

Dipolrelaxation und Assoziation von Decylalkohol in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten

Von G. KLAGES und K. OBERMAYER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 18 a, 1125—1128 [1963]; eingegangen am 1. August 1963)

An konzentrierten Lösungen von n-Decylalkohol in sechs unpolaren Flüssigkeiten wird im Temperaturbereich von 20—50 °C neben der statischen die komplexe DK bei drei Frequenzen zwischen 145 und 577 MHz gemessen. Das daraus nach ONSAGER berechnete effektive molekulare Dipolmoment und der DK-Sprung des langwelligen Hauptdispersionsgebietes hängen bei allen untersuchten Mischungen im wesentlichen nur von der Dipolkonzentration ab; beide Größen folgen dabei auch noch dem Kurvenverlauf, der durch die homologe Reihe der reinen aliphatischen Alkohole entsprechend ihrer OH-Gruppen-Konzentration vorgegeben ist. Die Relaxationszeit der Dipolorientierung für das Hauptdispersionsgebiet ist stets kürzer als beim reinen Alkohol und sinkt mit zunehmender Verdünnung, gleichgültig ob die Viskosität der Mischungen kleiner oder größer als im reinen Alkohol ist. Thermodynamisch ist im ersten Fall eine erniedrigte Aktivierungsenergie, im zweiten aber eine erhöhte -entropie für die Relaxationszeitverkürzung ausschlaggebend.

Das sehr ausgedehnte Hochfrequenz-Absorptionsgebiet der normalen primären aliphatischen Alkohole im flüssigen Zustand läßt sich in drei Bereiche aufspalten, von denen der bei niedrigsten Frequenzen liegende die höchste Absorption hat¹. Man kann ihn durch eine DEBYE-Kurve für molekulare elektrische Dipolorientierung

$$\epsilon'' = S_1 \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}$$

mit einer einheitlichen Relaxationszeit τ_1 darstellen. Andere polare Flüssigkeiten, wie Ester² oder Chloride³, zeigen dagegen kein derartig verwickeltes dielektrisches Verhalten, insbesondere setzt die Absorption in ihnen auch erst bei höheren Frequenzen ein. Physikalisch bestimmend für das langwellige Hauptabsorptionsgebiet der Alkohole ist die Assoziation der Molekeln über Wasserstoffbrücken, wie sie sich schon durch die erhöhte statische DK oder deutlicher noch durch das aus ihr berechnete „effektive“ molekulare Dipolmoment bemerkbar macht, indem letzteres gegenüber dem Wert aus verdünnter Lösung wesentlich vergrößert ist.

Um weitere Unterlagen über die dabei zugrunde liegenden molekularen Prozesse zu gewinnen, ist es interessant, die Änderung der charakteristischen Größen dieses Hauptabsorptionsgebietes zu verfolgen, wenn der Assoziationsvorgang durch die Zwischenlagerung von unpolaren Molekeln beeinflusst und

gestört wird. Dazu liegen bereits Untersuchungen für spezielle, einzelne Beispiele vor^{4,5}. Will man jedoch entscheiden, ob bestimmte der beigemischten Molekülsorten spezifische Einflüsse ausüben, so scheint es ratsam, noch einmal ein und denselben Alkohol mit möglichst zahlreichen Lösungsmitteln zu untersuchen.

Für Messungen von Zimmertemperatur bis etwa 60 °C bietet sich dazu n-Dekanol (FP=7 °C) * an. Zur unpolaren Verdünnung sind neben rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff verwendet worden. Mit „Weißöl“ bezeichnet ist ein Paraffin der Firma Fuchs, Mannheim, das unverzweigt ist und ein mittleres Molekulargewicht von 205 hat.

Da das Hauptabsorptionsgebiet für die untersuchten Substanzen bei m-Wellen liegt, empfiehlt sich zur Bestimmung von ϵ' und ϵ'' die 2. DRUDESche Methode. Die entsprechende Apparatur und ihre Eichung wurden schon früher beschrieben⁶; sie kann jetzt für drei Meßfrequenzen bei 145, 295 und 577 MHz verwendet werden. Außerdem müssen für die Diskussion als Hilfsgrößen die statische DK ϵ_s , der Brechungsindex n_D und die Viskosität η nach bekannten Methoden bestimmt werden.

1. Statische dielektrische Eigenschaften

Die erste Aussage über die Assoziation läßt sich aus der statischen Dipol-Polarisation ableiten, indem man aus ϵ_s und n_D^2 nach der ONSAGER-Beziehung⁷

¹ C. BROTH, M. MAGAT u. L. REINISCH, Kolloid-Z. 134, 109 [1953]. — C. P. SMYTH, Dielectric Behaviour and Structure, McGraw-Hill, New York 1955, S. 105 ff.

² P. L. McGEER, A. J. CURTIS, G. B. RATHMANN u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3541 [1952].

³ E. J. HENNELLY, W. M. HESTON JR. u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4102 [1948].

⁴ M. MORIAEZ u. A. LEBRUN, Bull. Group. Ampère 9, 40 [1960].

⁵ M. MORIAEZ, Thèse Lille 1959.

* Benutzt wurde nach sorgfältiger Trocknung ein Präparat von Schuchardt, München.

⁶ G. KLAGES u. D. ROTH, Z. Naturforsch. 14 a, 628 [1959].



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

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

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

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

ein wirksames molekulares Dipolmoment μ_{eff} berechnet. Die so gewonnenen Werte setzt man am besten in Beziehung zur Zahl N der Dipole in der Volumeneinheit, weil auf diese Weise auch ein Vergleich mit den reinen Alkoholen größerer Kettenlänge möglich ist. Wie das Beispiel für 50 °C in Abb. 1 zeigt, sinkt μ_{eff} monoton mit wachsender Verdünnung, es hängt im wesentlichen allein von

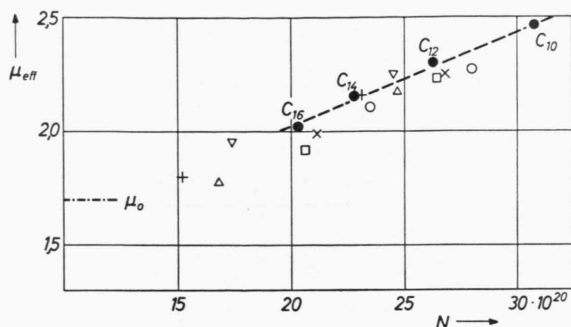


Abb. 1. Effektives Dipolmoment nach ONSAGER in Abhängigkeit von der Konzentration N der OH-Gruppen für reine normale aliphatische Alkohole ● und n-Dekanol mit unpolaren Beimischungen: ○ Schwefelkohlenstoff, × Benzol, □ Tetrachlorkohlenstoff, ▽ n-Heptan, △ Dekalin, + Weißöl. 50 °C. μ_0 ist das Dipolmoment der Alkohole aus verdünnter Lösung.

der Dipolkonzentration ab, ebenso wie übrigens bereits die Meßgröße $\epsilon_s - n_D^2$. Die chemische Natur der beigemischten unpolaren Molekeln – oder die Kettenlänge des Alkohols – spielen demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle. Dabei ist noch zu bedenken, daß der verwendeten ONSAGER-Beziehung eine Reihe von Modellvorstellungen zugrunde liegen. Sie sind bei Kettenmolekülen mit endständigem Dipol und gar bei Assoziations-Komplexen nicht besonders gut verwirklicht, so daß in einem effektiven molekularen Dipolmoment, das auf diese Weise berechnet wird, schon darin etwaige Unterschiede zwischen einzelnen Lösungsmitteln bedingt sein könnten. Als Tendenz zeichnet sich ab, daß die konzentrierten Lösungen ein etwas niedrigeres μ_{eff} nach ONSAGER besitzen als die entsprechenden reinen Alkohole. Daraus aber auf Unterschiede in den Assoziationszuständen zu schließen, wäre zumindest sehr unsicher.

Bei den kleinsten gewählten OH-Konzentrationen nähert sich μ_{eff} dem Wert aus verdünnter Lösung

von im Mittel 1,70 D⁸. Das ist aber bekanntlich nicht gleichbedeutend mit der vollständigen Auflösung der Komplexe; vielmehr durchläuft die betreffende Kurve bei noch weiterer Verdünnung ein Minimum, das als Ausdruck einer dann vorherrschenden unpolaren Assoziation⁹, etwa in Form zyklischer Komplexe¹⁰, zu deuten ist. – Mit sinkender Temperatur steigt μ_{eff} bei allen untersuchten Beispielen an, d. h. die polare Assoziation nimmt zu. Dabei ist die Steigerung etwa dieselbe wie bei den aliphatischen Alkoholen gleicher Dipolkonzentration, so daß sich auch aus der Temperaturabhängigkeit der statischen Eigenschaften keine Hinweise auf Besonderheiten für die Lösungen ergeben.

2. Dispersion und Absorption

Die bei drei Frequenzen bestimmten Werte für ϵ' und ϵ'' genügen zusammen mit der statischen DK, um die DEBYE-Kurve des Hauptabsorptionsgebietes festzulegen. Das ist sowohl mit der Darstellung nach COLE und COLE¹¹ in der ϵ' , ϵ'' -Ebene als Halbkreis (Abb. 2) als auch aus den Dispersions- und Absorptionskurven selbst in Abhängigkeit von der mit großer Genauigkeit bekannten Frequenz möglich. Da am kurzwelligen Ende dieser Kurven sich bereits die Absorption des folgenden Gebietes bemerkbar macht, muß man beim Zeichnen der Halbkreise von Abb. 2 vor allem die Meßpunkte bei niedrigen Frequenzen berücksichtigen, während die bei kleinem ϵ' etwas oberhalb davon zu liegen kommen und hier mehr der qualitativen Kontrolle dienen.

Aus den so gewonnenen Kurven wird der hochfrequente Grenzwert der DK $\epsilon_{\infty 1}$, bzw. der DK-Sprung $S_1 = \epsilon_s - \epsilon_{\infty 1}$ für die anomale Dispersion ermittelt, die zum Hauptabsorptionsgebiet gehört. $S_1/2$ ergibt bekanntlich auch den Maximalwert von ϵ'' bei einer DEBYE-Kurve. $\epsilon_{\infty 1}$ steigt hier mit der Temperatur um durchschnittlich 0,1 bis 0,2 zwischen 20 °C und 50 °C an, während es zum Unterschied beim reinen Alkohol in diesem Temperaturbereich konstant bleibt⁶. Danach muß in den Mischungen der Gesamt-DK-Sprung der anderen, hochfrequenten Dispersionsgebiete, die bei Mikrowellen liegen, mit steigender Temperatur noch zunehmen. Die zu ihnen beitragenden Zustände der Dipolmoleküle treten also im thermischen Gleichgewicht entsprechend etwas

⁷ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN II. 3. Teil. – C. P. SMYTH u. W. N. STOOPE, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3312 [1929].

⁹ Siehe auch G. KLAGES u. G. KREMLING, Z. Naturforschg. **5 a**, 675 [1951].

¹⁰ C. BROU u. A. SOULARD, Bull. Group. Ampère **8**, 9 [1959].

¹¹ K. S. COLE u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 [1941].

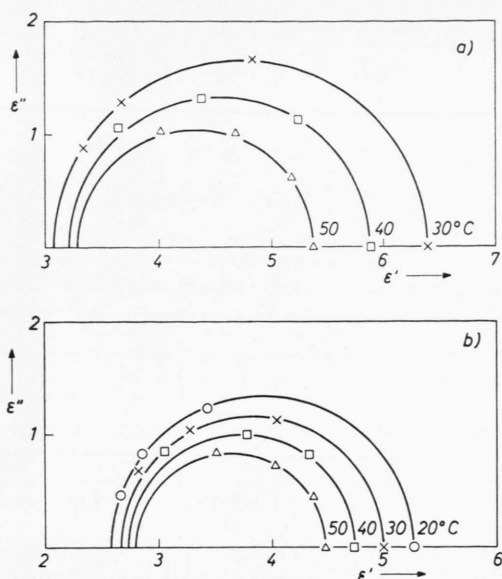


Abb. 2. COLE-Kreise für das Hauptabsorptionsgebiet von n-Dekanol in a) Schwefelkohlenstoff und b) Dekalin. Unpolare Beimischung 25 Mol-Proz.

häufiger auf; es werden solche sein, die sich nicht innerhalb einer Assoziationskette befinden. Dabei handelt es sich aber für den Sprung S_1 des uns hier vornehmlich interessierenden Hauptdispersionsgebietes nur um einen mehr untergeordneten Effekt, wie aus Abb. 3 zu erkennen ist. Danach fällt $\epsilon_s - \epsilon_{\infty 1}$ mit wachsender Verdünnung der Dipole zwar stärker als die Konzentration ab und geht schon zwischen 10 und $20 \cdot 10^{20}$ Dipolen in der Volumeneinheit gegen verschwindende Werte, worin sich wieder die schnell zunehmende Auflösung der Komplexe dokumentiert; aber der Absolutwert ist auch bei 50°C für Mischungen nur wenig kleiner als für

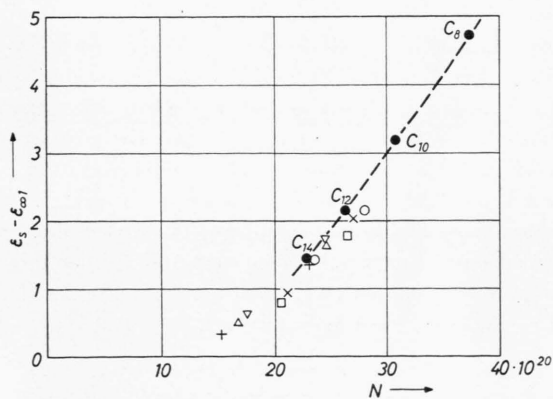


Abb. 3. Sprung $S_1 = \epsilon_s - \epsilon_{\infty 1}$ des Hauptabsorptionsgebietes bei 50°C von konzentrierten n-Dekanollösungen (Bezeichnungen wie in Abb. 1).

die entsprechenden reinen Alkohole, soweit ein Vergleich möglich ist.

Früher⁶ war dazu mit dem Quotienten $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty 1}) / (\epsilon_{\infty 1} - n_D^2)$ das Verhältnis der beiden Sprünge betrachtet worden. Dieses erweist sich aber bei den jetzigen Meßergebnissen als weniger geeignet, schon weil n_D zwischen den einzelnen Mischungen variiert, wodurch der kleinere Nenner erheblich beeinflusst wird. Außerdem ist er auch noch wegen der Meßunsicherheit, die in $\epsilon_{\infty 1}$ liegt, mit einem verhältnismäßig hohen Fehler behaftet. So erklärt es sich, daß für diesen Quotienten kein klarer gesetzmäßiger Zusammenhang mit der Dipolkonzentration zu finden ist; insbesondere ist er nicht stets kleiner als in den entsprechenden reinen aliphatischen Alkoholen, wie es ursprünglich bei CCl_4 -Mischungen gefunden wurde.

Aus der Lage der DEBYE-Kurve über der Frequenzachse ergibt sich die *Relaxationszeit* τ_1 , die eine Aussage über die dynamischen Verhältnisse beim Umordnen und Umorientieren der OH-Gruppen innerhalb der Assoziationsketten liefert. Sie sollte nach der ursprünglichen DEBYESchen Orientierungstheorie¹² für molekulare Dipole mit der Viskosität der Flüssigkeit sich linear ändern. Wenn auch die dortigen Voraussetzungen ihrer Richtungsänderung durch Drehung allein unter kontinuierlicher viskoser Behinderung hier für die assoziierten Alkohole keineswegs erfüllt sind, so ist es doch zweckmäßig, die Änderungen von Relaxationszeit und Viskosität miteinander zu vergleichen (Abb. 4). Danach folgt τ_1 , wenn die Viskosität der Mischung niedriger als beim reinen Dekanol ist, dieser Tendenz, wobei Schwefelkohlenstoff relativ zu den längsten Relaxationszeiten führt. Bei höheren Temperaturen (50°C) ist dieser Abfall von τ_1 mit sinkender Viskosität nicht ganz so ausgeprägt. Die Änderung ist aber auch bei 20° , ebenso wie in der homologen Reihe der normalen Alkohole, schwächer als linear mit η — bei letzteren würde die einfache DEBYESche Theorie wegen der Volumenänderung der Molekeln sogar noch eine stärkere Abhängigkeit vorhersagen —.

Die Mischungen mit Weißöl sind viskoser als Dekanol, trotzdem sinkt auch in ihnen die Relaxationszeit mit steigender Verdünnung ab, ähnlich wie es schon von MORIAEZ⁵ an 2-Äthyl-1-Hexanol in Paraffin beobachtet ist.

¹² Siehe P. DEBYE, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929. Leipzig 1929.

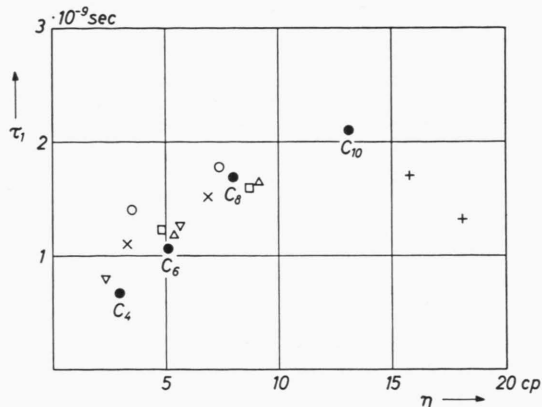


Abb. 4. Relaxationszeit τ_1 des Hauptabsorptionsgebietes und Viskosität von konzentrierten Dekanol-Lösungen bei 20 °C (Bezeichnungen wie in Abb. 1).

Weiteren Aufschluß über die dynamischen Vorgänge erlaubt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit, wenn man daraus die *thermodynamischen Aktivierungsgrößen* für die Dipolorientierung nach EYRING und KAUFMANN¹³ berechnet. In dem hier dafür zur Verfügung stehenden Temperaturintervall von 30° ändert sich $\ln \tau_1$ linear mit $1/T$, während häufig für größere Temperaturbereiche besonders in der Nähe des Schmelzpunktes davon Abweichungen gefunden werden⁴. Die Ergebnisse U_τ und S_τ für die dielektrische Dipol-Polarisation und ebenso die Aktivierungsenergie U_η für die viskose Strömung findet man in Tab. 1. Wie schon früher für die reinen Alkohole festgestellt⁶, beobachtet man auch hier, daß U_τ durchweg um etwa 4 kcal/Mol höher ist als U_η , ein Betrag, der mit der Bindungsenergie einer H-Brücke gut übereinstimmt. Wir können darin die Vorstellung weiter unterstützt sehen, daß zur Umorientierung der OH-Gruppen innerhalb der Assoziationsketten die Lösung einer einzigen Brücke notwendig ist. Mit der Verdünnung sinkt die beobachtete Differenz im Mittel um einige Prozent, jedoch sind diese Unterschiede noch innerhalb der Meßunsicherheit. — Andererseits deutet die bei Viskosität und Dipolorientierung gleiche Änderung der Aktivierungsenergien in den Mischungen darauf hin, daß für beide Bewegungen verwandte mechanische Prozesse im molekularen Bereich maßgebend sind.

Lösungs- mittel	N 10^{20} cm^{-3}	U_τ kcal/ Mol	U_η kcal/ Mol	$U_\tau - U_\eta$ kcal/Mol	S_τ cal/Mol Grad
Schwefel- kohlen- stoff	28,6	9,6	5,6	4,0	14,9
	24,0	8,7	4,4 ₅	4,2 ₅	11,5
Benzol	27,4	9,3 ₅	5,3	4,0 ₅	13,4
	21,6	8,5	4,6	3,9	11,4
Tetra- chlor- kohlen- stoff	27,0	9,6	5,7	3,9	14,4
	21,0	8,7	4,8 ₅	3,8 ₅	11,9
n-Heptan	25,1	8,7	4,8	3,9	11,8
	17,8	6,9 ₅	3,2	3,7 ₅	7,0
Dekalin	25,0	10,1	5,9	4,2	15,9
	17,3	9,0	4,9	4,1	12,8
Weißöl	23,6	10,9 ₅	6,9 ₅	3,9	18,7
	15,8	11,2	7,2	4,0	20,0
n-Deka- nol (rein)	31,5	10,7	6,4	4,3	17,5

Tab. 1. n-Dekanol in konzentrierten Lösungen. Aktivierungsenergie der Dipolorientierung U_τ und der Viskosität U_η ; Aktivierungsentropie der Dipolorientierung S_τ . N Konzentration der OH-Gruppen bei 20 °C.

Interessant ist noch ein Vergleich zwischen den fünf Beimischungen niedrigerer Viskosität (Gruppe I) und dem Weißöl mit höherer: Durch das Beifügen beider Gruppen wird die Relaxationszeit erniedrigt, wie schon in Abb. 4 festgestellt; dabei sind aber thermodynamisch verschiedene Größen maßgebend. In Gruppe I wird U_τ durchweg mit der Verdünnung kleiner, gleichzeitig sinkt auch S_τ . Beide haben entgegengesetzten Einfluß auf die Relaxationszeit, so daß hier die Verringerung von U_τ in ihrer Wirkung überwiegt. In der Gruppe II (Weißöl) ist es dagegen gerade umgekehrt: Die verkürzte Relaxationszeit beruht hier auf einem stärkeren Ansteigen von S_τ , während die Aktivierungsenergie ebenfalls leicht ansteigt, den thermodynamischen Eigenschaften der Viskosität entsprechend. Im aktivierten Zustand, der eine Umorientierung des Dipols erlaubt, dürfte daher die Ordnung seiner Umgebung stärker gegenüber der im Grundzustand herabgesetzt sein, als es bei den anderen Lösungsmitteln mit kleinerem Molekülvolumen und beim reinen Decylalkohol der Fall ist. Nach der statistischen Deutung der Aktivierungsentropie gibt es dann mehr Möglichkeiten zur Richtungsänderung des Dipols, wodurch die Relaxationszeit verkürzt ist.

Es sei auch hier vielfach dafür gedacht, daß die Ausführung der Messungen durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr unterstützt wurden.

¹³ S. GLADSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941. — W. KAUFMANN, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 12 [1942].