

with the value observed in Ref. <sup>7</sup>. It should be emphasized that the maximum in the amplification curve (for  $t \cong 1/T_R$ ) and the decreasing amplification at the end of the pulse requires the consideration of the true pulse shape.

#### Acknowledgement

The authors are indebted to Drs. M. MAIER and D. POHL for valuable discussions.

<sup>7</sup> W. ROTHER, D. POHL, and W. KAISER, Phys. Rev. Letters **22**, 915 [1969].

## Charakteristische Parameter der dielektrischen Relaxationszeit starrer Dipolmolekeln in verdünnter Lösung

F. HUFNAGEL

Institut für Physik der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1143—1150 [1970]; eingegangen am 17. Mai 1970)

### *Characteristic Parameters of the Dielectric Relaxation Time of Rigid Dipole Molecules in Diluted Solution*

The dielectric relaxation time of rigid polar molecules in dilute solutions is shown to depend exponentially on an effective molecular radius which is independent of the solvent. This relation contains a temperature-dependent structure parameter, the coefficients of which are used to calculate the activation energy and -entropy of the rate process. The resulting entropies are now more satisfying due to a new formulation of the scattering factor.

Similarly the viscosity of the solvent and its structure parameters are related by an exponential law. A characteristic length in this relation is a measure of the "hole distance" of the rate process. From both exponential laws follows that the dielectric relaxation time raised to the power of the ratio of effective molecular radius to hole distance is proportional to the viscosity of the solvent.

### 1. Einleitung

Seit der Beobachtung der anomalen Dispersion polarer Molekeln im elektrischen Wechselfeld durch Drude ist man bemüht, aus der Relaxationszeit der dielektrischen Polarisation Aufschlüsse über Drehbewegungen der Molekeln in der Flüssigkeit zu erhalten. DEBYE<sup>1</sup> versuchte zunächst mit einem einfachen hydrodynamischen Modell die Relaxationszeit der Molekel aus ihrem Volumen  $V$  und der Viskosität der Flüssigkeit in erster Näherung abzuschätzen; ungeachtet ihrer besonderen Form wird die Dipolmolekel durch eine Kugel mit dem Volumen  $V$  angenähert und entsprechend dem Stokeschen Gesetz die Reibungsgröße als  $8\pi\eta a^3$  angesetzt, so daß ihre Relaxationszeit  $\tau$  durch den Ausdruck  $3\eta V/kT$  zu beschreiben ist.

Messungen an starren Dipolmolekeln in verdünnter Lösung unpolarer Lösungsmittel, also unter Aufhebung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, führten aber zu Relaxationszeiten, die nur etwa ein Zehntel

der Debyeschen Abschätzung ausmachten. Das gilt besonders für Moleküle, deren Volumen kleiner oder gleich dem der Lösungsmoleküle ist.

Verfeinerungen des Debyeschen Ansatzes durch PERRIN<sup>2</sup> (Ellipsoide statt Kugeln) und durch BUDÓ, FISCHER und MIYAMOTO<sup>3</sup> (Einführung geeigneter Formfaktoren) ergeben in günstigen Fällen bei vergleichsweise großen Dipolmolekülen Werte, die immer noch um etwa 80% größer sind als die Meßwerte.

GIERER und WIRTZ<sup>4</sup> versuchten dann mit diskontinuierlichen Ansätzen dem Flüssigkeitsgefüge besser Rechnung zu tragen. Ebenso erhielt HILL<sup>5</sup> im Rahmen ihrer Untersuchungen zur Mischviskosität zweier Flüssigkeiten Ausdrücke über die dielektrische Relaxationszeit, mit denen die Meßwerte aber nur in einzelnen Fällen verträglich sind. HASE<sup>6</sup> erweiterte mit einem Exponentialansatz die Perrin-Formel, der später von NELSON<sup>7</sup> noch vereinfacht werden konnte. Jetzt liefern diese Ausdrücke bei Dipolmolekülen, die kleiner als die umgebenden Lö-

<sup>1</sup> P. DEBYE, Polare Molekeln, Hirzel-Verlag, Leipzig 1929.

<sup>2</sup> F. PERRIN, J. Phys. **5**, 497 [1934].

<sup>3</sup> A. BUDÓ, E. FISCHER u. S. MIYAMOTO, Phys. Z. **40**, 337 [1939].

<sup>4</sup> A. GIERER u. K. WIRTZ, Z. Naturforsch. **8 a**, 532 [1953].

<sup>5</sup> N. E. HILL, Proc. Phys. Soc. London B **67**, 149 [1954].

<sup>6</sup> H. HASE, Z. Naturforsch. **8 a**, 695 [1953].

<sup>7</sup> R. D. NELSON JR. u. C. P. SMYTH, J. Phys. Amer. **68**, 2704 [1964].



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.

sungsmittelmoleküle sind, bis auf 20% angenäherte Werte. Eine geschlossene Darstellung – insbesondere für Dipolmoleküle mit einer größten Achse von mehr als 6,5 Å – gelingt jedoch auch hier nicht.

Eine detaillierte Kenntnis des Lösungsmiteinflusses auf die Relaxationszeit einer eingebetteten Dipolmolekel würde Aufschlüsse über Bewegungsvorgänge der Moleküle innerhalb einer Flüssigkeit liefern. Dasselbe gilt für die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Struktur der gelösten Moleküle selbst. Die Dipolmolekeln, als Sonden wirkend, dienen zur Abtastung der Umgebungsstruktur. Sie geben vornehmlich Auskünfte über Rotationsvorgänge, so daß man zusammen mit der Viskosität eine Beziehung zwischen Rotations- und Translationsbewegungen mittels geeigneter charakteristischer Parameter finden könnte.

Erste Ansätze zur Verknüpfung der translatorischen und rotatorischen Bewegungszustände der Moleküle in der Flüssigkeit versucht man neuerdings, indem man aus Elektronenspin- oder Kernresonanzmessungen ermittelte Korrelationszeiten mit den dielektrischen Relaxationszeiten vergleicht<sup>8</sup>.

## 2. Relaxationszeitmessungen

Es sollen hier nur stark verdünnte Lösungen (max. 3 Mol-%) „starrer“ Dipolmolekeln betrachtet werden, die sich in erster Näherung mit nur einer Relaxationszeit im Felde orientieren. Zu messen sind dann z. B. die Absorptionsgrößen als Imaginärteile der komplexen DK in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur und die zugehörigen Dispersionsstufen  $S = \Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2$  als jeweilige Differenzen der DK zwischen Lösung und Lösungsmittel bei sehr niedrigen bzw. optischen Frequenzen. Dann erhält man aus der bekannten Debye'schen Beziehung  $\epsilon'' = S/2 \cosh \ln \omega \tau$  die gesuchte Relaxationszeit. In manchen Fällen zeigen die Meßwerte eine Relaxationszeitverteilung an, die jedoch durchweg durch eine FRÖHLICH-Verteilung<sup>9</sup> geringer Breite beschrieben werden kann. Die Schwerpunktsrelaxationszeit, als geometrisches Mittel aus den Randwerten der Verteilung bestimmt, wird dem Absorptionsmaximum entnommen. Sie soll dann als Relaxationszeit des starren Moleküls diskutiert werden. Von der Verteilungsbreite werden wir absehen.

Das Absorptionsmaximum der in dieser Arbeit gemessenen Dipolmoleküle liegt im Mikrowellenbereich und variiert über mehr als 2 Oktaven. Die Lösungen werden daher bei 70 kHz, sowie bei den Vakuumwellenlängen 60, 30, 3, 1,5, 0,7 cm und teilweise auch 0,2 cm gemessen, so daß man damit Relaxationszeiten

zwischen etwa 3 und 300 ps mit einer Genauigkeit von ca. 5% bestimmen kann. Die Viskosität der Lösungen wird in einem Kugelfallviskosimeter auf etwa 1% genau ermittelt. Es eignet sich für Messungen bis etwa  $-10^\circ\text{C}$ . Daher sind die Tieftemperaturwerte extrapoliert worden, soweit sie nicht der Literatur entnommen werden konnten. Lösungsmittel und Substanzen wurden nach bekannten chemischen Reinigungsverfahren präpariert. Weißöl, ein verzweigtes Paraffin, hat nach Auskunft der Lieferfirma Fuchs, Mannheim, ein mittleres Molekulargewicht 205.

## 3. Effektiver Molekülradius und Relaxationszeit

Die bislang bekannten Korrekturen zum hydrodynamischen Modell führen zu keiner befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Wie schon in einer Vorveröffentlichung<sup>10</sup> kurz skizziert, soll jetzt versucht werden, in anderer Weise Relaxationszeit und Molekülform zu verknüpfen: Wir gehen dabei von der Vorstellung aus, daß für die Umorientierung des Dipols diejenige Länge der Molekel maßgebend ist, die sich bei Drehbewegungen relativ zu den umgebenden Lösungsmittelmolekülen als die „sperrigste“ erweist. Der Einfluß der Dipolmolekel auf die Relaxationszeit würde danach allein von ihrer größten Ausdehnung herrühren, eine Hypothese, die im folgenden an Hand der gemessenen Relaxationszeiten zu überprüfen ist.

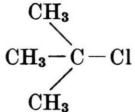

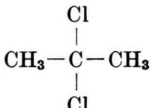


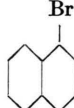

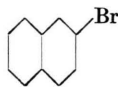

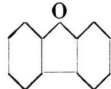

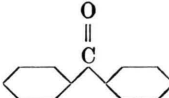
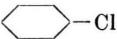
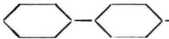
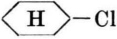
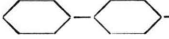
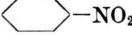
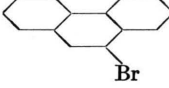
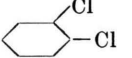
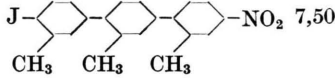
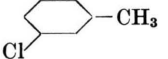
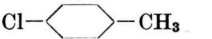
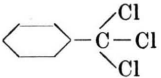

Zunächst müssen wir diese Moleküllänge bestimmen, die mit „ $r_{\text{eff}}$ “ bezeichnet sei: Bei konstitutionell einfachen Molekülen, bei denen Dipolrichtung und die längste Hauptachse zusammenfallen (z. B. Chlorbenzol, 4-Jodbiphenyl), ermittelt man  $r_{\text{eff}}$  aus den bekannten Paulingschen Atomradien unter Berücksichtigung des Bindungszustandes und der Valenzwinkel und schlägt den endständigen Atomen die von Stuart vorgeschlagenen Wirkungssphären von 0,3 bis 0,5 Å je nach Atomart zu. Liegt der Dipol schräg zu einer Hauptachse des Molekülkerns, wie z. B. im  $\beta$ -Bromnaphthalin, wird als effektiver Radius der größte Durchmesser des Moleküls genommen. Bei noch unregelmäßigeren Molekülen wie 9-Bromphenanthren, Nitrocyclohexan oder Benzophenon entnimmt man  $r_{\text{eff}}$  am besten aus den Stuart-Briegleb'schen Kalottenmodellen, an denen man auf einfache Weise die bei der Drehung um den Schwerpunkt der Molekel sperrigste Länge abgreifen kann.

Die Meßpunkte von  $\ln \tau$ , aufgetragen gegen die

<sup>8</sup> K. D. KRAMER, W. MÜLLER-WARMUTH u. N. ROTH, Z. Naturforsch. **20 a**, 1391 [1965].

<sup>9</sup> H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford 1949.

<sup>10</sup> U. EICHHOFF u. F. HUFNAGEL, Z. Naturforsch. **20 a**, 630 [1965].

No. Molekül	Struktur	$r_{\text{eff}}[\text{\AA}]$	No. Molekül	Struktur	$r_{\text{eff}}[\text{\AA}]$
1 1-Butylchlorid		2,42	15 Chinolin		3,65
2 2,2-Dichlorpropan		2,50	16 Isochinolin		3,70
3 Furan		2,10	17 1-Bromnaphthalin		3,95
4 Tetrahydrofuran		2,30	18 2-Bromnaphthalin		4,50
5 Thiophen		2,25	19 Diphenylenoxyd		3,85
6 Pyridin		2,70	20 Benzophenon		4,20
7 Chlorbenzol		3,50	21 4-Brombiphenyl		5,10
8 Chloreyclohexan		3,50	22 4-Jodbiphenyl		5,30
9 Nitrobenzol		3,70	23 9-Bromphenanthren		4,65
10 o-Dichlorbenzol		3,60	24 4-Nitro-4'-Jod-(2-Methylterphenyl)		7,50
11 m-Chlortoluol		3,75			
12 p-Chlortoluol		4,00			
13 Benzotrichlorid		3,80			
14 Nitroeyclohexan		3,70			

Tab. 1. Effektiver Molekülradius  $r_{\text{eff}}$  starrer Dipolmolekeln.

so erhaltenen Werte von  $r_{\text{eff}}$ , liegen in sehr guter Näherung auf Geraden. Als Beispiel mögen die Ergebnisse von Abb. 1 a–d dienen. Man sieht, daß der lineare Zusammenhang über nahezu drei Zehnerpotenzen der Relaxationszeit gewährleistet ist, entsprechend einem Molekülradienbereich  $r_{\text{eff}}$  von etwa 2 bis 7,5 Å.

Insgesamt sind 28 derartige Geraden aus 11 Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen mit demselben Satz von effektiven Molekülradien aufgenommen worden, und in keinem Fall ist eine Verletzung dieser Proportionalität zu bemerken. Wir formulieren daher zunächst rein empirisch

$$\tau = \tau_0 \exp\{\sigma r_{\text{eff}}\}. \quad (1)$$

Darin treten als Parameter die Geradensteigung  $\sigma$ ,

die vom Lösungsmittel abhängt, und  $\tau_0$ , als Stoßzeitfaktor bezeichnet, auf.

In Tab. 2 sind diese aus den dielektrischen Meßergebnissen gewonnenen Parameter für verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel zusammengestellt. In der gewählten Reihenfolge wächst die Viskosität der Lösungsmittel. Wie man sieht, steigt  $\sigma$  bei konstanter Temperatur monoton mit der Viskosität; innerhalb eines Lösungsmittels fällt diese Größe aber mit wachsender Temperatur, während  $\tau_0$  mit ihr zunimmt.

In seiner Theorie der Platzwechselprozesse formuliert EYRING<sup>11</sup> den Zusammenhang zwischen dielektrischer Relaxationszeit und freier Enthalpie der

<sup>11</sup> H. EYRING, J. Chem. Phys. 3, 107 [1935].

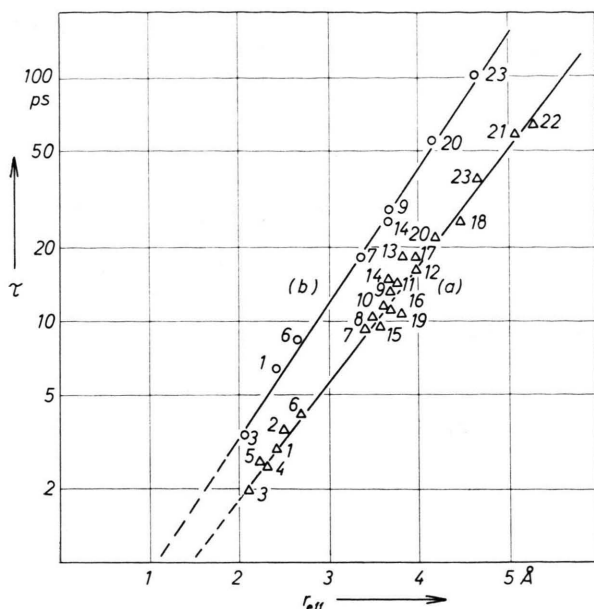


Bild 1 a, b

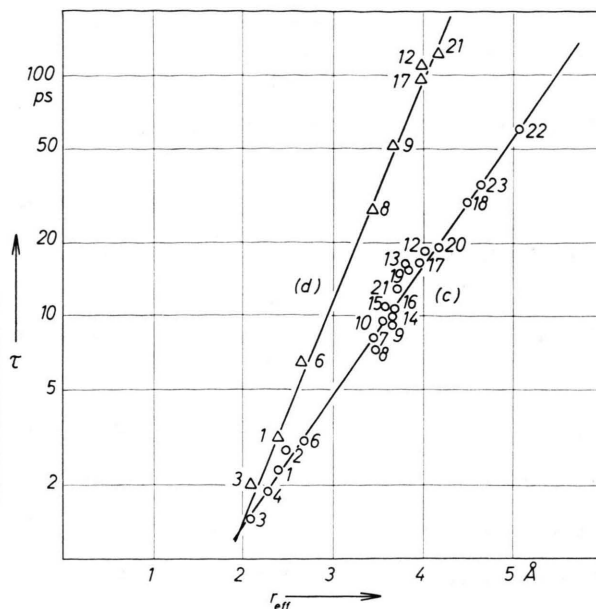


Bild 1 c, d

Abb. 1. Relaxationszeiten starrer Dipolmoleküle in Benzol (a), (b) ( $-15^{\circ}\text{C}$ ) aufgetragen gegen effektiven Molekülradius  $r_{\text{eff}}$  Cyclohexan (c), Weißöl (d) ( $20^{\circ}\text{C}$ ), Tetrachlorkohlenstoff (Numerierung der polaren Moleküle s. Tab. 1).

unimolekularen Reaktion als:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT} \quad (2)$$

Stellt man dem unsere experimentell geprüfte Beziehung (1) gegenüber, so sollte  $\sigma r_{\text{eff}}$  mit  $\Delta G^{\ddagger}/RT$  vergleichbar sein. Darüber hinaus nimmt aber der Vorfaktor von (2) mit wachsender Temperatur ab, was im Widerspruch zu den hier gewonnenen experimentellen Erfahrungen über  $\tau_0$  (Tab. 2) steht.

Eine strenge Auslegung des Kramers-Smoluchowskischen Platzwechselmodells läßt jedoch eine Modifikation von (2) zu, so daß die thermodynamische Beziehung auch dem experimentellen Befund genügt. Vereinfachend betrachten wir dazu das eindimensionale Problem und berechnen den „Teilchenstrom“ über einen Potentialwall (Abb. 2). Ursprünglich befinden sich alle Dipolmoleküle in der von der Lösungsumgebung gebildeten Potentialmulde  $x=0$ . Die Schwellen seien so hoch, daß  $\Delta H/L \gg kT$

Lösungsmittel	$T^{\circ}\text{C}$	$\sigma \text{ \AA}^{-1}$	$\tau_0 \cdot 10^{13} [\text{s}]$
Hexan	20	0,919	2,56
Heptan	50	0,918	1,78
Heptan	20	1,05	1,64
Heptan	0	1,14	1,28
Heptan	-20	1,27	1,19
Heptan	-40	1,40	1,11
p-Xylol	20	1,20	1,66
Benzol	50	0,97	2,20
Benzol	35	1,05	2,01
Benzol	20	1,15	1,85
Methylcyclohexan	20°	1,37	0,76
Tetrachlorkohlenstoff	50	1,11	1,98
Tetrachlorkohlenstoff	20	1,24	1,67
Tetrachlorkohlenstoff	0	1,355	1,50
Tetrachlorkohlenstoff	-15	1,46	1,38

Lösungsmittel	$T^{\circ}\text{C}$	$\sigma \text{ \AA}^{-1}$	$\tau_0 \cdot 10^{13} [\text{s}]$
Cyclohexan	50	1,18	0,96
Cyclohexan	20	1,27	0,87
Cyclohexan	10°	1,30	0,84
Dekalin	50	1,42	1,08
Dekalin	20	1,51	0,91
Dekalin	0	1,59	0,79
Dekalin	-20	1,68	0,67
Dekalin	-40	1,76	0,67
Mischung			
Heptan/„W 505“ (1:3)	20°	1,59	0,78
Weißöl „W 505“	50	1,74	0,39
Weißöl „W 505“	35	1,95	0,27
Weißöl „W 505“	20	2,20	0,18
„Nujol“ <sup>26)</sup>	20°	2,56	0,05

Tab. 2. Strukturparameter  $\sigma$  und Stoßzeit  $\tau_0$  nach (1) verschiedener Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur.

gilt (Abb. 2 mit  $m$  als Teilchenmasse;  $L$  Avogadro-Zahl). Dann darf angenommen werden, daß in der Umgebung von  $x=0$  die Maxwell-Boltzmannsche

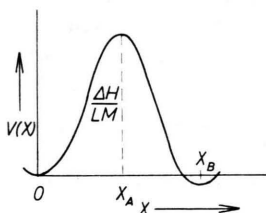


Abb. 2. Potentialschwelle für einen eindimensionalen Platzwechselprozeß.

Verteilung sich eingestellt hat. Außerdem lassen wir einen schwachen Diffusionsstrom längs der Reaktionskoordinate  $x$  von 0 über  $x_A$  nach  $x_B$  zu, den man quasistationär behandeln darf. Kramers hat für diesen Fall die SMOLUCHOWSKI-Gleichung<sup>12</sup> umgeformt und erhält für die Teilchenstromdichte

$$j = \frac{kT}{m\beta} \frac{\exp\{mV(x)/kT\} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{w(x)}{\exp\{mV(x)/kT\}} \right)}{\int_0^{x_B} \exp\{mV(x)/kT\} dx} \quad (3)$$

Hier beschreibt  $V(x)$  den Potentialverlauf,  $\beta$  steht für den Stokesschen Koeffizienten der dynamischen Reibung und  $w(x, t)$  ist die Teilchendichtefunktion<sup>13</sup>. Nun beträgt die Anzahl von Dipolmolekülen mit Positionen in der Nähe von  $x=0$  nach Boltzmann:

$$N_0 = w_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\omega_0^2 x^2}{2kT}\right) dx = \frac{w_0}{\omega_0} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \quad (4)$$

wenn man fast alle Moleküle annimmt mit der potentiellen Energie

$$V(x) = \frac{\omega_0^2 x^2}{2}, \quad |x| \approx 0; \quad \omega_0 = \text{const.} \quad (4a)$$

Mit ausreichender Genauigkeit ergibt sich damit nach (3):

$$j_0 = \frac{kT}{m\beta} w_0 \left\{ \int_0^{x_B} \exp \frac{mV(x)}{kT} dx \right\}^{-1} \quad (5)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit von 0 über  $x_A$  nach  $x_B$  gilt dann

$$P_0 = \frac{j_0}{N_0} = \frac{\omega_0}{\beta} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left\{ \int_0^{x_B} \exp \frac{mV(x)}{kT} dx \right\}^{-1} \quad (6)$$

Den Hauptbeitrag zum Integral liefert ein kleiner Bereich um  $x_A$ . Vereinfachend nähern wir den Potentialverlauf in der Umgebung dieses Maximums mit

$$V(x) \cong \frac{\Delta H}{Lm} - \frac{\omega_A^2}{2} (x - x_A)^2, \quad x \approx x_A; \quad \omega_A = \text{const.}$$

Daraus erhält man schließlich für die Übergangswahrscheinlichkeit einer Dipolmolekel

$$P = \frac{\omega_0 \omega_A}{2\pi\beta} \exp\{-\Delta H/RT\} \quad (7)$$

Diese Beziehung läßt eine Modifikation des Eyring-schen Ansatzes zu, indem wir den Vorfaktor der Exponentialfunktion mit  $1/\tau_0$  identifizieren. Da experimentell keine Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H$  feststellbar war, wird mit der plausiblen Annahme, daß sich mit steigender Temperatur die Potentialmulden und -kuppen verbreitern, d. h.  $\omega_A$  und  $\omega_0$  abnehmen, die Zunahme von  $\tau_0$  mit der Temperatur verständlich. Außerdem ist der Reibungskoeffizient nach (3) eine reziproke Zeit, und die Wechselwirkungszeit der Dipolmoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen wird mit wachsender Temperatur kleiner werden.

#### 4. Einfluß der Lösungsmittelstruktur

Wie schon erwähnt, sollte  $\sigma r_{\text{eff}}$  mit  $\Delta G^\ddagger/RT$  vergleichbar sein, und deshalb sollte unser Strukturfaktor  $\sigma$  gemäß

$$\sigma = \frac{1}{R} \left( \frac{C_1}{T} - C_2 \right) \quad (8)$$

von der Temperatur abhängen mit  $C_1$  und  $C_2$  als noch zu bestimmenden Lösungsmittelkonstanten. Wie man sieht (Abb. 3), liegen in einer Darstellung von  $\sigma$  gegen  $1/T$  die Meßpunkte für die einzelnen Lösungsmittel in guter Näherung auf Geraden.

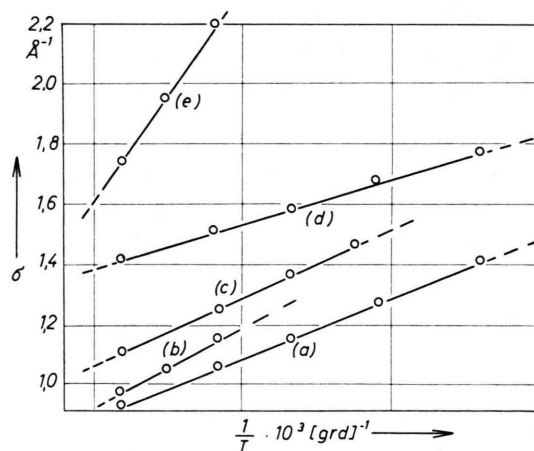


Abb. 3. Strukturparameter  $\sigma$  der Lösungsmittel nach (1) in Abhängigkeit von der Temperatur. a) Heptan, b) Benzol, c) Tetrachlorkohlenstoff, d) Dekalin, e) Weißöl „W 505“.

<sup>12</sup> M. v. SMOLUCHOWSKI, Boltzmann-Festschrift (1904), Seite 626.

<sup>13</sup> Zum Beispiel P. A. EGELSTAFF, An Introduction to the Liquid State, London 1967, S. 17.



Diese experimentelle Überprüfung von (8) ist bei manchen Lösungsmitteln deshalb schwierig, weil das meßtechnisch erfaßbare Temperaturintervall zu klein ist. Während wegen der relativ hohen Partialdrucke der meisten Dipolsubstanzen als obere Grenze 50 °C gewählt werden muß, wird eine untere Grenze durch die Schmelzpunkte vieler Lösungsmittel schon oberhalb 0 °C gesetzt, wie z. B. bei Benzol, Cyclohexan und p-Xylol. Andererseits macht die stark anwachsende Zähigkeit bei Weißöl und Nujol Messungen bei tieferen Temperaturen mit den jetzigen Apparaturen unmöglich. Man kann daher die Ergebnisse aus Heptan, Dekalin und Tetrachlorkohlenstoff als Bestätigung der oben postulierten Temperaturabhängigkeit der Lösungsmittelfaktoren  $\sigma$  ansehen; die bei nur drei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  der anderen Lösungsmittel sind naturgemäß mit einem größeren Fehler behaftet. Berücksichtigt man jedoch, daß die in Tab. 2 aufgeführten  $\sigma$ -Werte aus jeweils mindestens 10 Relaxationszeitmessungen und anschließender Mittelung nach der Gauß-Methode gewonnen sind, so läßt sich innerhalb des kleinen statistischen Fehlers von 2% auch bei Benzol und Weißöl keine Abweichung von (8) erkennen.

Wenn man somit den Zusammenhang des Strukturparameters  $\sigma$  mit der freien Energie/Mol für die unimolekulare Reaktion gesichert ansieht, lassen sich aus den experimentell gewonnenen Koeffizienten  $C_1$  und  $C_2$  über

$$\Delta H^\ddagger = C_1 r_{\text{eff}} \quad \text{und} \quad \Delta S^\ddagger = C_2 r_{\text{eff}} \quad (9)$$

Aktivierungsenthalpie bzw. -entropie des Relaxationsprozesses in den Lösungsmitteln berechnen. Nach der Eyring-Beziehung (2) bekommt man aus Relaxationszeitmessungen grundsätzlich etwas kleinere Enthalpien, da der dort eingeführte Stoßzeitfaktor  $h/kT$  einen umgekehrten Temperaturgang wie  $\tau_0$  aufweist (Tab. 3). Die aus den effektiven

Molekül	(a)	(b)
t-Butylchlorid	2,03	2,04
Pyridin	2,22	2,33
Chlorcyclohexan	2,88	2,96
Benzophenon	3,46	3,48
p-Chlortoluol	3,30	3,24
1-Bromnaphthalin	3,25	3,18
9-Bromphenanthren	3,83	3,67

Tab. 3. Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  [kcal/Mol] der Dipolorientierung in Heptan; (a)  $C_1 \cdot r_{\text{eff}}$  (s. Tab. 4), (b) nach der Eyringschen Beziehung (2).

Molekülradien nach (9) und (8) berechneten Aktivierungsenthalpien sind also unter Berücksichtigung des experimentellen Stoßzeitfaktors  $\tau_0$  gewonnen. Die weitgehende Übereinstimmung mit den Werten nach Eyring in Tab. 3 darf man als weitere Bestätigung der neuen Grundbeziehung (1) ansehen, über die mit der stets gleichen Serie von Molekülradien die Lösungsmittelfaktoren  $\sigma$  ja gewonnen wurden.

In Tab. 4 sind die Koeffizienten zur Berechnung der Aktivierungsenthalpien ( $C_1$ ) und -entropien

Lösungsmittel	$C_1 \left[ \frac{\text{kcal.}}{\text{Mol. \AA}} \right]$	$C_2 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{Grad. Mol. \AA}} \right]$
Heptan	0,824	0,73
Benzol	1,09	1,44
Tetrachlorkohlenstoff	0,86	0,46
Weißöl	2,80	5,23
Cyclohexan	0,58	-0,56
Dekalin	0,56	-1,09

Tab. 4. Koeffizienten zur Berechnung der Aktivierungsenthalpie ( $C_1$ ) und -entropie ( $C_2$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln nach (9).

( $C_2$ ) für die wichtigsten Lösungsmittel zusammengestellt. Danach fallen die Aktivierungsentropien in den ersten vier Lösungsmitteln jetzt positiv aus, während eine Auswertung nach der Eyring-Beziehung für verdünnte Lösungen bekanntlich durchweg zu negativen Werten führte, für die man keine befriedigende Deutung finden konnte. Die Orientierungsmöglichkeit für die Dipolmolekeln sollte durch eine vermehrte Unordnung ( $C_2 > 0$ ) innerhalb der Lösungsmittelumgebung geschaffen werden, indem die polaren Molekeln in die dadurch entstehenden Lücken „springen“ können. Die Lösungsmittel Cyclohexan und Dekalin nehmen dabei mit negativen Entropiekoeffizienten  $C_2$  eine Sonderstellung ein, die mit der ausgeprägt kugelförmigen Form ihrer Moleküle in Verbindung gebracht werden könnte. Die Dipolmolekel wird sich darin mit einer Art „Kugellagerbewegung“ orientieren, ohne daß Lücken geschaffen werden müssen.

Ein Vergleich der Stoßzeitfaktoren  $\tau_0$  (Tab. 2), z. B. bei Zimmertemperatur, mit dem zugehörigen Enthalpiekoeffizienten  $C_1$  (Tab. 4) zeigt, daß  $\tau_0$  mit wachsendem  $C_1$  abnimmt. Nun würde mit dem Ansatz  $(\omega_0^2/2) x^2$  für den Potentialverlauf innerhalb der Mulde (4a) verbunden sein, daß mit wachsendem Enthalpiekoeffizienten  $C_1$  auch  $\omega_0$  zunimmt. Mit steigendem Übergangspotential werden die Potentialwände nämlich steiler, und damit wird  $\omega_0$

größer. Danach scheint die starke Verkürzung der Stoßzeit  $\tau_0$  in Weißöl gegenüber Heptan oder Benzol verständlich (Tab. 2).

Die Sonderstellung von Cyclohexan und Dekalin, daß sie bei vergleichsweise kleinen Enthalpiekoeffizienten  $C_1$  große Stoßzeitfaktoren  $\tau_0$  aufweisen, könnte man dann auf einen sehr kleinen Friktionskoeffizienten  $\beta$  in (7) zurückführen, im Einklang mit dem oben vermuteten Kugellagereffekt.

### 5. Strukturparameter und dynamische Zähigkeit

Die reaktionskinetische Betrachtung führt auf die bekannte Beziehung zwischen der Viskosität der Flüssigkeit und den Aktivierungsgrößen<sup>11</sup>:

$$\eta = \frac{hL}{V} \exp \left\{ \frac{\Delta H_{\text{visc}}}{RT} \right\}, \quad (10a)$$

wobei  $V$  das Molvolumen ist. Das ist ein ähnlicher funktioneller Zusammenhang, wie ihn (1) zwischen der Relaxationszeit und dem Strukturparameter  $\sigma$  des Lösungsmittels aufstellt. Der prinzipielle Unterschied im Reaktionsablauf besteht jedoch darin, daß der viskose Fluß über Molekültranslationen abläuft, während die durch Orientierung von Dipolmolekülen erfaßten Strukturparameter vorwiegend über Rotationsbewegungen der Lösungsmittelmoleküle Auskunft geben werden. Wegen der Gleichverteilung der Energie auf die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade im thermodynamischen Gleichgewicht liegt der Versuch nahe, auch die makroskopische Viskosität der Flüssigkeit mit dem Strukturfaktor  $\sigma$  in Verbindung zu bringen. Vorerst beschränken wir uns auf die anzahlmäßig stärkste Gruppe von Meßwerten bei 20 °C. Bei einer Darstellung von  $\ln \eta$  gegen  $\sigma$  liegen über fast drei Zehnerpotenzen der Viskosität die Meßpunkte auf einer Geraden, so daß zumindest in diesem Viskositätsintervall der Zusammenhang

$$\eta = \eta_0 \exp \{ \sigma D \} \quad (10b)$$

gesichert erscheint.

Man entnimmt aus Abb. 4 die nach Gauß gemittelten Parameter

$$D = 3,51 \pm 0,06 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \eta_0 = (1,27 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ cp.}$$

Wir vermuten, daß die allen hier betrachteten Lösungsmitteln gemeinsame Länge  $D$  mit dem Lückenabstand bei Translationsplatzwechseln zusammenhängen wird. Das würde bedeuten, daß die Abstände der Potentialmulden längs der Reaktionskoordinate des viskosen Flusses für alle Lösungsmittel etwa

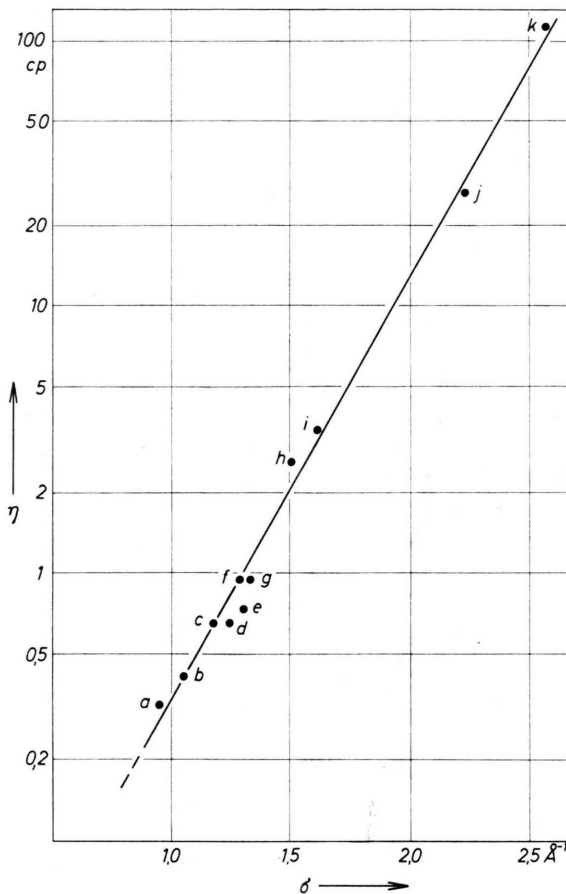


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Viskosität und Strukturparameter  $\sigma$  der Flüssigkeit nach (10 b), (20 °C). a) Hexan, b) Heptan, c) Benzol, d) p-Xylol, e) Methylcyclohexan, f) Tetrachlorkohlenstoff, g) Cyclohexan, h) Dekalin, i) Mischung Heptan/Weißöl 1 : 2,8, k) Nujol.

gleich sind. Nehmen wir an, daß innerhalb der Flüssigkeit jede Molekel mit jedem Nachbarmolekül eine Potentialmulde bildet, dann werden so viele Potentialmulden wie Moleküle in der Flüssigkeit vorhanden sein. Ein Maß dafür ist das reziproke Molvolumen  $\varrho/M$ . Wenn man dann den mittleren Lückenabstand  $D$  der mittleren reziproken Anzahl von Potentialmulden längs einer Reaktionskoordinate gleichsetzt, sollte  $D$  der Kantenlänge des Molwürfels  $(\varrho/M)^{-1/3}$  proportional sein.

Innerhalb 10% stimmen nach Tab. 5 diese Kantenlängen bei unseren Lösungsmitteln tatsächlich überein, was die Annahme unterstützt, daß der mittlere Lückenabstand darin etwa gleich ist.

In der reaktionskinetischen Beziehung wird  $\eta_0$  durch den Faktor  $hL/V$  ausgedrückt (10 a). Danach

Lösungsmittel	$\left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} [\text{cm}^{-1}]$
Hexan	1,92
Heptan	1,89
Benzol	2,24
p-Xylol	2,02
Tetrachlorkohlenstoff	2,16
Cyclohexan	2,14
Dekalin	1,94

Tab. 5. Reziproke Kantenlänge des Würfels, den das Molumen beansprucht.

wäre z. B. für Heptan ein  $\eta_0$  von  $3,55 \cdot 10^{-3}$  cp, für Benzol  $4,33 \cdot 10^{-3}$  cp, für Tetrachlorkohlenstoff  $4,08 \cdot 10^{-3}$  cp zu erwarten; alle Werte liegen also deutlich unter dem hier bestimmten Mittelwert von  $1,27 \cdot 10^{-2}$  cp. Eyring setzte in (10 a) für die Lückenlänge, die bei Platzwechselprozessen maßgebend ist, einfach den Moleküldurchmesser an. Benutzen wir dafür die hier bestimmte mittlere Lückenlänge  $D$ , so wird:

$$\eta_0 = (h L/V) (\lambda/D)^2. \quad (11)$$

$\lambda$  ist dabei der mittlere Moleküldurchmesser, der sich nach den gleichen Prinzipien wie die effektiven Molekülradien bei der Dipolorientierung berechnen läßt. Dann erhält man nach (11) als Mittelwert von  $\eta_0$  für die hier vermessenen Lösungsmittel  $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  cp, in sehr guter Übereinstimmung mit obigem Wert.

## 6. Relaxationszeit und Viskosität

Faßt man (1) und (10 b) zusammen, so ergibt sich mit

$$\tau/\tau_0 = (\eta/\eta_0)^{r_{\text{eff}}/D} \quad (12)$$

eine Beziehung für die Abhängigkeit der Relaxationszeit von Lösungsmittelviskosität und effektivem Molekülradius. Man sieht, daß nur für  $r_{\text{eff}}/D = 1$  ein linearer Zusammenhang zwischen  $\tau$  und  $\eta$  besteht im Sinne des ursprünglichen Debye-Modells.

Zur quantitativen Veranschaulichung dieses Zusammenhanges findet man in Tab. 6 aus den Meßwerten von  $\tau$  und  $\eta$  nach (12) berechnete Exponenten  $r_{\text{eff}}/D$ . Für 5 Dipolmoleküle, verteilt über den

Volumenbereich von Tab. 1, wird der Mittelwert aus den am häufigsten benutzten Lösungsmitteln Hexan, Heptan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Dekalin und Weißöl angegeben, wobei die charakteristischen Lösungsmittelgrößen  $\tau_0$  aus Tab. 2 und  $\eta_0$  nach (10 b) verwendet wurden. Andererseits läßt sich  $r_{\text{eff}}/D$  mit den Werten für den effektiven Molekülradius von Tab. 1, von denen die ganze Diskussion ausging, und mit dem Lückenabstand  $D = 3,51 \text{ \AA}$  unmittelbar berechnen. Die jeweils gute Übereinstimmung dieser beiden Werte von  $r_{\text{eff}}/D$  in Tab. 6 de-

Dipolmolekel	(a)	(b)
t-Butylchlorid	$0,70 \pm 0,03$	0,70
Chlorbenzol	$1,01 \pm 0,02$	1,00
Benzophenon	$1,20 \pm 0,02$	1,21
9-Bromphenanthren	$1,36 \pm 0,02$	1,33
4-Jodbiphenyl	$1,51 \pm 0,03$	1,49

Tab. 6. Mittelwerte von  $r_{\text{eff}}/D$  (s. Text), (a)  $\ln(\tau/\tau_0)/\ln(\eta/\eta_0)$  nach (12), (b) aus Tab. 1 und  $D = 3,51 \text{ \AA}$  (Lückenabstand)  $20^\circ \text{C}$ .

monstriert noch einmal die Folgerichtigkeit der Überlegungen. Insbesondere gilt das bei Dipolmolekülen mit unsymmetrischer Struktur wie 9-Bromphenanthren, bei denen die sperrigste Lösung sich danach am besten als  $r_{\text{eff}}$  verwenden läßt.

Der jetzt gewonnene Zusammenhang (12) mag noch dazu dienen, auf eine Sonderstellung des Benzols als Lösungsmittel hinzuweisen: Die Aktivierungskoeffizienten  $C_1$  und  $C_2$  für die Dipolorientierung erscheinen gegenüber den entsprechenden Größen von Heptan und Tetrachlorkohlenstoff leicht erhöht, obwohl die Viskosität von Benzol zwischen der der beiden anderen liegt. Das könnte mit der schon früher vermuteten Wechselwirkung<sup>14</sup> zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen der Benzolringe und den eingebetteten Dipolmolekeln zusammenhängen.

Die Untersuchungen wurden durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür hier sehr gedankt sei.

<sup>14</sup> Zum Beispiel I. G. POWLES, Trans. Faraday Soc. **42 A**, 157 [1946].