

Dielektrische Relaxation starrer Dipolmoleküle bei verdünnter Lösung in cyclischen Kohlenwasserstoffen

U. EICHHOFF und F. HUFNAGEL

Physikalisches Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. **20 a**, 630—631 [1965]; eingegangen am 9. März 1965)

Dielektrische Relaxationsmessungen an verdünnten Lösungen starrer Dipolmoleküle in Cyclohexan führten in einer früheren Arbeit¹ zu dem Ergebnis, daß sich die Mehrheit der untersuchten Dipolmolekeln mit sehr kurzen Relaxationszeiten orientieren, verglichen mit dem Verhalten in anderen Lösungsmitteln ähnlicher oder gar kleinerer Viskosität. Zur Frage, ob Cyclohexan hier eine Sonderstellung einnimmt, haben wir jetzt die Mikrowellenabsorption einiger starrer polarer Molekeln gemessen, wenn sie in dem damit chemisch verwandten Methylcyclohexan und Dekalin gelöst sind.

Die Relaxationszeiten sind aus dem Imaginärteil der komplexen DK zwischen 60 und 0,7 cm Wellenlänge bei 20 °C und der Dispersionsstufe $\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2$ gewonnen, wobei $\Delta\epsilon_s$ bzw. Δn_D^2 die DK-Differenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel im statischen bzw. optischen Bereich bedeuten. Läßt sich die Orientierung der Dipolmolekeln nicht mit nur einer Relaxationszeit beschreiben, kennzeichnen wir ihr Relaxationsverhalten durch die mittlere Relaxationszeit nach FRÖHLICH² und die Verflachung v der Absorptionskurve gegenüber einer DEBYE-Kurve. v ist ein Maß für die Breite der Relaxationszeitverteilung (Tab. 1).

Bildet man zu einer ersten Übersicht die Verhältnisse τ/η , wobei η die Viskosität des Lösungsmittels ist, so läßt das einfache hydrodynamische Modell Zahlenwerte erwarten, die unabhängig vom speziellen Lösungsmittel sind. Tab. 1 zeigt jedoch, daß τ/η im Vergleich zu Benzol wiederum viel zu klein ist. Dies ist bei den kleinen Dipolmolekeln, wie Tetrahydrofuran, t-Butylchlorid, 2,2-Dichlorpropan besonders deutlich ausge-

prägt; verglichen mit den früheren Ergebnissen in Cyclohexan (5. Spalte, Tab. 1), fallen in Dekalin die τ/η -Verhältnisse noch kleiner aus, während sie bei Methylcyclohexan in der Regel um ca. 25% höher liegen. In p-Xylol, einem Lösungsmittel mit vergleichsweise langgestreckten Molekülen, sind sie gegenüber Benzol nicht herabgesetzt, sondern liegen innerhalb der Schwankungen, wie man sie auch bei Heptan und Tetralorkohlenstoff findet.

In den gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dekalin besteht demnach allgemein nicht mehr die aus dem hydrodynamischen Modell folgende Proportionalität zwischen τ und η ; besonders große Abweichungen zeigen solche Dipolmoleküle, die klein sind im Vergleich zur Lösungsmittelmolekel. Nun darf aber vornehmlich für letztere nicht erwartet werden, daß die Viskosität, die mit translatorischen Platzwechselprozessen der Lösungsmittelmoleküle zusammenhängt, von größerem Einfluß auf die Dipolorientierung und damit auf die Größe der Relaxationszeit sein wird. Andererseits stimmt auch die Proportionalität der Relaxationszeit mit dem Volumen der Dipolmolekel, wie sie die hydrodynamische Theorie ergibt, hier nicht mit den Erfahrungen überein.

Deshalb wollen wir nun umgekehrt versuchen, die in einem Lösungsmittel gemessenen Relaxationszeiten charakteristischen Parametern der Dipolmoleküle allein zuzuordnen. Hierzu bieten sich die stochastischen Näherungsansätze an, wie sie von KAUFMAN³ und EYRING⁴ mit Erfolg für Platzwechselprozesse von Teilchen innerhalb einer Flüssigkeit verwendet wurden. Die dort benutzten Exponentialansätze sind hier auf die Orientierung von Dipolmolekülen in einem unpolaren Lösungsmittel zu übertragen.

Von der Vorstellung ausgehend, daß die Orientierungsgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Linear-dimension der Dipolmolekeln bestimmt ist, in die das Moment weist, benutzen wir versuchsweise einen „Wir-

Nr.	Dipolmolekül	τ/η	Relativwerte von τ/η gegenüber (τ/η) -Benzol in				r_{eff} Å
		Benzol $\eta=0,65$ cp.	p-Xylol $\eta=0,64$ cp.	Methylcyclohexan $\eta=0,73$ cp.	Dekalin $\eta=2,22$ cp.	Cyclohexan $\eta=0,97$ cp.	
1	Tetrahydrofuran	3,85 (8)	—	0,53 (14)	0,22 (8)	0,37	2,30
2	Tert. Butylchlorid	4,50 —	1,28 (10)	0,65 —	0,27 (7)	0,595	2,45
3	2,2-Dichlorpropan	4,92 (6)	1,11 (15)	0,66 (6)	0,28 (8)	0,56	2,50
4	Pyridin	6,42 (10)	0,83 ₅ (15)	0,50 (8)	0,20 (10)	0,43	2,70
5	Chlorcyclohexan	15,9 —	—	0,58 (10)	0,34 (15)	0,48	3,50
6	Nitrobenzol	20,5 —	1,12 —	0,56 ₅ (10)	0,32 (16)	0,44	3,70
7	Chinolin	14,2 —	— —	0,85 (14)	0,67 (14)	0,725	3,65
8	p-Chlortoluol	25,7 —	— —	0,95 (12)	0,57 ₅ (10)	0,70	4,15
9	9-Bromphenanthren	60,0 —	1,09 —	0,96 —	0,62 —	0,76	4,65

Tab. 1. τ/η in den verschiedenen Lösungsmitteln; Prozentuale Verflachung v der Absorptionskurven in Klammern, Wirkungsradius r_{eff} , s. Text.

¹ F. HUFNAGEL u. H. KILP, Z. Naturforsch. **18 a**, 769 [1963].

² H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford 1949, S. 90 ff.

³ W. KAUFMAN, Rev. Mod. Phys. **14**, 12 [1942].

⁴ S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, London 1941, S. 544 ff.



kungsradius“ r_{eff} : Nach dem PERRIN-Modell sei in das Molekül ein Ellipsoid einbeschrieben und die sich daraus ergebende Entfernung vom Schwerpunkt zur Peripherie in Momentrichtung mit r_{eff} bezeichnet. Rechnerisch lassen sich diese effektiven Radien leicht aus den Atomradien unter Berücksichtigung der Valenzwinkel zusammensetzen, indem man den endständigen Atomen die von FISCHER⁵ vorgeschlagene Wirkungssphäre von 0,5 Å zuschlägt. In der letzten Spalte von Tab. 1 sind einige Beispiele so gewonnener Werte für r_{eff} angegeben.

Nun liegen bei einer Darstellung von $\ln \tau$ gegen r_{eff} die Meßpunkte in sehr guter Näherung auf Geraden. Ein dafür charakteristisches Beispiel sieht man in Abb. 1 für Methylcyclohexan; aber auch für Benzol, p-Xylol, Dekalin und Cyclohexan ergeben sich mit denselben Werten für r_{eff} Geraden. Darüber hinaus findet man

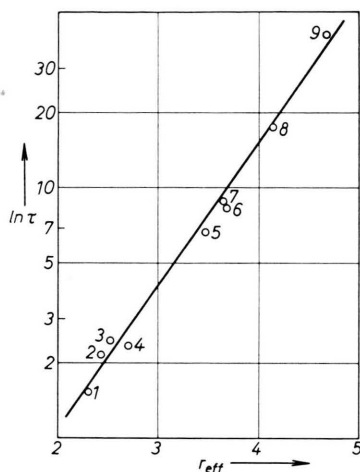


Abb. 1. Relaxationszeiten in Methylcyclohexan, aufgetragen gegen den Wirkungsradius r_{eff} . Die den Meßpunkten entsprechenden Dipolmoleküle sind in Tab. 1 verzeichnet.

mit Hilfe der aus früheren Messungen gewonnenen Relaxationszeiten in Heptan und Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls einen entsprechenden linearen Zusammenhang, der stets über mehr als eine Zehnerpotenz in der Relaxationszeit gültig ist. Schreibt man diese empirische Beziehung

$$\tau = \tau_0 \exp \{ \sigma \cdot r_{\text{eff}} \},$$

so liegen die Konstanten τ_0 , wie sie sich aus den Ordinatenabschnitten ergeben, in der Größenordnung der molekularen Stoßzeiten, in gutem Einklang mit der EYRING-KAUZMANSchen Platzwechseltheorie. Für Heptan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und p-Xylol stimmen sie sogar mit dem Wert von $h/kT = 1,64 \cdot 10^{-13}$ sec bei 20 °C gut überein, sind jedoch für die letzten vier Lösungsmittel in Tab. 2 deutlich kürzer. Die Sonderstellung dieser Lösungsmittel hinsichtlich der nach der hydrodynamischen Theorie viel zu kleinen τ/η -Werte finden wir in den Stoßzeitfaktoren ausgedrückt. Der Exponentialfaktor σ nimmt allgemein mit der Viskosität zu; er ist näherungsweise $\ln \eta$ proportional.

Lösungsmittel	$\tau_0 \cdot 10^{13}$ sec	σ (Å) ⁻¹	η (cp)
Heptan	1,62	1,05	0,41
Tetra	1,57	1,28	0,97
Benzol	1,55	1,21	0,65
p-Xylol	1,66	1,20	0,64
Methylcyclohexan	0,76	1,37	0,73
Cyclohexan	0,87	1,32	0,97
Dekalin	1,01	1,385	2,22
Nujol ⁸	0,053	2,56	210

Tab. 2. Konstanten der empirischen Beziehung für die Relaxationszeit in unpolaren Lösungsmitteln: Stoßzeitfaktor τ_0 , Exponentialfaktor σ und Viskosität η .

Ein Vergleich unserer empirischen Beziehung zwischen Relaxationszeit und effektiven Wirkungsradius mit der EYRINGSchen Formel führt zu einem linearen Zusammenhang zwischen ΔH^\ddagger und r_{eff} und auch zwischen ΔS^\ddagger und r_{eff} . Voraussetzung dafür wäre aber, daß eine Temperaturabhängigkeit

$$\sigma = (1/R) (c_1/T - c_2)$$

besteht, wobei c_1 und c_2 die Proportionalitätsfaktoren zwischen ΔH^\ddagger bzw. ΔS^\ddagger und r_{eff} bedeuten. Wegen des relativ kleinen Temperaturintervalls, das sich bei den hier erwähnten Lösungsmitteln meßtechnisch erfassen läßt, ist die separate Bestimmung von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger leider recht ungenau, weshalb auch in der Literatur bisher sehr selten Daten dazu verzeichnet sind. Unsere früheren Messungen in Cyclohexan¹ und Benzol⁶ scheinen jedoch diese Proportionalität zu bestätigen. Die schon von KAUZMAN und in jüngster Zeit von HIGASI⁷ aufgezeigte Proportionalität zwischen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger würde gleichfalls dem entsprechen.

⁷ K. HIGASI, Dielectric Relaxation and Molecular Structure, Hokkaido University, Sapporo (Japan) 1961, S. 12.

⁶ P. KNOBLOCH, Diplomarbeit, Mainz 1962.

⁸ R. S. HOLLAND, G. M. ROBERTS u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 20 [1956].