einer dünnen Glimmerscheibe, die mit „UHU-Plus“ aufgeklebt wurde. Eine durch dieses Fenster etwa auftretende Verwerfung der Resonanzfrequenzen konnte nicht beobachtet werden; der Gütewert des Resonators lag bei  $Q=8500$ . Auch um diese Resonatoren war ein Thermostat angebracht. Als Generator im Bereich von 33 GHz diente ein Klystron der Firma OKI vom Typ 33 V 10. Die Frequenzmessung wurde mit einer Frequenzdekade der Firma Schomandl, München, durchgeführt, die für die Messung sehr hoher Frequenzen bis 40 GHz durch einen Ausgangsverstärker vervollständigt war. Mit diesem Gerät gelang es, die Frequenzen auch bei 33 GHz mit Quarzgenauigkeit zu bestimmen. Die Auswertung der Messungen erfolgte auch hier nach dem von Löb<sup>3</sup> angegebenen Verfahren, nach dem die Resonanzkurve von Halbwertspunkt zu Halbwertspunkt durch eine Gerade dargestellt wird,

die es erlaubt, die Resonanzfrequenz und die Halbwertsbreite sehr genau zu bestimmen.

## 2. Auswertung der Ergebnisse

### a) Auswertung nach COLE-COLE und nach EYRING

Die gemessenen Werte von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  wurden in einem COLE-COLE-Diagramm dargestellt. Die Abb. 1–3 zeigen die erhaltenen „COLE-Kreise“. Die Kreise wurden als Ausgleichskreise<sup>4</sup> aus den gemessenen Werten berechnet. Man erkennt, daß alle Lösungen einen Mittelpunkt der Kreise liefern, der unterhalb der Abszisse liegt. COLE-COLE<sup>5</sup> haben dieses Verhalten als Hinweis für das Auftreten

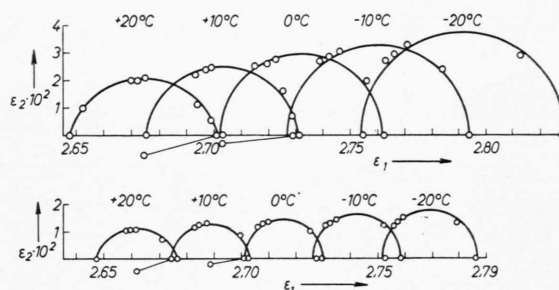


Abb. 1. Fluoren in  $CS_2$ , Auswertung nach COLE-COLE.

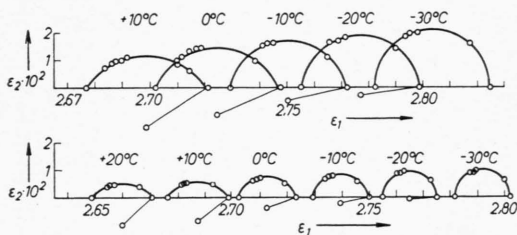


Abb. 2. 9-Bromphenanthren in  $CS_2$ , Auswertung nach COLE-COLE.

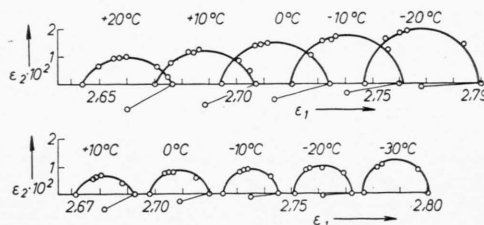


Abb. 3.  $\alpha$ -Chlornaphthalin in  $CS_2$ , Auswertung nach COLE-COLE.

\* Bei den sehr zeitraubenden Messungen wurden wir von Herrn Laborant EGON MERZ unterstützt, dem wir auch an dieser Stelle danken.

<sup>3</sup> E. LÖB, Z. angew. Phys. 10, 178 [1958].

<sup>4</sup> J. HAASE, Dissertation, Technische Hochschule, Karlsruhe 1962.

eines Relaxationsspektrums angesehen. Hat man nur eine einzige Relaxationszeit, so liegt der Mittelpunkt des Kreises, den man aus der DEBYESchen Gleichung

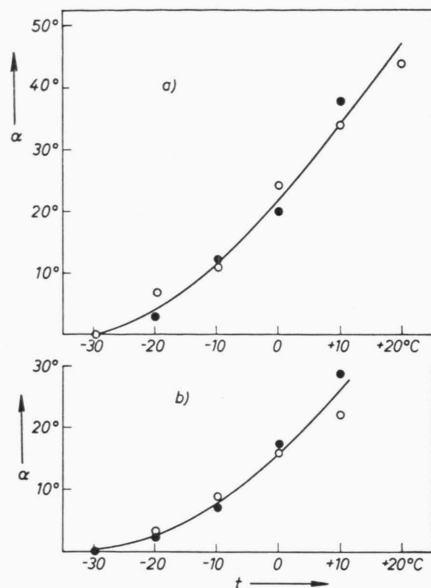


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des COLESchen Parameters  $\alpha$ . a) 9-Bromphenanthren in  $\text{CS}_2$ ,  $\circ$  0,5 Mol-Proz.,  $\bullet$  0,25 Mol-Proz.; b)  $\alpha$ -Chlornaphthalin in  $\text{CS}_2$ ,  $\circ$  0,5 Mol-Proz.,  $\bullet$  0,25 Mol-Proz.

für  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  durch Elimination von  $\omega \tau$  errechnen kann, auf der Abszisse. Man sieht, daß der Winkel  $\alpha$ , der ein Maß für das Abweichen vom DEBYE-Verhalten ist, mit zunehmender Temperatur ansteigt. Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Parameters  $\alpha$  für die Systeme 9-Bromphenanthren sowie  $\alpha$ -Chlornaphthalin in Schwefelkohlenstoff. Für alle gemessenen Systeme konnte das Verschwinden des Winkels bei niederen Temperaturen beobachtet werden.

System	Temperatur für $\alpha = 0$
Fluorenon in $\text{CS}_2$	$0^\circ\text{C}$
9-Bromphenanthren in $\text{CS}_2$	$-30^\circ\text{C}$
$\alpha$ -Chlornaphthalin in $\text{CS}_2$	$-30^\circ\text{C}$

Aus den Meßwerten wurden in bekannter Weise die Relaxationszeiten berechnet. Entsprechend den Vorstellungen von EYRING<sup>6</sup> und KAUFMANN<sup>7</sup> haben wir dann aus den Relaxationszeiten  $\tau$  die Aktivierungsgrößen für den Rotationsplatzwechsel berechnet.

Die Abb. 5 – 7 zeigen den Temperaturverlauf der errechneten Relaxationszeiten.

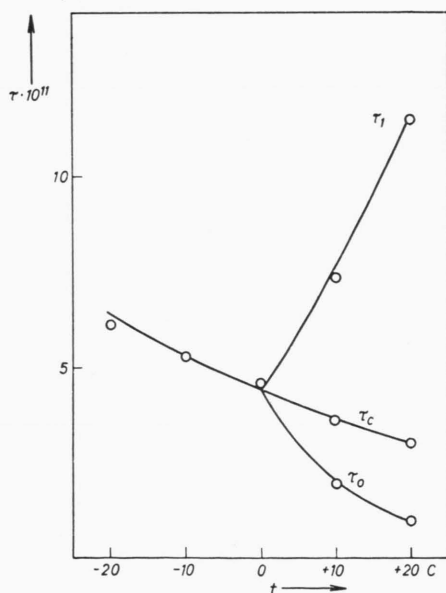


Abb. 5. Temperaturverlauf der Relaxationszeiten von 0,2 Mol-Proz. Fluorenon in  $\text{CS}_2$ .  $\tau_c$  nach COLE-COLE,  $\tau_0$  und  $\tau_1$  nach FRÖHLICH.

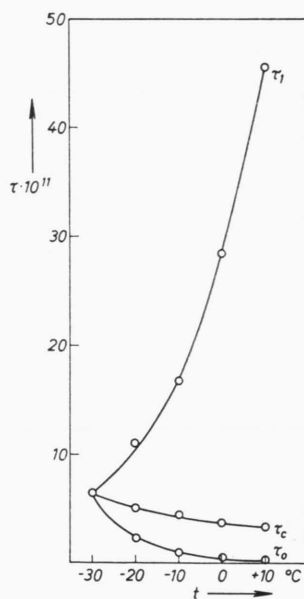


Abb. 6. Temperaturverlauf der Relaxationszeiten von 0,5 Mol-Proz. 9-Bromphenanthren in  $\text{CS}_2$ .

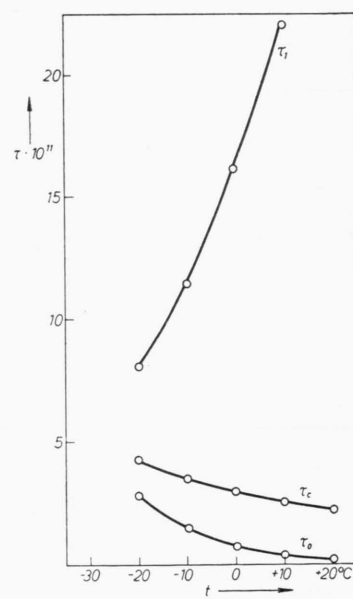


Abb. 7. Temperaturverlauf der Relaxationszeiten von 0,5 Mol-Proz.  $\alpha$ -Chlornaphthalin in  $\text{CS}_2$ .

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

<sup>6</sup> H. EYRING, J. Chem. Phys. 4, 283 [1936].

<sup>7</sup> W. KAUFMANN, Rev. Mod. Phys. 14, 12 [1942].

Aus der nachfolgenden Tab. 1 sind die Mittelwerte der Relaxationszeiten und die thermodynamischen Größen des Rotationsplatzwechsels ersichtlich.  $\Delta H$  und  $\Delta G$  sind in kcal/Mol,  $\Delta S$  in Clausius angegeben.

$T$ °K	$\tau_c$ $10^{11}$ sec	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$
0,2 Mol-Proz. Fluorenon in CS <sub>2</sub>				
293	3,01	2,3 <sub>4</sub>	2,9 <sub>7</sub>	— 2,1
283	3,63		3,0 <sub>2</sub>	— 2,4
273	4,57		3,0 <sub>1</sub>	— 2,5
263	5,28		2,9 <sub>6</sub>	— 2,4
253	6,15		2,9 <sub>0</sub>	— 2,2
0,1 Mol-Proz. Fluorenon in CS <sub>2</sub>				
293	3,46	2,4 <sub>0</sub>	3,0 <sub>6</sub>	— 2,3
283	4,03		3,0 <sub>8</sub>	— 2,4
273	4,98		3,0 <sub>6</sub>	— 2,5
263	5,55		2,9 <sub>9</sub>	— 2,3
253	6,41		2,9 <sub>8</sub>	— 2,1
0,5 Mol-Proz. 9-Bromphenanthren in CS <sub>2</sub>				
293	—	1,9 <sub>7</sub>	—	—
283	3,30		2,9 <sub>5</sub>	— 3,5
273	3,66		2,8 <sub>9</sub>	— 3,4
263	4,41		2,8 <sub>7</sub>	— 3,4
253	5,10		2,8 <sub>2</sub>	— 3,4
243	6,39		2,7 <sub>9</sub>	— 3,4
0,25 Mol-Proz. 9-Bromphenanthren in CS <sub>2</sub>				
293	3,12	1,9 <sub>6</sub>	2,9 <sub>9</sub>	— 3,5
283	3,41		2,9 <sub>9</sub>	— 3,6
273	3,86		2,9 <sub>1</sub>	— 3,5
263	4,37		2,8 <sub>7</sub>	— 3,5
253	5,50		2,8 <sub>5</sub>	— 3,5
243	6,70		2,8 <sub>2</sub>	— 3,5
0,5 Mol-Proz. $\alpha$ -Chlornaphthalin in CS <sub>2</sub>				
293	2,21	2,0 <sub>5</sub>	2,8 <sub>0</sub>	— 2,6
283	2,50		2,8 <sub>1</sub>	— 2,7
273	2,90		2,7 <sub>7</sub>	— 2,6
263	3,47		2,7 <sub>5</sub>	— 2,7
253	4,23		2,7 <sub>2</sub>	— 2,7
243	—		—	—
0,25 Mol-Proz. $\alpha$ -Chlornaphthalin in CS <sub>2</sub>				
293	—	2,0 <sub>6</sub>	—	—
283	2,51		2,8 <sub>1</sub>	— 2,6
273	3,03		2,7 <sub>9</sub>	— 2,7
263	3,60		2,7 <sub>6</sub>	— 2,7
253	4,34		2,7 <sub>2</sub>	— 2,6
243	5,57		2,7 <sub>2</sub>	— 2,7

Tab. 1. Mittelwerte der Relaxationszeiten nach COLE-COLE, thermodynamische Größen des Rotationsplatzwechsels nach EYRING und KAUFMANN.

Aus Tab. 1 entnimmt man, daß die  $\Delta H$ -Werte in einem System konzentrationsunabhängig sind. Das bedeutet, daß bei den angewandten Verdünnungen keine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten.

Vergleicht man die so gefundenen Ergebnisse der Messungen am CS<sub>2</sub> mit den von uns in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> angegebenen Werten der Aktivierungsgrößen, so sieht man, daß sich die gefundenen Werte gut in das Schema einfügen.

Es sollen hier noch einmal alle bisher von uns erhaltenen Resultate in Tab. 2 zusammengefaßt werden.

Die in Tab. 2 eingeklammerten Werte sind aus Literaturangaben berechnet. In Tab. 2 sind auch die Werte der Aktivierungsenthalpien für den viskosen Fluß  $\Delta H_\eta^*$  der reinen Lösungsmittel, d. h. für den Translationsplatzwechsel der Lösungsmittelmoleküle aufgenommen.

### b) Auswertung nach FRÖHLICH

FRÖHLICH<sup>8</sup> geht einen anderen Weg bei der Beschreibung der anomalen Dispersion der Dielektrizitätskonstanten.

Um zu einer Erklärung eines etwa auftretenden Relaxationszeitspektrums zu gelangen, bedient sich FRÖHLICH der Vorstellung von EYRING und KAUFMANN, die das Relaxationsphänomen in Analogie zu einer chemischen Reaktion behandeln; danach kann man für den flüssigen Zustand folgendes Bild betrachten: Das einzelne Molekül schwingt infolge seiner Wärmebewegung mit einer sehr hohen Frequenz um seine momentane Lage. Die Fluktuation der thermischen Energie gibt ihm hin und wieder einen so hohen Energiegehalt, daß das Molekül die umgebende Potentialschwelle, die es an seine momentane Lage (ganz allgemein) bindet, überspringen kann und danach eine andere Lage einnimmt. Zu diesem Überspringen des Potentialwalles benötigt das Molekül eine gewisse Aktivierungsenergie.

FRÖHLICH und unabhängig von ihm GEVERS<sup>9</sup> gehen bei ihrer Erklärung eines Relaxationszeitspektrums davon aus, daß in Umgebung des Moleküls die Höhen der Potentialschwellen gleichmäßig über einen Bereich von einem Wert  $G_0$  bis zu einem Wert  $G_0 + v_0$  verteilt sind. Aus dieser Schwankung der Potentialschwellen resultiert, daß auch die Relaxationszeiten schwanken werden. Zu dem Wert  $G_0$  gehört eine Relaxationszeit  $\tau_0$ ; und zu dem Wert  $G_0 + v_0$  gehört eine Relaxationszeit  $\tau_1$ .

<sup>8</sup> H. FRÖHLICH, Theorie of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1949.

<sup>9</sup> M. GEVERS, Philips Res. Report 1, 279 [1946].

Lösungsmittel:			n-Heptan	CCl <sub>4</sub>	Benzol	CS <sub>2</sub>
$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol			1,67	2,20	2,24	1,10
Binnendruck (at)			2900	3640	4050	5400
$\alpha/V_{\text{mol}}^2$			$63 \cdot 10^{-4}$	$113 \cdot 10^{-4}$	$130 \cdot 10^{-4}$	$241 \cdot 10^{-4}$
Molekül	$\mu$ (D)	Ringzahl				
Pyridin	2,12	1	(0,56)		(1,52)	
1-Bromnaphthalin	1,48	2	(1,05)			
9-Bromphenanthren	1,46	3	1,09	1,34	1,72	1,97
1-Chlornaphthalin	1,49	2	(1,29)			2,05
Fluorenol	3,11	3	1,57	1,68	2,00	2,37
Anthron	3,43	3			(2,10)	
1-Nitronaphthalin	3,39	2			(2,13)	
9-Nitroanthracen	3,39	3		1,72	2,23	
Phenanthrenchinon	5,25	3			(2,60)	

Tab. 2. Aktivierungsenthalpie  $\Delta H$  für Rotationsplatzwechselvorgänge in kcal·Mol<sup>-1</sup>.

FRÖHLICH erhält für den Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten folgende Ausdrücke:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left( 1 - \frac{kT}{2v_0} \ln \frac{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2v_0/kT}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right),$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{kT}{v_0} (\arctg(\omega \tau_0 e^{v_0/kT}) - \arctg(\omega \tau)).$$

Trägt man als Abszisse  $\varepsilon'$  und als Ordinate  $\varepsilon''$  in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf, so findet man als Ort von  $\varepsilon(\omega)$  Kurven, von denen BERGMANN<sup>10</sup> zeigen konnte, daß sie sehr wenig von Ellipsen abweichen.

Abb. 8 zeigt als Beispiel diese als Ellipsen angenäherten FRÖHLICH-Kurven für das System 0,5 Mol-%  $\alpha$ -Chlornaphthalin in Schwefelkohlenstoff.

Zur Auswertung der Meßergebnisse wurden zunächst die Werte  $v_0/kT$  der einzelnen Systeme für die entsprechenden Temperaturen bestimmt. Tab. 3 zeigt diese Werte.

Mit diesen  $(v_0/kT)$ -Werten ergaben sich aus der Gleichung für  $\varepsilon'$  mit den dazugehörigen Werten von  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\infty$  und  $\omega$  die  $\tau_0$ -Werte. Die  $\tau_1$ -Werte wurden mit Hilfe der  $\tau_0$ -Werte ermittelt nach der Gleichung:

$$\tau_1 = \tau_0 e^{v_0/kT}$$

Die Mittelwerte von  $\tau_0$  und  $\tau_1$  ersieht man aus Tab. 4.

Aus den Abb. 5–7 ist auch die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_0$  und  $\tau_1$  ersichtlich.

Wertet man nun die nach der FRÖHLICHschen Theorie gefundenen  $\tau_0$ - und  $\tau_1$ -Werte über die Theo-

rie von EYRING und KAUFMANN aus, so findet man die in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Werte für die Aktivierungsgrößen. Dabei sind  $\Delta H$  und  $\Delta G$  in kcal/Mol und  $\Delta S$  in Clausius angegeben.

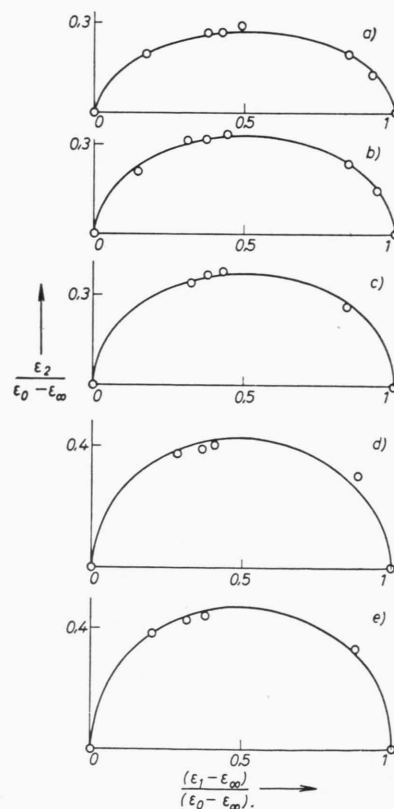


Abb. 8. 0,5 Mol-Proz.  $\alpha$ -Chlornaphthalin in CS<sub>2</sub>, Auswertung nach FRÖHLICH. Ordinate:  $\varepsilon''/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ , Abszisse:  $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ . a)  $T = 293^\circ\text{K}$ ,  $v_0 = 5 kT$ ; b)  $T = 283^\circ\text{K}$ ,  $v_0 = 4 kT$ ; c)  $T = 273^\circ\text{K}$ ,  $v_0 = 3 kT$ ; d)  $T = 263^\circ\text{K}$ ,  $v_0 = 2 kT$ ; e)  $T = 253^\circ\text{K}$ ,  $v_0 = kT$ .

<sup>10</sup> K. BERGMANN, Dissertation, Freiburg 1958.

	$t^{\circ}\text{C}:$	$+20^{\circ}$	$+10^{\circ}$	$0^{\circ}$	$-10^{\circ}$	$-20^{\circ}$	$-30^{\circ}$
Fluorenon in $\text{CS}_2$	0,2 Mol-Proz.	3,0	2,0	0	0	0	—
	0,1 Mol-Proz.	3,0	1,7	0	0	0	—
9-Br-Phenanthren in $\text{CS}_2$	0,5 Mol-Proz.	—	5,5	3,9	3,0	2,0	0
	0,25 Mol-Proz.	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	0
$\alpha$ -Cl-Naphthalin in $\text{CS}_2$	0,5 Mol-Proz.	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0
	0,25 Mol-Proz.	—	4,0	3,0	2,0	1,0	0

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der  $(v_0/kT)$ -Werte.

	$t^{\circ}\text{C}:$	$+20^{\circ}$	$+10^{\circ}$	$0^{\circ}$	$-10^{\circ}$	$-20^{\circ}$	$-30^{\circ}$
Fluorenon in $\text{CS}_2$	0,2 Mol-Proz. $\tau_0 10^{11}$	1,0	1,95	4,57	5,28	6,15	—
	$\tau_1 10^{11}$	11,45	7,35	—	—	—	—
9-Br-Phenanthren in $\text{CS}_2$	0,5 Mol-Proz. $\tau_0 10^{11}$	—	0,2	0,43	0,83	2,10	6,39
	$\tau_1 10^{11}$	—	45,5	28,45	16,7	11,0	—
$\alpha$ -Cl-Naphthalin in $\text{CS}_2$	0,5 Mol-Proz. $\tau_0 10^{11}$	0,18	0,30	0,68	1,42	2,80	—
	$\tau_1 10^{11}$	—	22,0	16,1	11,4	8,05	—

Tab. 4. Mittelwerte der Relaxationszeiten  $\tau_0$  und  $\tau_1$  nach FRÖHLICH.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

Wertet man die an den beschriebenen Systemen durchgeführten Messungen nach COLE-COLE aus und errechnet aus den so gefundenen Relaxationszeiten nach den Vorstellungen von EYRING und KAUFMANN die Aktivierungsgrößen für den Orientierungsplatzwechsel, so findet man, daß sich die gefundenen Größen gut in das früher von uns<sup>1</sup> angegebene Schema einfügen.

Die Anwendung der FRÖHLICHschen Beziehung auf unsere Meßergebnisse liefert temperaturabhängige Grenzwerte für  $\Delta G$ . Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G_{\text{Grenz}}$  lassen sich formal Werte für  $\Delta H_{\text{gr}}$  und  $\Delta S_{\text{gr}}$  errechnen. In dem untersuchten Bereich zeigt sich, daß sich  $\Delta G$  im Rahmen der Fehlergrenze praktisch linear mit der Temperatur ändert. Ein parabolischer Verlauf von  $\Delta G$  mit der Temperatur ist jedoch nicht auszuschließen. Die berechneten Grenzwerte für  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  sind aus Tab. 5 zu entnehmen.

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, die so ermittelten Werte darauf hin zu untersuchen, ob sie quantitativ einigermaßen sinnvolle Größen darstellen. Wenn man die Modellvorstellung zugrunde legt, daß der Orientierungsplatzwechsel des Dipols nur im entsolvatisierten Zustand möglich ist und einen gewissen Raum erfordert, der durch Wegdiffusion der losgelösten Solvatmoleküle oder durch Entstehung von Löchern in der Flüssigkeit geschaffen werden kann, dann kommen folgende Beträge

der freien Enthalpie und der Entropie als verantwortlich für die Potentialschwelle in Frage:

1. Die Entsolvatisierungsenergie des Dipols in der Größenordnung einiger kcal/Mol. Bei diesem Prozeß ist die Entropiedifferenz positiv.

2. Die Aktivierungsenergie für den Translationsplatzwechsel der Lösungsmittelmoleküle. Diese besteht aus einem Energiebetrag, der notwendig ist, um das Teilchen, das diffundieren soll, aus dem Verband der Nachbarmoleküle loszulösen und einem Anteil, der aufzuwenden ist, um Platz für den Translationsplatzwechsel zu schaffen. Der zuletzt genannte Anteil ist gleich der Lochbildungsenergie. Der Gesamtbetrag der aufzuwendenden Energie dürfte zwischen 5 und 10 kcal/Mol liegen. Auch hier fällt die Entropiedifferenz positiv aus.

3. Unter Umständen kann beim Vorhandensein eines Loches in unmittelbarer Nachbarschaft des solvatisierten Dipolmoleküls nach der Entsolvatation ein Lösungsmittelmolekül direkt in das umgebende Lösungsmittel eingebaut werden, wobei ein Enthalpiebetrag frei wird, der der Differenz von Entsolvationsenergie und Lochbildungsenergie entspricht; in diesem Fall kann ein negatives  $\Delta H$  beobachtet werden, das in der Größenordnung einiger kcal/Mol liegen sollte. Hier kann die Entropiedifferenz negative Werte annehmen.

Aus diesen Überlegungen resultiert, daß maximal eine Aktivierungsenthalpie von der Größenordnung etwa 10 kcal/Mol auftreten kann. Diese würde sich zusammensetzen einmal aus der Energie des Translationsplatzwechsels, die die Lochbildungsenergie



System: Fluorenon in CS <sub>2</sub>				
$T$ °K	$\tau_0$ 10 <sup>11</sup> sec	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$
293	1,0	+ 8,39	2,4 <sub>0</sub>	20
283	1,95		2,6 <sub>8</sub>	20
273	4,57		3,0 <sub>2</sub>	19
	$\tau_1$ 10 <sup>11</sup> sec			
298	11,45	- 5,79	3,8 <sub>2</sub>	- 32
283	7,35		3,4 <sub>1</sub>	- 32
273	4,57		3,0 <sub>2</sub>	- 32

System: 9-Bromphenanthren in CS <sub>2</sub>				
$T$ °K	$\tau_0$ 10 <sup>11</sup> sec	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$
283	0,5	+ 8,42	1,9 <sub>1</sub>	22
273	0,65		1,9 <sub>6</sub>	23
263	1,05		2,1 <sub>2</sub>	23
253	2,20		2,3 <sub>9</sub>	23
243	6,70		2,8 <sub>1</sub>	23
	$\tau_1$ 10 <sup>11</sup> sec			
283	45,4	- 5,32	4,4 <sub>4</sub>	- 34
273	29,7		4,0 <sub>3</sub>	- 34
263	18,0		3,6 <sub>0</sub>	- 34
253	10,92		3,1 <sub>9</sub>	- 33
243	6,70		2,8 <sub>1</sub>	- 33

System: $\alpha$ -Chlornaphthalin in CS <sub>2</sub>				
$T$ °K	$\tau_0$ 10 <sup>11</sup> sec	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$
283	0,4	+ 8,32	1,7 <sub>8</sub>	23
273	0,8		2,0 <sub>6</sub>	22
263	1,55		2,3 <sub>2</sub>	22
253	2,80		2,5 <sub>5</sub>	22
243	5,53		2,7 <sub>2</sub>	22
	$\tau_1$ 10 <sup>11</sup> sec			
283	22,4	- 5,31	4,0 <sub>4</sub>	- 33
273	16,0		3,7 <sub>3</sub>	- 32
263	11,5		3,7 <sub>3</sub>	- 33
253	8,0		3,0 <sub>4</sub>	- 33
243	5,53		2,7 <sub>2</sub>	- 33

Tab. 5. Thermodynamische Größen für den Rotationsplatzwechsel nach EYRING und KAUFMANN, berechnet aus den Relaxationszeiten nach FRÖHLICH.

enthält und der Entsolvatationsenergie. Das wäre die obere Grenze der nach FRÖHLICH errechneten Werte. Die andere Grenze wäre gegeben durch das Auftreten einer negativen Aktivierungsenthalpie, die sich als Differenz von Entsolvatationsenergie und Lochbildungsenergie ergibt; ein plausibler Wert für diese Energiewerte wären einige kcal/Mol.

Die ermittelten Werte liegen in den angegebenen Größenordnungen, so daß das Ergebnis der Auswertung nach FRÖHLICH nicht unplausibel erscheint. Die Entropiewerte, die auffallend groß sind an den Grenzen des Spektrums, sollen hier nicht diskutiert werden, da ihre Größe von der Gültigkeit des EYRINGschen Frequenzfaktors abhängt. Die Vorzeichen lassen sich durch die Modellvorstellung verstehen.

Die hier durchgeführte Diskussion der beobachteten Ergebnisse führt dazu, daß die Grenzen der Energiewerte mehr oder weniger davon bestimmt werden, ob Löcher in der Nachbarschaft des Dipolmoleküls vorhanden sind oder nicht, d. h. sie werden auf statistische Schwankungen in der Nahordnung zurückgeführt. Voraussetzung der obigen Überlegung war, daß die Aktivierungsschritte miteinander gekoppelt sind. Es wäre auch der Fall denkbar, daß einige Schritte unabhängig voneinander verlaufen. Dann würde stets der langsamste Teilschritt die Gesamtaktivierungsenergie und damit die Relaxationszeit bestimmen.

Da die hier vorgenommene Auswertung der Messungen dielektrischer Relaxationszeiten in den Aktivierungsgrößen

1. durch das EYRING-KAUFMANNsche Modell,
2. durch die Vorstellung, daß sich nur die entsolvatisierten Dipolmoleküle drehen können, und
3. durch die Annahme einer FRÖHLICH-Verteilung bestimmt ist, erscheint es nicht sinnvoll, bei der Vielfalt der gemachten Annahmen, irgendwelche Schlüsse quantitativer Art auf den Reaktionsmechanismus des Orientierungsplatzwechsels zu ziehen. Hierzu sind weitere Messungen an einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln sowie die Kenntnis von Lösungswärmen, Selbstdiffusionskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit notwendig.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalförderungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Zurverfügungstellung von Chemikalien. Herrn Professor Dr. phil. PAUL GÜNTHER gilt unserer besonderer Dank für sein stets förderndes Interesse.