

Mikrowellen-Relaxation von Decylalkohol in Mischung mit unpolaren Flüssigkeiten

G. KLAGES und N. ROTH*

Physikalisches Institut, Abteilung Mikrowellenphysik, der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **23 a**, 171—178 [1968]; eingegangen am 27. September 1967)

An reinem n-Decylalkohol, sowie seinen konzentrierten und verdünnten Lösungen in vier unpolaren Flüssigkeiten wurde zwischen 20 und 60°C die komplexe DK bei 9,4, 19,5 und 34,8 GHz gemessen. Wenn man die Anteile abtrennt, die das Hauptabsorptionsgebiet bei diesen Frequenzen noch beiträgt, erhält man ein Mikrowellengebiet anomaler Dispersion, das allein von Prozessen mit Kurzzeitrelaxation herrührt. Dazu gehört eine Verteilung von Relaxationszeiten, die in erster Näherung durch zwei diskrete Werte zu beschreiben ist. Die so erhaltenen charakteristischen Daten — Dispersionsstufe, Relaxationszeit und Aktivierungsenergie — werden von sehr verdünnter Lösung, die nur Einzelmoleküle enthält, bis zur reinen Dipolflüssigkeit verfolgt und geben bei der Diskussion Hinweise auf die zugrundeliegenden molekularen Vorgänge. Danach ist die kürzeste Zeitkonstante der Eigenbewegung von polaren Molekülgruppen zuzuordnen, in verdünnter Lösung allein der OH-Gruppe. Die Dipolorientierung mit längerer Relaxationszeit dagegen hat quantitativ alle Kennzeichen, die von der rotatorischen Bewegung ganzer, starrer oder flexibler Moleküle bekannt sind. Zu ihr müssen bei konzentrierten Mischungen aber noch andere Strukturen beitragen als allein Monomere, wie aus dem Relaxationszeitspektrum des Einzelmoleküls in verdünnter Heptanlösung folgt. Bei Benzol treten durch eine spezifische Wechselwirkung mit der OH-Gruppe erhebliche Verschiebungen in der Relaxationszeit-Verteilung auf, die sich noch bei höheren Alkoholkonzentrationen bemerkbar machen.

Die primären normalen aliphatischen Alkohole größerer Kettenlänge besitzen im flüssigen Zustand ein Gebiet anomaler Dispersion, das von m-Wellen bis zu Sub-mm-Wellen reicht^{1,2}. Die Absorptions- und Dispersionskurven lassen sich in ihrem langwelligen Verlauf durch eine einzige Relaxationszeit beschreiben, und die zugehörige Hauptdispersionsstufe ist charakteristisch für die Assoziation der Alkoholmolekülen über Wasserstoffbrücken. Bei Verdünnung durch unpolare Lösungsmittel lösen sich die Komplexe successive auf, der Anteil dieser Stufe an der gesamten Dispersion nimmt ab, und die Relaxationszeit wird kürzer³.

Daran schließt sich bei Mikrowellen ein sehr ausgedehnter Ausläufer in den Meßkurven an, zu dem Relaxationsvorgänge der elektrischen Dipolorientierung mit mehreren kürzeren Zeitkonstanten gehören^{4,5}. Da aber wegen der starken Assoziation der Alkohole in der reinen Flüssigkeit diese hochfrequenten Relaxationsvorgänge nur einen kleinen Beitrag zur gesamten DK-Stufe liefern, sind die aus den Meßwerten abzuleitenden Angaben über das zugehörige Relaxationszeitspektrum nicht sehr

sicher. Will man Aussagen über die dafür maßgebenden molekularen Strukturen und Bewegungsvorgänge machen, scheinen daher weitere Untersuchungen an Mischungen mit unpolaren Lösungsmitteln und bei höheren Temperaturen nützlich^{4,5a}, also unter Bedingungen, bei denen der Assoziationsgrad herabgesetzt ist. Darüber hinaus empfiehlt es sich, die dielektrischen Eigenschaften des monomeren Alkohols bei sehr großer Verdünnung und von anderen ähnlichen Kettenmolekülen mit zur Diskussion heranzuziehen. Es ist zu erwarten, daß damit mehr gesicherte Informationen über die Prozesse gewonnen werden, die in den flüssigen Alkoholen zur Umorientierung molekularer Dipole führen. — Als aliphatischen Alkohol nehmen wir für den Meßbereich von 20 bis 60°C n-Decylalkohol, dessen bereits vorliegende Daten³ für das Hauptabsorptionsgebiet wir hier bei der Auswertung benötigen.

Experimentelles

Um den Mikrowellenanteil der gesamten Dispersion zu ermitteln, wird die komplexe Dielektrizitätskonstante ϵ

⁴ C. BROT, Thèse Paris 1956, C. R. Acad. Sci. Paris **239**, 160 [1954]; **240**, 1989 [1955], Ann. Phys. (Paris) **13**, 714 [1957].

⁵ S. K. GARG u. C. P. SMYTH, J. Chem. Phys. **69**, 1295 [1965].

^{5a} M. MORIAMEZ, Arch. Sci. (Geneve), 7. Coll. Amp. **11**, 90 [1958].

*gegenwärtige Adresse: Kalle AG, Wiesbaden-Biebrich, TEK
¹ C. BROT, M. MAGAT u. L. REINISCH, Kolloid-Z. **134**, 101 [1953].

² G. KLAGES u. D. ROTH, Z. Naturforsch. **14a**, 628 [1959].
³ G. KLAGES u. K. OBERMAYER, Z. Naturforsch. **18a**, 1125 [1963].



$= \epsilon' - i\epsilon''$ der Mischungen bei drei Frequenzen gemessen. Zwei neu gebaute Meßapparaturen im X- und K-Band arbeiten nach einer Methode ähnlich der von POLEY⁶. Man variiert dabei die Länge eines mit der Flüssigkeit gefüllten Hohlleiterstückes durch Verschieben seines metallischen Kurzschlusses. Diese Meßzelle ist vorn durch einen reflexionsfreien Teflonquader flüssigkeitsdicht abgeschlossen, und das Hohlrohr selbst setzt sich homogen bis zum Generator fort. Mit Richtkoppler und Meßleitung werden die einzelnen Maxima gemessen, die der Reflexionsfaktor der Flüssigkeitsschicht bei Änderung ihrer Länge annimmt. ϵ' und ϵ'' erhält man dann aus dem Abstand der Maxima und durch eine geeignete Kombination von zwei ihrer Beiträge, bei starker Dämpfung auch des konstanten Wertes für sehr lange Flüssigkeitsschicht. Bis herab zu $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-2}$ — das entspricht hier etwa 30 Mol% Dekanol in Benzol — muß man mit maximalen Meßfehlern von 2% in ϵ' und 4% in ϵ'' rechnen. Auch für schwächere Konzentrationen bis etwa $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-3}$ ließen sich diese Apparaturen verwenden, allerdings mit steigendem relativen Fehler für ϵ'' .

Bei der dritten Meßapparatur im Q-Band⁷ fällt im freien Raum unter kleinem Einfallswinkel die Welle aus einem Horn auf die Flüssigkeit, die in einem oben offenen, metallischen Topf hochsteigt. Im Prinzip der Meßmethode und der Auswertung** entsteht dadurch kein Unterschied zu den Hohlleiteranordnungen.

Für Absorptionsmessungen in sehr verdünnter Lösung stehen 5 Meßapparaturen zwischen 60 und 0,7 cm Luftwellenlänge bei 20°C zur Verfügung⁸. Bei den Alkoholen werden alle Meßwerte auf unendliche Verdünnung extrapoliert, da sie wegen der beginnenden Assoziation schon bei 2 Mol% nicht mehr der Konzentration proportional sind.

n-Dekanol wurde bezogen von Schuchardt, München; die Substanz wurde rein in ihren dielektrischen und optischen Daten mit einem Muster von Eastman Org. Chem. und einem Analysenpräparat der G. C. Chemie Lab.-Gesellschaft, Berghausen verglichen, ohne daß Abweichungen außerhalb der Meßfehlergrenzen zu beobachten waren. Als Lösungsmittel dienten Benzol p.a. von Merck, n-Heptan reinst von Ruhr-Chemie Oberhausen, Dekalin reinst von Schuchardt und ein Paraffin-Öl der R. Fuchs Mineralöl-Werke Mannheim mit einem mittleren Molekulargewicht von 205, im folgenden als „Weißöl“ bezeichnet.

Das Einzelmolekül in verdünnter Lösung

Wir gehen aus von Absorptionsmessungen an sehr verdünnten Lösungen in n-Heptan und Benzol (Abb. 1 u. 2). Um die gewonnenen Absorptionskurven molekularphysikalisch sinnvoll zu interpretieren, wurde parallel dazu das schon früher⁹

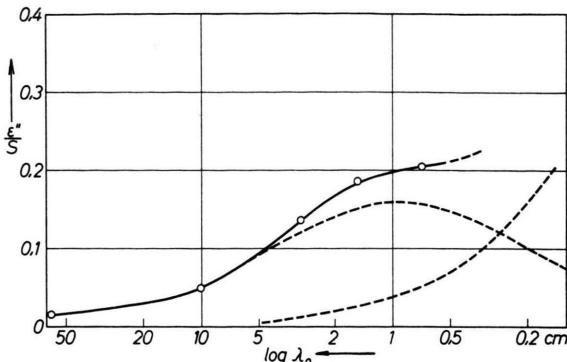


Abb. 1. n-Dekanol sehr verdünnt in n-Heptan. Absorptionskurve bei 20°C. Gestrichelt: Zerlegung nach (2).

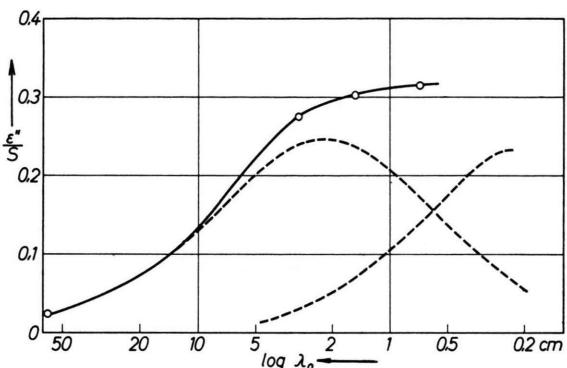


Abb. 2. n-Dekanol sehr verdünnt in Benzol. Absorptionskurve bei 20°C. Gestrichelt: Zerlegung nach (2).

bei längeren Wellen untersuchte, strukturähnliche n-Dodecylchlorid in beiden Lösungsmitteln gemessen (Abb. 3). Auch zu diesen Kurven gehört eine Verteilung von Relaxationszeiten, da sie bei einer

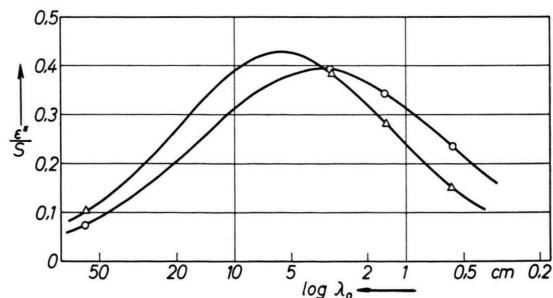


Abb. 3. n-Dodecylchlorid. Absorptionskurve bei 20°C in verdünnter Lösung von n-Heptan o und Benzol △.

⁶ J. PH. POLEY, Thesis Delft 1955; L'Onde Electr. **35**, 455 [1955].

⁷ M. SCHÜNZEL u. M. STOCKHAUSEN, Z. angew. Phys. **21**, 508 [1966].

** M. SCHÜNZEL haben wir für die Durchführung dieser Messungen sehr zu danken.

⁸ Siehe G. KLAGES u. P. KNOBLOCH, Z. Naturforsch. **20a**, 580 [1965].

⁹ G. KLAGES u. R. LANGPAPE, Z. Naturforsch. **15a**, 964 [1960].

einziges Relaxationszeit in dieser Darstellung den Maximalwert 0,5 erreichen müßten. Als erste Näherung, die Angaben über den Schwerpunkt τ_0 der Verteilung und ihre Breite p enthält, kann ein Relaxationszeitspektrum nach FRÖHLICH¹⁰ zu ihrer Darstellung herangezogen werden:

$$\frac{\epsilon''}{S} = \frac{1}{p} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(2 \sinh \frac{p}{2} \frac{\omega \tau_0}{1 + (\omega \tau_0)^2} \right) = F(p, \tau_0). \quad (1)$$

$S = \Delta \varepsilon_0 - \Delta \varepsilon_\infty$ ist dabei die beobachtete Dispersionsstufe, wenn Δ die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel bezeichnet. Ihre Ursache hat diese Verteilung in der Flexibilität der aliphatischen Kette und einer behinderten Eigenrotation der endständigen polaren Gruppe⁹.

Mit denen des Chlorids verglichen, verlaufen die Absorptionskurven des Alkohols im cm-Wellenbereich aber flacher und unsymmetrisch. Das deutet auf einen zusätzlichen Absorptionsbereich hin, bei mm-Wellen beginnend, der durch die Eigenbeweglichkeit der OH-Gruppe entsteht. Es bietet sich daher eine analytische Darstellung

$$\frac{\epsilon''}{S} = G_2 F(p, \tau_{02}) + G_3 \frac{\omega \tau_3}{1 + (\omega \tau_3)^2}; \quad G_2 + G_3 = 1 \quad (2)$$

an. (Der Index 1 soll für das Hauptabsorptionsgebiet in assoziierten Alkoholen vorbehalten bleiben.) Die Gewichte G_2 und G_3 geben die prozentualen Anteile der Orientierungspolarisation an, die an dem betreffenden Relaxationsvorgang beteiligt sind. Für die Umorientierung der OH-Gruppe ist dabei ein Prozeß mit einer einzigen Relaxationszeit angenommen, ein sogenannter Debye-Term. Die Breite p der FRÖHLICH-Verteilung für die Beweglichkeit des flexiblen Moleküls wird beim Alkohol nicht größer sein als beim Chlorid, zumal dessen Kette etwas länger ist. Übernimmt man diesen als oberen Grenzwert, so ergeben sich für die Relaxationszeiten und Gewichte die in Tab. 1 zusammengestellten Werte.

Lösungs-mittel	n-Dekanol				n-Dodecyl-chlorid	
	G_2	τ_{02}	p	τ_3	τ_0	p
n-Heptan	0,40 (0,30)	(ps) (8,5)	2,8 (0)	(ps) (0,5)	(ps) 17	2,8
Benzol	0,55 (0,45)	11,1 (15,4)	2,1 (0)	1,2 (1,75)	27	2,1

Tab. 1. Verdünnte Lösung. Relaxationszeitspektrum zur Mikrowellenabsorption nach (2); mit zwei diskreten Relaxationszeiten (in Klammern).

Rein formal läßt sich der durch Meßpunkte festgelegte Teil der Absorptionskurven von Abb. 1 und 2 auch aus einem Spektrum mit 2 diskreten Relaxationszeiten ableiten, d.h. durch Überlagerung von zwei Debye-Kurven beschreiben. Die dabei sich ergebenden Daten sind in Tab. 1 eingeklammert hinzugefügt. Sie stellen Grenzwerte für Relaxationszeiten und Gewichte dar und zeigen damit, in welcher Richtung eine Änderung der zunächst unter Heranziehung des Chlorides abgeleiteten Werte mit den Meßergebnissen verträglich wäre.

Ein auffallendes Ergebnis dieser Analysen ist das unterschiedliche Verhalten des Alkoholmoleküls in Benzol und Heptan als Lösungsmittel, das schon durch die in Benzol höheren ϵ''/S -Werte bei cm-Wellen (Abb. 2 verglichen mit Abb. 1) zum Ausdruck kommt. Der Grund dafür liegt nicht in Wasserverunreinigungen bei den Benzollösungen, wie G. KRAUSS*** unter sorgfältigem Titrieren experimentell bewiesen hat. Das kleinere Gewicht G_3 in Benzol muß danach durch eine Wechselwirkung zwischen einem Lösungsmittelmolekül und der Hydroxylgruppe des Alkohols bedingt sein, wobei an Wasserstoffbrücken der OH-Gruppe zum π -Elektronensystem des Benzolringes zu denken wäre. So entstehende Alkohol-Benzol-Komplexe verringern die Zahl der freien OH-Gruppen in der Lösung und setzen damit G_3 herab, wenn ihre Lebensdauer τ_3 wesentlich übersteigt. Zu analogen Resultaten gelangen FONG und SMYTH¹¹, die aus Relaxationsuntersuchungen an 1- und 2-Naphthol in Benzol ebenfalls auf Naphthol-Benzol-Komplexe schließen, während bei 2,6-Dimethylphenol wegen der sterischen Abschirmung der OH-Gruppe keine auftreten. Ein weiterer Hinweis auf die Existenz solcher Komplexe läßt sich ableiten¹² aus dem Schwingungsspektrum im UR von n-Butanol gemischt mit Benzol.

Als frei bewegliches Moleköl ohne spezifische Assoziation haben wir n-Dekanol daher nur in Heptanlösung. Aus dem dort gewonnenen Wert für G_3 kann man nach BUDÓ¹³ eine Aussage über den Winkel zwischen Dipolmoment und CO-Drehachse machen, der sich hier zu 51° ergibt. Das Gesamtmoment von 1,62 D wird damit in die Komponenten 1,26 D senkrecht und 1,02 D parallel zur Drehachse auf-

¹⁰ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford 1958, S. 93ff.

*** Dabei fand er für Phenol den noch viel größeren Unterschied in G_3 von 0,65 (Heptan) gegen 0,3 (Benzol).

¹¹ F. K. FONG u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1565 [1963]; J. Chem. Phys. 67, 226 [1963].

¹² J. LASCOMBE, Thèse Bordeaux 1960.

¹³ A. BUDÓ, Physik. Z. 39, 706 [1938].

gespalten. Höchstens wäre ein Winkel von 57° mit unseren Meßergebnissen noch verträglich. Als erste Abschätzung aus der Molekülstruktur findet man nach SMYTH¹⁴ 63° .

Bei den Relaxationszeiten ist zu beachten, daß das Maximum der Debye-Kurve im unteren mm-Wellengebiet aus den verfügbaren Meßpunkten nur durch Extrapolation gewonnen werden kann (Abb. 1 u. 2). Die Größe von τ_3 hat deshalb nur mehr orientierende Bedeutung. τ_{02} ist für n-Dekanol kürzer als für n-Dodecyl-Chlorid. Außer der geringeren Kettenlänge könnte darin zum Ausdruck kommen, daß die CH_2OH -Gruppe in ihrer Rotation weniger sterisch behindert ist als die CH_2Cl -Gruppe. Dadurch würde die mittlere Relaxationszeit für die Dipolorientierung durch Bewegungen des flexiblen Moleküls herabgesetzt.

Reiner n-Decylalkohol

Die dielektrischen Eigenschaften des reinen Alkohols werden gegenüber dem Verhalten in sehr verdünnter Lösung ganz vorwiegend durch seine Eigenassoziation bestimmt, wenigstens bei nicht sehr hohen Temperaturen. Als Beispiel dazu zeigt Abb. 4

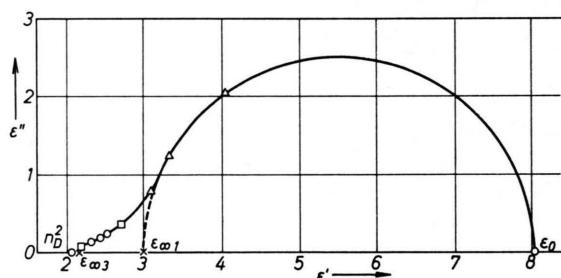


Abb. 4. n-Dekanol rein 20°C . ○ eigene Meßwerte, △ OBERMAYER³, □ GARG und SMYTH⁵.

den Verlauf der komplexen DK bei Zimmertemperatur im Cole-Diagramm¹⁵. Die Abweichung nach links vom eingezeichneten COLE-Kreis, der die Hauptdispersionsstufe beschreibt, stellt den uns hier interessierenden Mikrowellenanteil der Relaxationsvorgänge dar. Um diesen studieren zu können, ist also zunächst die Hauptdispersionsstufe abzutrennen. Wir erhalten mit deren früher³ bestimmten Relaxationszeiten und Stufenhöhen z.B. bei Zimmertemperatur die Daten für ϵ_{23} von Abb. 5.

¹⁴ C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955.

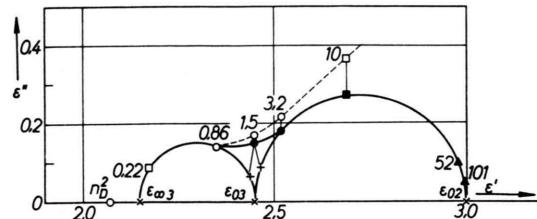


Abb. 5. n-Dekanol rein 20°C . Bezeichnung der Meßpunkte wie in Abb. 4. Nicht ausgefüllt: Meßwerte, ausgefüllt: Mikrowellenstufe allein (ϵ_{23} , ϵ_{23}') nach Abzug des Hauptabsorptionsgebietes, Kreuze: ihre Aufspaltung in zwei Debye-Terme. Die Zahlen geben die Luftwellenlänge der Meßpunkte in cm an.

Ebenso wie in verdünnter Lösung gehört zu ihnen ein Spektrum von Relaxationszeiten. Bei seiner Beschreibung beschränken wir uns, dem Vorgang bei BROT⁴ und SMYTH⁵ folgend, vorerst auf zwei diskrete Relaxationszeiten. Damit wird also die anomale Dispersion im Mikrowellenbereich in zwei Stufen aufgespalten, die wieder mit den Indizes 2 und 3 bezeichnet werden:

$$\begin{aligned}\epsilon_{23} &= \epsilon_{\infty 3} + \frac{\epsilon_{02} - \epsilon_{\infty 2}}{1 + i \omega \tau_2} + \frac{\epsilon_{03} - \epsilon_{\infty 3}}{1 + i \omega \tau_3} \\ &= \epsilon_{\infty 3} + (\epsilon_{02} - \epsilon_{\infty 3}) \left[\frac{G_2}{1 + i \omega \tau_2} + \frac{G_3}{1 + i \omega \tau_3} \right],\end{aligned}\quad (3)$$

mit $\epsilon_{\infty 2} = \epsilon_{03}$.

Es ergibt sich, daß die jetzt vorliegenden Meßwerte von ϵ' und ϵ'' , bzw. die entsprechenden nach Abzug des Hauptdispersionsgebietes ϵ'_2 und ϵ''_2 , eine derartige Darstellung im Rahmen der Meßgenauigkeit erlauben. Die so ermittelten Daten des Relaxationspektrums sind in Tab. 2 zusammengestellt. Be-

t ($^\circ\text{C}$)	20	40	60
ϵ_{02}	3,00	3,00	3,00
ϵ_{03}	2,45	2,40	2,35
$\epsilon_{\infty 3}$	2,15	2,13	2,11
n^2_D	2,07	2,04	2,02
τ_2 (ps)	51	36	22,5
τ_3 (ps)	3,7	3,3	2,7
G_2	0,65	0,69	0,73
G_3	0,35	0,31	0,27

Tab. 2. Reines n-Dekanol. Relaxationszeitspektrum zur Mikrowellenabsorption nach (3).

merkenswert dabei ist, daß dann allerdings die Untergrenze $\epsilon_{\infty 3}$ der letzten Dispersionsstufe noch deutlich höher als n^2_D ist.

¹⁵ R. S. COLE u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. 9, 341 [1941].

Das stärkere Absinken von τ_2 mit der Temperatur ist wohl mit der fallenden Viskosität der Flüssigkeit in Zusammenhang zu bringen, weshalb diese Dispersionsstufe mit Orientierungen ganzer Alkoholmoleküle verbunden sein dürfte. Auf τ_3 haben diese Viskositätsänderungen nur geringeren Einfluß, wie man das bei der Beweglichkeit einer kleineren Molekülgruppe erwartet. Die Relaxationszeiten τ_3 sind aber länger als die in verdünnter Lösung (Tab. 1), auch wenn man deren Fehlergrenzen beachtet. Das dürfte darauf hindeuten, daß die so gewonnenen Relaxationszeiten τ_3 für die reine Dipolflüssigkeit nicht die Orientierung derselben Molekülgruppen beschreiben wie in der verdünnten Lösung. Vielmehr könnte hier noch die schwächere Beweglichkeit etwa der CH_2OH -Gruppen mit erfaßt sein.

Man darf nicht übersehen, daß die Daten der Tab. 2 auch durch den ganz speziellen Ansatz (3) bedingt sind, nach dem die Meßkurven in zwei Debye-Terme, beginnend am langwelligen Ende, aufgespalten werden. Auch hier wird eine breitere kontinuierliche Verteilung von Relaxationszeiten für die Stufe 2 eine bessere Näherung sein. Dann läßt sich auch die Differenz zwischen $\varepsilon_{\infty 3}$ und n_D^2 beseitigen, und die Relaxationszeit τ_3 wird kürzer, ihr Gewicht G_3 in der Verteilung kleiner. Mit den hier vorliegenden Meßpunkten — insbesondere im folgenden bei den Mischungen — ist aber eine eindeutige Darstellung so nicht möglich, zumal hier ein Anhaltswert p für die Breite der Verteilung in der zweiten Stufe vom Chlorid grundsätzlich nicht zu erhalten ist, wie die weitere Diskussion zeigen wird. Außerdem ist ε_{23} bei längeren Wellen mit einem größeren Fehler behaftet, da dort der relativ hohe Beitrag des Hauptabsorptionsgebietes von den Meßwerten abgezogen werden muß.

Mischungen von n-Decylalkohol mit unpolaren Lösungsmitteln

Die Mischungen wurden ebenfalls mit den Mikrowellenapparaturen gemessen, außerdem liegen bei allen von früher die Meßpunkte im m-Wellengebiet vor. Die Meßergebnisse können daher in derselben Weise ausgewertet werden wie beim reinen Alkohol, wobei die Mikrowellendispersionsstufe wieder in erster Näherung mit zwei Relaxationszeiten beschrieben wird.

Zunächst sei ihr so erhaltener Gesamtsprung S_{23} in den verschiedenen Lösungsmitteln diskutiert.

Wie Abb. 6 zeigt, ist er in den aliphatischen Lösungsmitteln Heptan, Dekalin und Weißöl etwa proportional der Konzentration der OH-Gruppen in der Mischung, unabhängig von der speziellen Art der Beimischung. Das gilt nicht für Benzol, das einen höheren Sprung verursacht. Man kann darin eine entassoziiierende Wirkung von Benzol als Lösungsmittel sehen, da die ganze Mikrowellenstufe den Alkoholmolekülen zuzuordnen ist, die nicht innerhalb eines Komplexes sich befinden. Das ist als weiterer Hinweis darauf zu betrachten, daß Benzol mit den Alkoholmolekülen über H-Brücken selbst assoziieren kann.

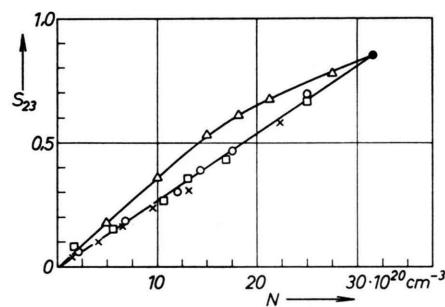


Abb. 6. n-Dekanol 20 °C. Ganze Mikrowellendispersionsstufe S_{23} . N Zahl der OH-Gruppen im cm^3 . Lösungsmittel: Benzol Δ , n-Heptan \circ , Dekalin \square und Weißöl \times .

Die Aufteilung in die beiden Relaxationszeiten ergibt ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten bei aliphatischen und aromatischen Beimischungen. Während G_3 in Abb. 7 für Heptan, Dekalin und Weißöl etwa gleich nach verdünnten Lösungen hin

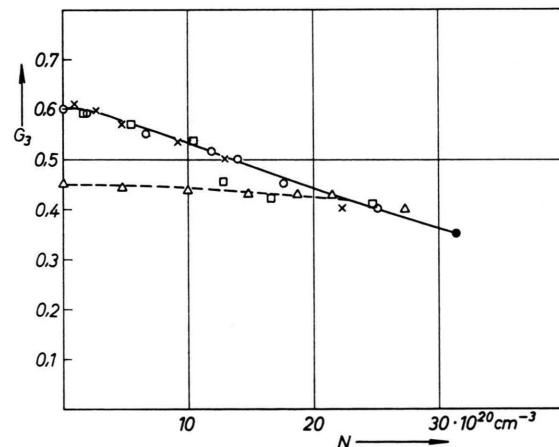


Abb. 7. n-Dekanol 20 °C in Mischung mit unpolaren Lösungsmitteln. Gewicht G_3 der kürzesten Relaxationszeit τ_3 in der Verteilung nach (3). Bezeichnungen s. Abb. 6.

ansteigt, ändert es sich im Benzol weniger. Extrapolation auf unendliche Verdünnung führt zu den aus den Messungen in verdünnter Lösung erhaltenen Gewichtsanteilen, und der stetige, lückenlose Anschluß vom reinen Alkohol bis zu sehr verdünnten Lösungen ist sichergestellt.

Das berechtigt zu etwas weitergehenden Schlüssen auf die molekularen Vorgänge, mit denen die Kurzzeitrelaxation verbunden ist, als die einfache Gegenüberstellung von reinem Alkohol und Einzelmolekülen. Die Beiträge aller freien OH-Gruppen zur Polarisation enthält der Sprung $S_3 = G_3 \cdot S_{23}$; wegen der relativ langen Relaxationszeit τ_3 im Dekanol und in den konzentrierteren Mischungen bedeutet S_3 sogar einen Höchstwert dafür. An ihnen ist sicher beteiligt von jedem dieser Momente die Komponente senkrecht zur CO-Bildung, die wir aus den Messungen in verdünnter Heptanlösung zu 1,26 D bestimmt haben. Damit läßt sich aber aus ε_{03} und $\varepsilon_{\infty 3}$ die Zahl der OH-Gruppen, die sich maximal frei orientieren können, nach der Onsager-Gleichung berechnen. Das führt für den reinen Alkohol bei 20 °C auf etwa 30%; als kleinstmöglicher Wert ergibt sich 18%, wenn man das gesamte Moment des Einzelmoleküls anstelle der senkrechten Komponente als für S_3 bestimmend ansetzt. Allerdings würden dann die Monomeren überhaupt nichts zum zweiten Dispersionsgebiet beitragen. Ihr Polarisationsbeitrag durch die Momentkomponente parallel zur CO-Achse von 1,02 D, wenn man die erste Abschätzung zugrunde legt, läßt sich wieder berechnen. Gemessen wurde aber ein Sprung S_2 viel größer als der so erhaltene „Erwartungswert“; die Differenz beträgt beim reinen Alkohol 0,34 und sinkt monoton bei Verdünnung. Danach wird also die Kurzzeitrelaxation in den konzentrierten Mischungen nicht allein durch Monomere verursacht, was im Prinzip schon die Zunahme von G_2 , bzw. das Absinken von G_3 , zum reinen Alkohol hin aussagt. Da die Näherung des Relaxationszeitspektrums durch zwei diskrete Werte bei der Auswertung der Messungen sogar nur einen Minimalbetrag für S_2 liefert, ist diese Aussage davon unabhängig. Sie ist der Grund, weshalb in den konzentrierten Mischungen für das Absorptionsgebiet 2 nicht sinnvoll die Verteilungsbreite vom reinen Chlorid übernommen werden kann, wie es in sehr verdünnter Lösung möglich ist.

Bei den weiteren Beiträgen zum Absorptionsgebiet 2 wird man an die Endglieder von Assoziationsketten oder vielleicht Fehlstellen innerhalb

eines Netzwerkes denken, wo zwar die OH-Gruppen nicht frei beweglich sind, aber die Orientierung wenigstens einer Momentkomponente ohne Lösung einer Wasserstoffbrücke doch möglich ist. Im ganzen sollte man, ähnlich wie beim Wasser¹⁶, auch bei den langkettigen Alkoholen die Flüssigkeitsstruktur nicht so sehr durch isolierte lineare Assoziationsketten beschreiben sondern mehr in Anlehnung an den Festkörper an eine „verwackelte“ flächenhafte Ordnung der Hydroxylgruppen mit vielen Fehlstellen denken. Damit würde auch die einheitliche Relaxationszeit des Hauptdispersionsgebietes, zugeordnet einem Umordnungsvorgang von H-Brücken innerhalb dieser Struktur, besser verständlich.

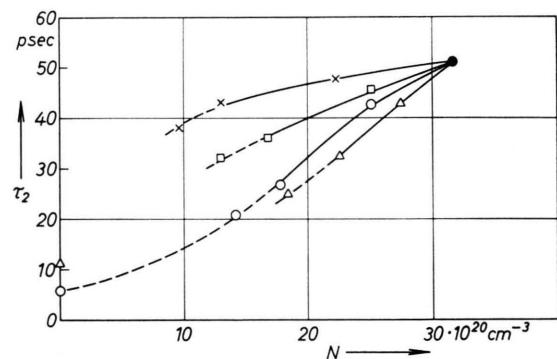


Abb. 8. n-Dekanol 20 °C in Mischung mit unpolaren Flüssigkeiten. Relaxationszeit τ_2 nach (3). Bezeichnungen s. Abb. 6.

Während die Dispersionsstufen nur mit der Verteilung der Dipole auf verschiedene Assoziations- oder Solvationszustände im thermodynamischen Gleichgewicht zusammenhängen, erlauben die Relaxationszeiten Aussagen über ihr dynamisches Verhalten darin. Die Relaxationszeit τ_2 sinkt in allen benutzten Lösungsmitteln mit fallender Konzentration des Alkohols (Abb. 8). Sie ist aber für gleiche Verdünnung nicht unabhängig von der Natur der unpolaren Beimischung, wie es der Sprung $S_2 = G_2 \cdot S_{23}$ bei den drei aliphatischen Lösungsmitteln war. Wenn die an diesem Absorptionsgebiet beteiligten Dipole sich durch rotatorische Bewegungen ganzer Moleküle orientieren, ist das nicht überraschend, und man könnte im Sinne der ursprünglichen hydrodynamischen Abschätzung von DEBYE τ_2 mit der Viskosität der Mischungen in Verbindung bringen (Abb. 9). Statt der früher angenommenen Proportionalität sollen aber die experimentellen Er-

¹⁶ W. LUCK, Ber. Bunsenges. 67, 186 [1963].

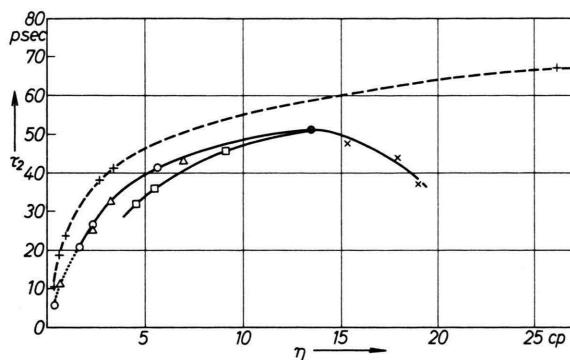


Abb. 9. n-Dekanol 20 °C gemischt mit Benzol Δ , n-Heptan \circ , Dekalin \square , Weißöl \times . Relaxationszeit τ_2 und Viskosität der Mischung η . + 1-Bromnaphthalin verdünnt in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität.

fahrungen über den wirklichen Zusammenhang von Relaxationszeit und Viskosität bei verdünnten Lösungen starrer Dipolmoleküle mit zum Vergleich herangezogen werden. Dabei ergibt sich, daß z. B. 1-Bromnaphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln¹⁷ zu einem Kurvenverlauf führt, der qualitativ dem von τ_2 des n-Dekanol in Abhängigkeit von der Viskosität der Mischung gleichkommt. Eine Ausnahme macht Weißöl, bei dem die Relaxationszeit trotz steigender Viskosität sinkt, was ebenso für τ_1 vom Hauptabsorptionsgebiet beobachtet wurde³. Daraus folgt deutlich, daß hier der viskose Fluß mit anderen Platzwechselprozessen verbunden ist als die Dipolorientierung, wohl vornehmlich wegen des großen Molekülvolumens im Weißöl. Bei Dekalin

deutet sich das bereits an, indem auch dort die makroskopische Viskosität größer ist, als man aus τ_2 nach den Ergebnissen in Heptan und Benzol „erwarten“ würde.

Die in Abb. 9 mit aufgenommenen Relaxationszeiten τ_{02} für das Einzelmolekül in sehr verdünnter Lösung fügen sich ganz gut in den Kurvenverlauf ein.

Die Relaxationszeiten τ_3 liegen bei 20 °C und in den Mischungen oberhalb 40 Mol-% Dekanolanteil zwischen etwa 2,5 und 4 ps. Sie sind vom Lösungsmittel, d. h. auch von der Viskosität der Mischung, unabhängig. Außer der Größenordnung von τ_3 deutet auch diese Unabhängigkeit von der molekularen Umgebung darauf hin, daß die hier abgeteilte dritte Dispersionsstufe mit der Orientierung kleiner Molekülguppen verknüpft ist.

Da die Abhängigkeit der Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 von der Temperatur bestimmt wurde, lassen sich in bekannter Weise die zugehörigen reaktionskinetischen Aktivierungsgrößen für die molekularen Vorgänge gewinnen. Die Ergebnisse für das abgeteilte zweite Dispersionsgebiet sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Aktivierungsenergie U_{τ_2} beträgt für reines n-Dekanol 3,4 kcal/Mol und verringert sich in allen Mischungen mit fallender Konzentration des Alkohols. Alle Werte liegen im Gegensatz zum Hauptdispersionsgebiet unter der zur Viskosität gehörenden Aktivierungsenergie U_η . Bei den ersten drei unpolaren Beimischungen der Tab. 3 verkleinert sich die Differenz mit steigender Verdünnung,

Lösungsmittel	N 10^{20} cm^{-3}	U_η kcal/Mol	U_{τ_2} kcal/Mol	$U_\eta - U_{\tau_2}$ kcal/Mol	S_{τ_2} cal/Mol. Grad
n-Dekanol (rein)	31,5	6,6 ₅	3,4	3,2 ₅	0,3 ₅
Heptan	25,1	4,8	3,3	1,5	0,3
	17,8	3,2	2,5	0,7	-0,6 ₅
	14,2	2,6 ₅	2,3	0,3 ₅	-1,8
Benzol	27,4	5,3	3,1	2,2	-0,4
	21,6	4,4	2,9	1,5	-0,5
	18,4	3,7 ₅	2,7	1,0 ₅	-0,6 ₅
Dekalin	25,1	6,3	3,0	3,3	-0,9
	16,8	5,8	2,8 ₅	2,9 ₅	-1,0
	13,0	4,4	2,7	1,7	-1,2
Weißöl	22,3	7,0	3,3	3,7	0,2
	13,3	7,1 ₅	3,2	3,9 ₅	-0,1
	9,6	7,2 ₅	3,0	4,2 ₅	-0,4

Tab. 3. Mischungen von n-Dekanol mit unpolaren Lösungsmitteln. Aktivierungsgrößen der Viskosität U_η und für das zweite Dispersionsgebiet U_{τ_2} , S_{τ_2} . N Zahl der OH-Gruppen in der Volumeneinheit.

¹⁷ F. HUFNAGEL, der in seiner Habilitationsschrift, Mainz 1967, speziell auch das Relaxationsverhalten starrer Dipolmoleküle in verdünnter Lösung behandelt, stellte diese Meßergebnisse freundlicherweise zur Verfügung.

während beim Weißöl das Gegenteil der Fall ist. Das ist ein weiteres unabhängiges Zeichen dafür, daß bei letzterem der viskose Fluß durch andere molekulare Vorgänge wesentlich bestimmt wird als die Orientierung der molekülfesten Komponente des Dipolmoments. Auch in Dekalin bleibt die Differenz noch deutlich höher als in Benzol und Heptan, eine Tendenz, die mit den Absolutwerten von τ_2 im Verhältnis zur Viskosität parallel geht.

Bei reinem n-Decylbromid finden BROT, MAGAT und REINISCH¹ eine Aktivierungsenergie der Dipolorientierung von 2,84 kcal/Mol, die also mit der beim Alkohol und seinen Mischungen gut übereinstimmt. τ_2 darf also auch danach mit rotatorischen Platzwechselprozessen von Alkoholmolekülen oder größeren Teilen der Kette in Zusammenhang ge-

bracht werden, ohne daß die OH-Gruppe und die von ihr betätigten H-Brücke darauf noch einen spezifischen Einfluß haben. Die dazugehörigen Aktivierungsentropien S_{τ_2} sind sehr klein und, von wenigen Ausnahmen abgesehen, negativ.

Für die dritte Dispersionsstufe lassen sich die Aktivierungsenergien wegen der größeren Unsicherheit in τ_3 nur der Größenordnung nach angeben. Sie ändern sich wenig mit dem Lösungsmittel und der Konzentration und betragen im Mittel etwa 1 kcal/Mol. Ähnlich niedrige Potentialschwellen gibt MIZUSHIMA¹⁸ für Umorientierungen der OH-Gruppe um die CO-Bindung aus Messungen im Gaszustand an.

¹⁸ S. MIZUSHIMA, Structure of Molecules and Internal Rotation, Acad. Press Inc. New York 1954.

Berechnung der Knight-Shift in elektronenleitenden III—V-Halbleitern

Calculation of the Knight Shift in *n*-Type III—V Semiconductors

KONRAD UNGER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 178—185 [1968]; eingegangen am 19. September 1967)

The Knight shift for III—V semiconductors with strongly negative values of the *g*-factor (InSb, InAs) in dependence on the concentration of free electrons is calculated. According to the band structure model of KANE we take into account the *k*-dependence of the effective mass, of the *g*-factor and of the *S*-like part of the conduction band wave function. The influence of the fluctuating potential caused by high doping levels, on the Knight shift and on the resonance line width is discussed.

The nuclei “feel” via contact interaction mainly the spin moments and not the orbital moments of the electrons, therefore we have a diamagnetic resonance shift in InSb, InAs. This shift increases to $\Delta H/H = 1 \dots 2 \times 10^{-4}$ (for electron concentrations $n = 1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) showing there a maximum, and decreases for higher electron concentrations. The existing preliminary measurements of the Knight shift show values in fair agreement with the calculated ones.

Für die Verschiebung der Kernresonanz durch den Einfluß von Leitungselektronen in einem Festkörper („Knight-Shift“) ist hauptsächlich die Kontakt-Wechselwirkung verantwortlich: Die Verschiebung ist der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der unpaarigen Leitungselektronen am Ort des Kernes proportional. Da die Elektronen einen Spin besitzen, werden in einem äußeren Magnetfeld H alle Zustände z. B. in einem Metall um $\pm \mu_B H$ aufgespaltet (μ_B ist das Bohrsche Magneton). Im thermodynamischen Gleichgewicht bildet sich eine gemeinsame Besetzungsgrenze heraus. Das hat zur

Folge, daß in einem Metall ein Überschuß von Elektronen auftritt, deren Spinnmoment das äußere Feld verstärkt; es tritt eine paramagnetische Resonanzverschiebung auf. Bei Metallen liegt fast immer sehr hohe Entartung vor, die Knight-Shift ergibt sich daher zu^{1, 2, 3}

$$\delta = \frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} \left| \psi_\zeta(0) \right|^2 Q \mu_B^2 \cdot \frac{\partial n}{\partial \zeta} \quad (1)$$

(Q : Volumen der Elementarzelle, n : Elektronenkonzentration, ζ : Fermi-Energie. $\psi_\zeta(0)$ ist der Wert der auf die Elementarzelle normierten Wellen-

¹ W. D. KNIGHT, Solid State Phys. **2**, 93 [1956].

² A. LÖSCHE: Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

³ I. EBERT u. G. SEIFERT, Kernresonanz im Festkörper, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.