

Dielektrische Relaxation von aliphatischen Kettenmolekülen mit endständigen Halogen-Gruppen in verdünnter Lösung

G. Klages und M. Straßmann

Institut für Physik, Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 30a, 1403–1412 [1975]; eingegangen am 27. August 1975)

Dielectric Relaxation of α, ω -Halogen Alkanes in Dilute Solution

Dielectric loss in the 0.3 to 140 GHz range, and to some extent dispersion, of seven selected aliphatic chain molecules, substituted by Cl, Br, and I at both ends have been measured in dilute solutions of n-heptane, benzene, and decalin. Chain length varied from 3 to 10 carbon atoms. For 1,10-dichlorodecane in decalin and mesitylene the temperature was also varied from –30 to +60 °C. The unsymmetric absorption curves have been resolved in a weak FIR region and a predominant region with a symmetric relaxation time distribution (log. scale) according to Fröhlich. The width of this distribution is shown to be independent of chain length and halogen. Its mean relaxation time increases linearly with chain length, while the dipole moment goes through a minimum for the butyl compounds.

Monoderivatives, three chlorides and one bromide, have also been measured in the same solvents at 20 °C. Their absorption curves can be fitted by a predominant absorption region with the same width as for the corresponding di-derivatives and, besides the FIR wing, by another low frequency Debye-region, the weight of which decreases with increasing chain length. The molecular motions related to these three regions are discussed, and the corresponding magnitudes of dipole moments in mono- and di-derivatives are compared for long and short chains.

Das Spektrum der dielektrischen Relaxationszeiten, wie es aus der Mikrowellen-Absorption polarer Moleküle in verdünnter Lösung abzuleiten ist, gibt die mittlere thermische Orientierungsbewegung wieder, die ein molekularer Dipol in der Flüssigkeit ausführt. Da die Orientierungspolarisation und damit die dielektrischen Verluste dem Quadrate des molekularen Dipolmoments proportional sind, beziehen sich die einzelnen Relaxationszeiten auf die Quadrate von Momentkomponenten, die auf Grund der Molekül- oder Flüssigkeitsstruktur mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ihre Richtung ändern. Wegen der Breite der Absorptionskurve, die schon zu einer einheitlichen Relaxationszeit gehört, der sog. Debye-Kurve, und wegen der begrenzten Meßgenauigkeit ist man aber meist auf Modellannahmen angewiesen, um durch Analyse des über ein ausgedehntes Frequenzband gemessenen Absorptionsverlaufs charakteristische Daten eines komplizierteren Relaxationszeitspektrums zu erhalten.

Das ist verhältnismäßig einfach, wenn das Molekül einen starren Rumpf z. B. aus aromatischen Ringen besitzt, an dem drehbare polare Gruppen substituiert sind mit dem Moment schräg zur Drehachse^{1, 2}. Die fraglichen Momentkomponenten unter-

schiedlicher rotatorischer Beweglichkeit sind dann diejenigen parallel und senkrecht zu jeder inneren Drehachse, und durch Vergleich des dielektrischen Verhaltens des Monoderivates mit dem von p-Diderivaten, in denen die beiden molekularen, den Drehachsen parallelen Komponenten sich kompensieren, lassen sich unmittelbar Aufschlüsse über die zwei Komponenten und ihre Korrelationszeiten der Orientierung gewinnen³. Dagegen ist bei aliphatischen Kettenmolekülen mit einem oder zwei endständigen elektrischen Dipolen wegen ihrer Flexibilität und mehrerer innerer Drehachsen, die vom Dipol gesetzen gewinkelt hintereinander liegen, eine solch einfache Aufteilung in zwei Komponenten nicht von vornherein gegeben. Dafür gibt es aber als weiteren Parameter die Kettenlänge, mit der meist auch das Gesamtmoment der Diderivate variiert.

So konnte Nasuhoglu⁴ an Diäthylestern zeigen, daß mit dem Minimum des Gesamtmoments bei Molekülen mit zwei CH₂-Gruppen eine längere Relaxationszeit verbunden ist. Dort ist die Eigendrehung der polaren Enden sterisch behindert, während sie bei längeren Ketten zu einer konstanten unteren Grenze eines kontinuierlichen Relaxationszeitspektrums führt. Die Estergruppe hat jedoch schon selbst mehrere gegeneinander bewegliche Bindungen. An den Kettenenden substituierte Halogene ergeben dagegen einfachere polare Endgruppen, deren dielektrisches Verhalten Aufschluß über die Bewegungen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Klages, Johannes Gutenberg-Universität, Institut für Physik, WA. Mikrowellenphysik, D-6500 Mainz, Jakob-Welder-Weg 11.



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 digitized 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.

innerhalb der ganzen Kette einschließlich der äußersten Bindung neben dem Halogen verspricht.

Frühere Messungen dazu in Heptan und Benzol^{5, 6, 7} enthielten nur wenige Mikrowellenpunkte, so daß aus dem sehr beschränkten Beobachtungsmaterial nur orientierende Angaben über Grundzüge der Relaxationszeitverteilung möglich waren, wonach eine freie Rotation der CH_2Cl -Endgruppe sich nicht abzeichnete. Auf Grund neuerer Untersuchungen über einen größeren Frequenzbereich in Cyclohexan an Bromiden und einem Dibromid kommen Tay und Crossley⁸ ebenfalls nicht bis zu einer begründeten Zerlegung in mehrere Relaxationsbereiche⁹. In den reinen Dipolflüssigkeiten^{10, 11} ändert sich mit Kettenlänge und Substituent stets die Viskosität der Flüssigkeit, so daß Vergleiche zwischen Mono- und Diderivaten nicht unmittelbar möglich sind. Um in Erweiterung des Vorgehens bei Chlor-methylgruppen am Benzolring eine Zerlegung in Relaxationsbereiche bei Kettenmolekülen zu diskutieren, sollen hier Meßdaten auch in etwas viskoseren Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen mitgeteilt werden. Außerdem variieren bei den Dipolmolekülen Kettenlänge und Halogen.

I. Experimentelles

Der Verlustanteil ε'' der komplexen DK, teilweise auch die Dispersionsgröße ε' , wurde in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Dipolsubstanz ($x = 0,3$ bis 3%) bestimmt und ergab bei allen Substanzen einen linearen Anstieg, so daß aus der Steigung als Verlustgröße $\Delta\varepsilon''/x$ unter Mittelung zu entnehmen war. Die zur Verfügung stehenden Apparaturen für die geringen Verluste verdünnter Lösungen überdecken den Frequenzbereich von 0,3 bis 140 GHz und wurden bereits früher beschrieben^{12, 13}. Bei sehr langen Ketten wurde eine neue Apparatur bis herab zu 120 MHz herangezogen, um auch dort den langwelligen Abfall der Absorptionskurve noch zu erfassen. Sie enthält einen $\lambda/4$ -Koax-Resonator, verstellbar mit dem axial verschiebbaren, maximal 1,5 m langen Innenleiter.

Ferner wurde die Differenz der statischen DK zwischen Lösung und Lösungsmittel $\Delta\varepsilon_0/x$ durch Messungen bei ca. 1 MHz in einem selbsterregten Thomson-Kreis mit Frequenzzählung bestimmt, der entsprechende optische Wert $\Delta n_D^2/x$ mit einem Abbé-Refraktometer. – Die Meßgenauigkeit erreicht nach der Streuung der Ergebnisse in den günstigsten Fällen 1%, steigt aber auch bei Temperaturen bis -30°C nicht über 3%.

II. Meßergebnisse und Diskussion

a) Dipolmoment

Aus den statischen und optischen dielektrischen Größen $\Delta\varepsilon_0/x$ und $\Delta n_D^2/x$ werden die Dipolmomente nach der optischen Methode bestimmt. Sie sind für die untersuchten Mono-Halogenide von der Butylverbindung ab in jedem Lösungsmittel innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Die der Diderivate durchlaufen bei 4 C-Atomen-Kettenlänge das bekannte Minimum, zu dessen Verdeutlichung die Momentquadrate der Dichloride, bezogen auf die des Monoderivats, in Abb. 1 dargestellt sind. Die gefundenen Werte stimmen mit Literaturangaben¹⁴ gut überein. In Heptan und Dekalin ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf, wohingegen im Benzol die gezeichnete Verbindungskurve bei kleinen Kettenlängen flacher ist und für Dichlorbutan nicht ganz so tief wird wie in den aliphatischen Lösungsmitteln. Für Mesitylen trifft das gleiche zu.

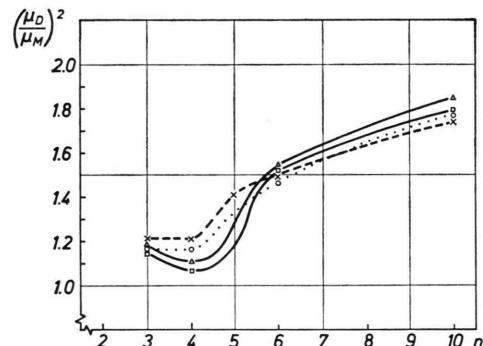


Abb. 1. Verhältnis der Momentquadrate von Diderivat μ_0^2 zu Monoderivat μ_m^2 , n Anzahl der C-Atome in der Kette. Lösungsmittel: □ Heptan; ○ Benzol; × Mesitylen; — Dekalin.

In Ketten mit 10 C-Atomen sind die beiden Partialdipole an den Enden noch nicht statistisch verteilt, was zu einem Faktor 2 in Abb. 1 führen würde. Für Dichlordecan steigt in Mesitylen das Momentquadrat zwischen -30 und $+60^\circ\text{C}$ um etwa 5%, die gegenseitige Orientierung nähert sich dabei etwas der Gleichverteilung.

b) Absorption und Relaxationszeitverteilungen

1. Moleküle mit zwei polaren Enden $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$

Die Absorptionskurven der Diderivate sind gegenüber einer Debye-Kurve, zu der eine einzige Relaxa-

tionszeit gehört, verbreitert und unsymmetrisch, da sie auf der kurzweligen Flanke nicht so steil abfallen wie auf der langwelligen (Abb. 2 und 3). Bei doppeltlogarithmischer Darstellung verlaufen sie für längere Ketten und viskose Lösungsmittel im mm-Wellenbereich, von oben gesehen, leicht konkav, wie es auch bei großen starren Dipolmolekülen in verdünnter Lösung der Fall ist. Wie schon an diesen gezeigt wurde¹⁵, lassen sich deshalb die Meßdaten nicht geschlossen durch die in der Literatur^{11, 16} häufig verwendete Kurve von Cole-Davidson¹⁷ darstellen, vor allem dann nicht, wenn das Absorptionsmaximum bei längeren Wellen liegt, so daß unser Meßbereich die kurzwellige Flanke weit genug erfaßt. Zugleich deutet sich damit an, daß das ganze Relaxationszeitspektrum nicht aus einem Kontinuum mit nach kurzen Werten monoton abfallenden Gewichten besteht; vielmehr liegt es wie bei starren Molekülen nahe, einen Teilbereich mit besonders kurzen Zeitkonstanten der Dipolorientierung abzutrennen, im weiteren als FIR-Gebiet bezeichnet.

Um Daten zu gewinnen, mit denen die Relaxationszeitverteilung für die Debye-Verluste charakterisiert werden kann, haben wir die Absorptionskurve auf der langwelligen Seite über ihr Maximum hin-

aus jedesmal durch eine symmetrische angenähert, die zu einem im logarithmischen Maßstabe kastenförmigen Relaxationszeitspektrum nach Gevers und Fröhlich^{18, 19} gehört:

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\Delta\epsilon_0 - \Delta n_D^2} = \frac{G_2}{p_2} \arctan \left[2 \left(\sin \frac{p}{2} \right) \frac{\omega \tau_2}{1 + (\omega \tau_2)^2} \right]. \quad (1)$$

Die Grenzen der Verteilung sind dabei τ_{2a} und τ_{2b} mit $\tau_2 = \sqrt{\tau_{2a}\tau_{2b}}$, während $p_2 = \ln(\tau_{2a}/\tau_{2b}) > 0$ die Breite der Verteilung angibt. G_2 ist der Teil der Dispersionsstufe, der zu diesem Hauptabsorptionsgebiet gehört, im Verhältnis zur gesamten Stufe S/x zwischen dem statischen Wert $\Delta\epsilon_0/x$ der Dielektrizitätskonstanten und ihrem optischen $\Delta n_D^2/x$.

Zur Darstellung der gesamten Meßkurve von $\Delta\epsilon''/x$ in Abhängigkeit von der Frequenz wurden zwei derartige Fröhlichkurven von (1) addiert, mit dem Index 2 für das Hauptabsorptionsgebiet und 3 für den Ausläufer der FIR-Absorption. Die Parameter wurden mit einem Rechenmaschinenprogramm optimal an die Absorptionswerte angepaßt. Mit $G_2 + G_3 = 1$ ist die ganze Stufe der anormalen Dispersion erfaßt, eine Bedingung, deren Erfüllung innerhalb der Meßfehlergrenzen ein weiteres Kriterium

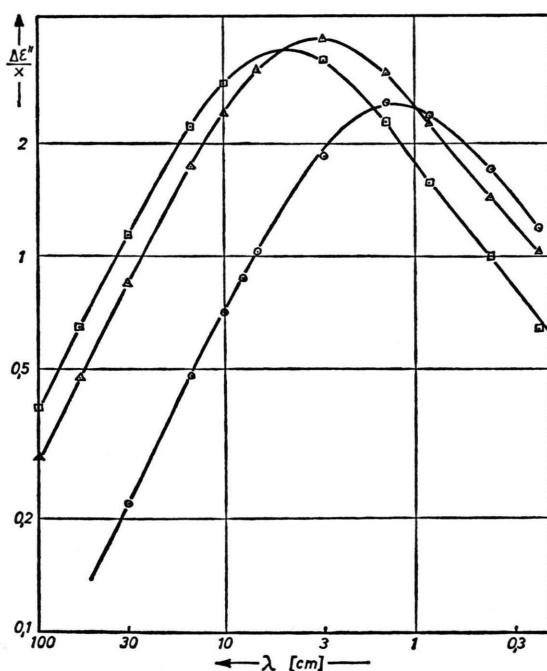


Abb. 2. Absorptionskurven in Benzol, 20 °C. ○ 1,4-Dichlorbutan, △ 1,10-Dichlordecan, □ 1,10-Dijoddecan.

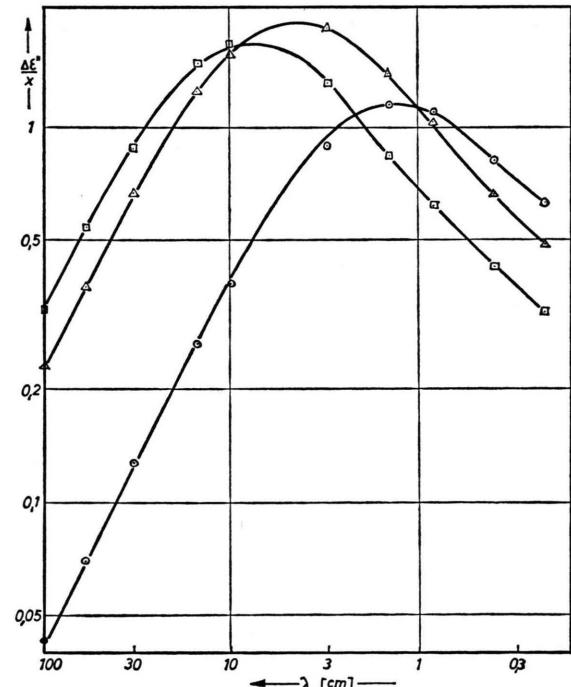


Abb. 3. Absorptionskurven in Dekalin, 20 °C. ○ 1,4-Dichlorbutan, △ 1,10-Dichlordecan, □ 1,10-Dijoddecan.

für die Optimierung der beiden Fröhlich-Kurven war. Schließlich bestand noch eine Kontrolle in $\Delta\epsilon'/x$ (Abb. 4), insbesondere im Meßwert bei 2,2 mm Vakuumwellenlänge, der übrigens gegenüber dem mit einer Annäherung nach Cole-Davidson berechneten stets zu hoch war; ebenso ließ sich damit die vorher genannte Bedingung nicht erfüllen.

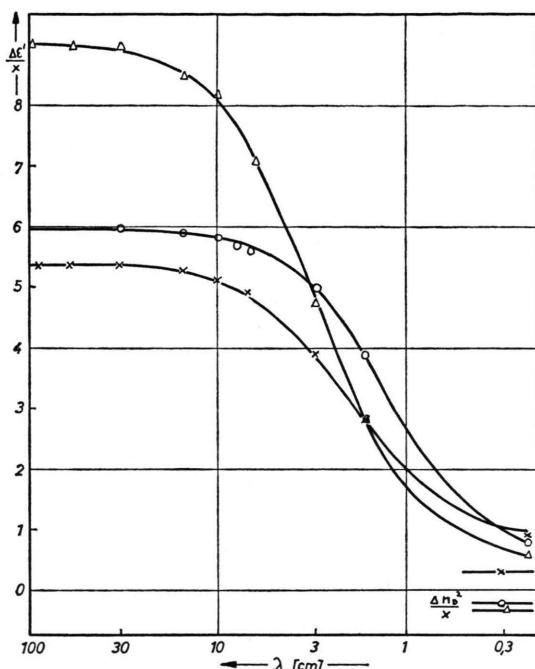


Abb. 4. Dispersionsmesswerte $\Delta\epsilon'/x$, 20 °C; x Molenbruch. 1,4-Dichlorbutan in Benzol \circ , 1,10-Dichlordecan in Benzol \triangle und Heptan \times . Die ausgezogenen Kurven sind aus den Relaxationszeitverteilungen (Tab. 1) berechnet. Rechts unten: optischer Wert.

Analysiert man die Meßkurven von den 7 bei 20 °C in je 3 Lösungsmitteln untersuchten Diderivaten auf diese Weise, so beträgt die Abweichung im quadratischen Mittel 1,5%. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Anteil G_3 des FIR-Gebietes variiert zwischen 0,09 und 0,19, und er wird später im einzelnen diskutiert werden (vgl. Abschnitt 3). Zum Hauptabsorptionsgebiet gehört ein Faktor p_2 für die relative Breite der Relaxationszeitverteilung, der etwas überraschend mit der Kettenlänge sich nicht ändert und auch vom Halogen unabhängig ist; dagegen variiert p_2 mit dem Lösungsmittel von Benzol 1,4, Heptan 1,7 zu Dekalin 1,9.

Die mittleren Relaxationszeiten τ_2 der untersuchten Dichloride steigen linear mit der Kettenlänge an

Tab. 1. Relaxationszeitverteilungen der Diderivate.
 $G_3 = 1 - G_2$.

n	Subst.	Relaxationszeitverteilung					
		$\frac{\Delta\epsilon_0}{x}$	$\frac{\Delta n_D^2}{x}$	τ_2	p_2	G_2	τ_3
Lösungsmittel Heptan, 20 °C							
3	Cl	3,35	0,09	2,48	1,7	0,85	0,5
4	Cl	3,18	0,13	3,45	1,7	0,85	0,3
6	Cl	4,53	0,19	6,15	1,7	0,85	0,6
10	Cl	5,38	0,32	10,7	1,7	0,87	0,4
4	Br	3,13	0,28	4,34	1,7	0,89	0,3
10	Br	5,38	0,49	12,7	1,7	0,91	0,5
10	J	5,08	0,74	15,4	1,7	0,91	0,5
Lösungsmittel Benzol, 20 °C							
3	Cl	5,95	-0,21	4,90	1,3	0,85	0,4
4	Cl	5,95	-0,19	6,93	1,3	0,85	0,5
6	Cl	7,48	-0,27	9,79	1,5	0,87	0,4
10	Cl	9,01	-0,32	16,5	1,5	0,89	0,6
4	Br	6,00	0,04	8,51	1,3	0,87	0,4
10	Br	9,25	-0,08	20,0	1,5	0,91	0,7
10	J	8,65	0,32	24,8	1,5	0,91	1,0
Lösungsmittel Dekalin, 20 °C							
3	Cl	3,27	-0,07	4,42	1,9	0,85	0,3
4	Cl	3,10	-0,07	7,14	1,9	0,81	0,4
6	Cl	4,30	-0,06	11,5	1,9	0,85	0,4
10	Cl	5,12	-0,12	23,5	1,9	0,83	0,4
4	Br	3,00	0,08	8,81	1,9	0,83	0,4
10	Br	5,20	0,12	31,1	1,9	0,85	0,8
10	J	4,70	0,28	40,9	1,7	0,85	1,0

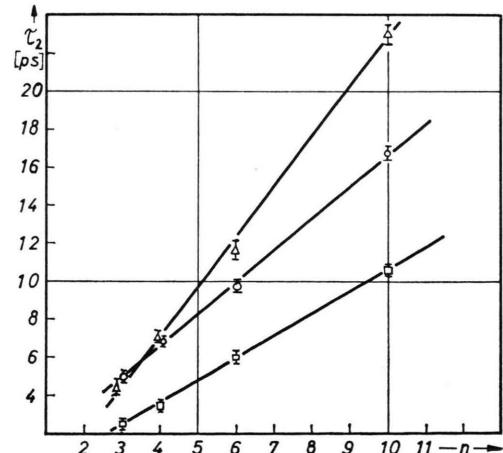


Abb. 5. Dichloride, mittlere Relaxationszeit τ_2 des Hauptabsorptionsgebietes in Abhängigkeit von der Kettenlänge n , Heptan \square , Benzol \circ , Dekalin \triangle .

(Abb. 5), haben also beim Dichlorbutan kein relatives Maximum. Dasselbe gilt für die Grenzwerte τ_{2a} und τ_{2b} , was im Gegensatz steht zu den Beobachtungen an den Diäthylestern⁴. Es gibt bei den Dichloriden danach keine kürzeste Relaxationszeit für das Haupt-

absorptionsgebiet, die von der Kettenlänge nahezu unabhängig ist und der eine freie Orientierung der Endgruppe CH_2Cl zugeordnet werden könnte. — In Heptan wurde bereits früher gefunden⁷, daß die sog. Langwellenrelaxationszeit τ_L , die aus dielektrischen Verlusten bei m-Wellen gewonnen wurde, mit der Kettenlänge linear wächst. Da als niederfrequente Grenze von (1) gilt $\tau_L = (2 \tau_2/p_2) \sinh(p_2/2)$, ist das bei konstantem p_2 gleichbedeutend mit dem jetzt aus Mikrowellenmessungen und auch in anderen Lösungsmitteln gefundenen linearen Anstieg von τ_2 . — Die Zunahme der mittleren Relaxationszeit τ_2 pro CH_2 -Glied der Kette beträgt bei den Chloriden in Heptan 1,2 ps, in Benzol 1,6 ps und in Dekalin 2,7 ps, während für die Bromide die entsprechenden Werte 1,4 ps, 1,9 ps und 3,7 ps sind. Die Steigung wächst also, wie zu erwarten, mit der Viskosität des Lösungsmittels und auch mit dem Volumen des Halogens in den polaren Endgruppen.

Es bleibt noch, die Relaxationszeiten in den einzelnen Lösungsmitteln *absolut* miteinander zu vergleichen. Die längste Relaxationszeit τ_{2a} ändert sich prozentual in erster Näherung unabhängig vom Halogen. So ist bei kurzen Ketten ($n=4$) innerhalb einer Schwankung von höchstens 4% τ_{2a} in Benzol um den Faktor 1,62 länger als in Heptan, in Dekalin um 2,26, während sich bei längeren Ketten ($n=10$) 1,42 bzw. 2,59 ergibt. Bemerkenswert sind dabei die relativ langen Relaxationszeiten τ_{2a} bei kurzen Ketten in Benzol, eine weitere Besonderheit dieses aro-

matischen Lösungsmittels wie schon beim Moment von Abb. 1, die bei längeren Ketten nicht mehr so stark auftritt. In Benzol sind die gemessenen Absorptionskurven und damit ihre Relaxationszeitspektren auffallend schmal. Das führt bei kürzeren Kettenmolekülen bis zu 6 CH_2 -Gliedern dazu, daß der kleinste Wert τ_{2b} des zugehörigen Relaxationszeitspektrums noch höher ist als im viskoseren Dekalin. Im ganzen fehlen also im Benzol den kürzeren Ketten die Orientierungsmöglichkeiten der Hauptrelaxation mit kürzeren Zeitkonstanten.

Wenn man auch für Dichlordecan, dem längsten untersuchten Molekül, die beiden Grenzen des Relaxationszeitspektrums τ_{2a} und τ_{2b} in Abb. 6 gegen die Viskosität aufträgt, steigt abgesehen vom Heptan die untere Grenze τ_{2b} nur geringfügig. Dagegen ist für die obere τ_{2a} der Anstieg mit der Viskosität sehr viel ausgeprägter. Das ist mit Erfahrungen an starren polaren Molekülen in Verbindung zu bringen, wonach die längeren Relaxationszeiten größerer Moleküle prozentual stärker mit der Viskosität des Lösungsmittels zunehmen als die kürzeren von kleineren Dipolmolekülen²⁰. Gleichzeitig unterstützt das die Vorstellung, daß die kürzeren Anteile dieses Relaxationszeitspektrums nicht von der Drehung des ganzen längeren Moleküls, sondern nur von Teilen davon, also von inneren Bewegungen der Kette herühren, bei denen sich Segmente gegeneinander drehen und die endständigen Dipole orientieren. Die kontinuierliche Verteilung dürfte im übrigen aus

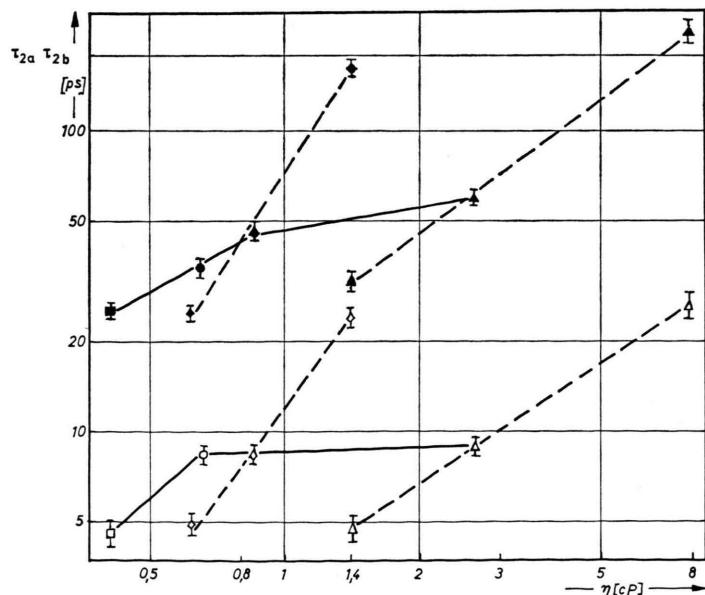


Abb. 6. Grenzrelaxationszeiten τ_{2a} (gefüllt), τ_{2b} (offen) des Hauptabsorptionsgebietes von 1,10-Dichlordecan in Heptan □, Benzol ○, Mesitylen ◇ und Dekalin △, gegen die Viskosität η . Gestrichelte Geraden verbinden Meßpunkte in einem Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen.

Unterschieden in der momentanen Struktur von Kette und Umgebung resultieren.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Relaxationsvorgänge über einen größeren Bereich zu verfolgen, bieten sich Mesitylen und Dekalin als viskose Lösungsmittel an. Auch bei höheren Temperaturen bleibt darin das Absorptionsmaximum von Dichlordecan bei so niedrigen Frequenzen, daß die hochfrequente Flanke noch genügend weit gemessen werden kann (Abbildung 7). Die Kurven sind bei

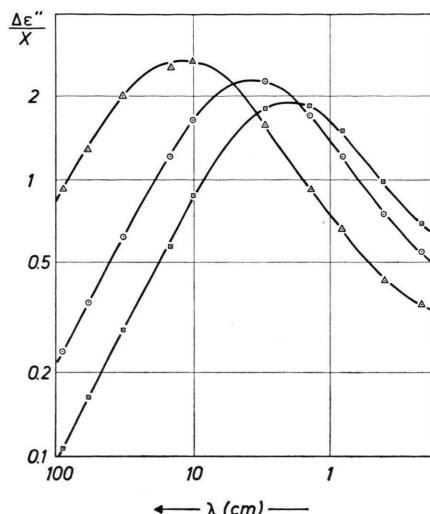


Abb. 7. Absorptionskurven von 1,10-Dichlordecan in Mesitylen. 60 °C □, 20 °C ○, -30 °C △.

-30 °C etwas breiter, und die beiden Grenzen des zugehörigen Relaxationsgebietes nach Fröhlich findet man in Abb. 6 eingezeichnet. Danach ändern sich die Relaxationszeiten (Tab. 2), wie erwartet, erheblich stärker mit der Temperatur, als es nur der Viskositätsänderung des Lösungsmittels entsprechen würde. Wenn man das reaktionskinetische Modell von Eyring und Kauzman²¹ heranzieht mit

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta U}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right), \quad (2)$$

so ergibt sich in der Darstellung von $\log \tau$ gegen $1/T$ für die untere Grenze τ_{2b} des Relaxationszeitpektrums eine Gerade, während die entsprechenden Kurven von τ_2 und τ_{2a} stärker davon abweichen. Wird τ_0 unabhängig von der Temperatur angesetzt, so erhält man nach (2) mit den Werten von τ_{2b} die Aktivierungsenthalpie ΔU von 2,7 kcal/mol in Mesitylen und 3,0 kcal/mol in Dekalin.

Tab. 2. Relaxationszeitverteilungen von 1,10-Dichlordecan bei verschiedenen Temperaturen. $G_3 = 1 - G_2$.

T °C	$\frac{\Delta \epsilon_0}{x}$	$\frac{\Delta n_D^2}{x}$	Relaxationszeitverteilung			
	τ_2 [ps]	p_2	G_2	τ_3 [ps]	p_3	
Lösungsmittel Mesitylen						
+60	4,70	(-0,17)	10,7	1,7	0,86	0,4
+20	5,55	-0,18	19,7	1,7	0,87	0,4
-30	6,97	(-0,19)	60,8	2,1	0,87	0,3
Lösungsmittel Dekalin						
+60	4,22	(-0,11)	12,2	1,9	0,85	0,5
+20	5,12	-0,12	23,5	1,9	0,83	0,4
-30	6,25	(-0,13)	76,2	2,1	0,81	0,6
						7,5

2. Monoderivate $H(CH_2)_nX$

Zum geplanten unmittelbaren Vergleich mit den bisher besprochenen Molekülen, die an beiden Kettenenden eine polare Gruppe enthalten, wurden einige mit nur einer Gruppe bei 20 °C in denselben Lösungsmitteln untersucht (Abbildungen 8 und 9). Bei ihnen ist die Absorption, verglichen mit den Beispielen von Abb. 2 und 3, im Langwellenbereich relativ erhöht. Während für kurze Ketten in Heptan und Benzol der ganze Kurvenverlauf, abgesehen vom FIR-Ausläufer, in erster Näherung noch durch eine einzige breitere Relaxationszeitverteilung nach Fröhlich anzunähern wäre, deutet sich in Decylverbindungen und nach längeren Ketten deutlich abgetrennt ein zusätzliches langwelliges Absorptionsgebiet an. Bei kurzen Ketten in niederviskosen Lösungsmitteln dürfte es bis zur Verschmelzung an das Hauptabsorptionsgebiet heranrücken. Seine Ursache wird in der Umorientierung von permanenten Momentkomponenten zu suchen sein, die in den Diderivaten sich kompensieren. So liegt es nahe, umgekehrt das dort erhaltene Hauptabsorptionsgebiet hier in geeigneter Weise abzuziehen, um einerseits die FIR-Absorption und andererseits ein weiteres Relaxationsgebiet mit längerer Zeitkonstante τ_1 zu erhalten. Wir haben daher bei der Analyse der Absorptionskurven die Breite p_2 nach Fröhlich von den Diderivaten übernommen, aber Gewicht G_2 und mittlere Relaxationszeit τ_2 des Hauptabsorptionsgebietes so an die Meßkurven angepaßt, daß für das Langzeitgebiet G_1 , τ_1 eine Debye-Kurve ($p_1 = 0$) übrig bleibt und für das FIR-Gebiet wie bisher eine Fröhlich-Kurve. Andere Werte von p_2 geben auch durchweg schlechtere Anpassung. Die weiteren Bedingungen, daß damit die ganze Dispersionsstufe erfaßt wird, und daß der gemessene Dispersionswert bei 2,2 mm Luftwellenlänge

mit der gesamten Relaxationszeitverteilung verträglich ist, wurden ebenfalls erfüllt. Die so erhaltenen Relaxationszeitspektren findet man in Tabelle 3.

Betrachten wir zunächst die *Relaxationszeiten* τ_2 . Zwischen Butyl- und Decylchlorid ($n = 4$ bis 10) ist ihr Anstieg pro Kettenglied in Heptan und Benzol nur um einige Prozent geringer als bei den Dichloriden von Abb. 5, in Dekalin ist er aber um 24%

flacher. Charakteristisch ist, daß in allen Lösungsmitteln τ_2 bis zum Chloroctadecan nicht mehr weiter linear wächst sondern schwächer; Vergleichsmolekülen mit zwei polaren Gruppen standen nicht zur Verfügung. Um eine Beziehung zwischen den absoluten Relaxationszeiten anzugeben, kann man fragen, welche interpolierten Werte der Kettenlänge n von Mono- und Diderivat zum gleichen τ_2 gehören. Für gleiche Relaxationszeit wäre bei den Butylverbindungen das zweite Chloratom etwa durch eine Methylgruppe zu ersetzen, was beim Dichlordecan in Heptan auch zutrifft; in den anderen Lösungsmitteln müßte diese Ersatzgruppe größer sein und übertrifft in Dekalin das Volumen einer Äthylgruppe. Das Bromatom entspricht in diesem Sinne durchweg einer größeren Gruppe als das Chloratom, wie es auch nach dem Atomradius zu erwarten ist.

Dieses Gleichverhalten der Zeitkonstanten des Hauptabsorptionsgebietes, wenn man Kettenlänge, Halogen oder Lösungsmittelviskosität variiert, ebenso wie die auf Grund der Molekülstruktur verständlichen, geringen Unterschiede in den Absolutwerten der Relaxationszeiten lassen den Schluß zu, daß in Mono- und Diderivaten zu dieser Relaxation die gleichen Bewegungsvorgänge der Kette gehören.

Als nächstes untersuchen wir die *Dispersionsstufe* G_2 ; sie ist in jedem Lösungsmittel proportional dem umorientierten Momentquadrat, das zum Hauptabsorptionsgebiet gehört. Dazu berechnet man die Produkte $G_2 S/x$ von Mono- und Dihalogeniden; die der letzteren durchlaufen bei Dichlorbutan entsprechend dem Dipolmoment ein flaches Minimum, während sie bei Monoderivaten mit der Kettenlänge monoton wachsen, weil G_2 bei diesen zunimmt. Durch Division erhalten wir dann das Verhältnis der Partialmomentquadrate von Diderivat zu Monoderivat, wobei für Dichlorpropan der Wert von Chlorbutan herangezogen werden kann, sonst Moleküle mit gleicher Anzahl von C-Atomen zusammengenommen werden (Tabelle 4). Würden sich die beiden Momentkomponenten μ_2 , abgeleitet aus G_2 des Monoderivats, im Diderivat regellos addieren, so müßte dort der quadratische Mittelwert, der in der Dispersionsstufe auftritt, gerade doppelt so groß wie der vom Monohalogenid sein. Das Verhältnis in Tab. 4 hätte den Wert 2; ist es kleiner, so werden unpolare Einstellungen bevorzugt.

Letzteres dürfte bei kurzen Ketten in Heptan und Dekalin der Fall sein. In ihnen heben sich also nicht nur diejenigen Momentkomponenten des Monoderi-

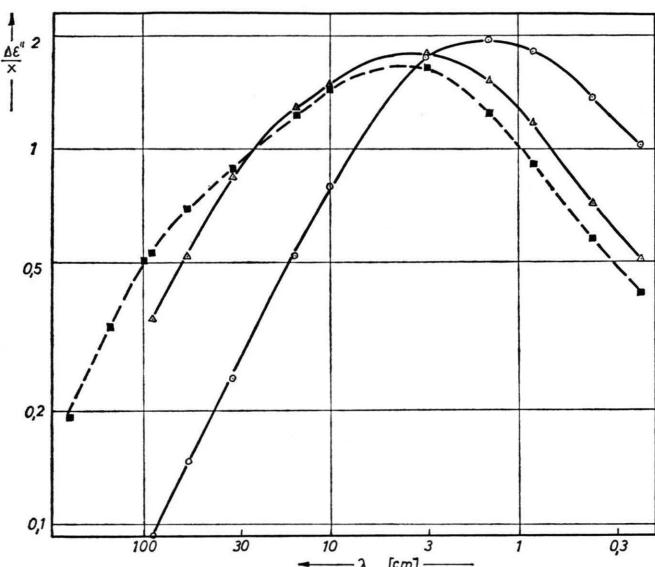


Abb. 8. Absorptionskurven in Benzol, 20 °C. 1-Chlorbutan ○, 1-Chlorodecan △ und 1-Chloroctadecan ■ (die Meßpunkte bei 1,5 m und 2,5 m Wellenlänge wurden freundlicherweise von Herrn G. Haag zur Verfügung gestellt).

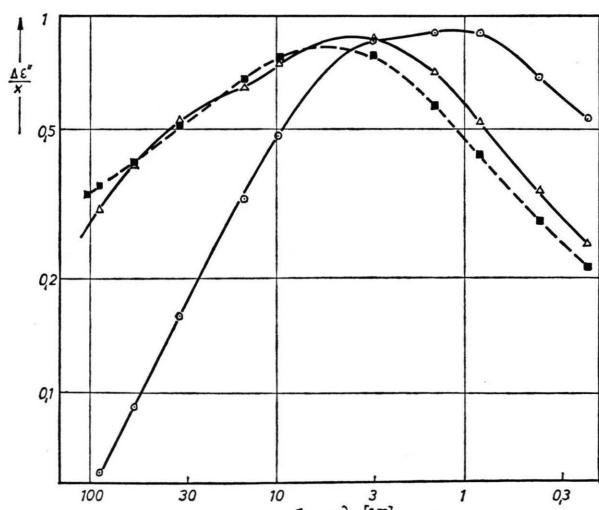


Abb. 9. Absorptionskurven in Dekalin, 20 °C. 1-Chlorbutan ○, 1-Chlorodecan △ und 1-Chloroctadecan ■.

n	Subst.	$\frac{\Delta \epsilon_0}{x}$	$\frac{\Delta n_D^2}{x}$	τ_1 [ps]	G_1	Relaxationszeitverteilung				τ_3 [ps]	p_3	
						τ_2 [ps]	p_2	G_2				
Lösungsmittel Heptan, 20 °C												
4	Cl	2,85	0,02		8,33	0,32		2,66	1,7	0,57	0,4	1,5
10	Cl	3,06	0,20		62,0	0,22		9,43	1,7	0,66	0,5	1,5
18	Cl	3,22	0,43		168	0,17		15,0	1,7	0,71	0,7	1,5
10	Br	3,19	0,28		61,8	0,29		10,2	1,5	0,62	0,6	1,5
Lösungsmittel Benzol, 20 °C												
4	Cl	4,90	-0,36		14,6	0,39		4,93	1,5	0,48	0,6	1,5
10	Cl	4,83	-0,50		87,4	0,26		13,7	1,5	0,64	0,5	3,0
18	Cl	4,32	-0,71		227	0,17		22,1	1,5	0,69	1,2	4,5
10	Br	4,96	-0,44		93,4	0,30		15,4	1,5	0,63	0,8	3,0
Lösungsmittel Dekalin, 20 °C												
4	Cl	2,65	-0,13		22,6	0,31		4,63	1,9	0,56	0,3	1,5
10	Cl	2,75	-0,15		195	0,22		17,8	1,9	0,65	0,4	4,5
18	Cl	2,62	-0,18		416	0,16		28,4	1,9	0,65	0,7	6,0
10	Br	2,85	-0,08		215	0,27		21,4	1,9	0,62	0,6	3,0

Tab. 3. Relaxationszeitverteilungen der Monoderivate.
 $G_3 = 1 - G_2 - G_1$,
 $p_1 = 0$ (Debye-Kurve).

Tab. 4. Momentquadrate μ_2^2 des Hauptabsorptionsgebietes. Verhältnis von Di- zu Monoderivat. (Näheres s. Text.)

n	Subst.	Heptan	Benzol	Dekalin
3	Cl	1,72	2,08	1,82
4	Cl	1,61	2,07	1,65
10	Cl	2,33	2,42	2,31
10	Br	2,47	2,49	2,37

Tab. 5. Effektive Kettenlänge $2 r_{\text{eff}}^{20}$ in ÅE aus τ_1 . In Klammern: Verhältnis zur Länge der völlig gestreckten Kette.

n	Subst.	Heptan	Benzol	Dekalin
4	Cl	7,5 (0,94)	7,6 (0,95)	7,3 (0,92)
10	Cl	11,3 (0,73)	10,7 (0,69)	10,2 (0,65)
18	Cl	13,2 (0,53)	12,4 (0,48)	11,2 (0,44)
10	Br	11,3 (0,72)	10,8 (0,69)	10,3 (0,65)

vats auf, die zum langwelligen Relaxationsgebiet G_1 , τ_1 gehören, sondern auch die des Hauptgebietes bevorzugen etwas antiparallele Einstellungen. So kommt das relativ niedrige Gesamtmoment zustande. Eine gewisse Sonderstellung hat wieder Benzol als Lösungsmittel, bei dem der Faktor 2 überschritten wird. Das geht parallel mit dem relativ etwas höheren Dipolmoment von Dichlorbutan in diesem Lösungsmittel (Abb. 1), jedoch reicht der Unterschied von nur 6% im Momentquadrat nicht für eine quantitative Beschreibung der Abweichung aus.

Bei den langen Kettenmolekülen übersteigt der Faktor durchweg den Wert 2. Das entspricht einer Bevorzugung der Parallelstellung dieser schneller

beweglichen Momentkomponente. Das Gesamtmoment bleibt aber noch unter der quadratischen Addition der ganzen Gruppenmomente, weil die sich kompensierenden mit langer Relaxationszeit τ_1 bei Decylverbindungen noch zu groß sind.

Die lange Relaxationszeit τ_1 ist zwar bei den kurzen Ketten je nach der Viskosität des Lösungsmittels nur um den Faktor 3 bis 5 länger als τ_2 , liegt aber immer noch außerhalb der kontinuierlichen Fröhlich-Verteilung, d. h. ist länger als τ_{2a} . Aber sie steigt dann viel mehr als τ_2 bzw. τ_{2a} und in Heptan und Benzol sogar stärker als linear mit der Kettenlänge an, je nach Lösungsmittel bis Decylchlorid um das 8- bis 13fache. Wenn Chlor durch Brom ersetzt wird, wächst τ_1 im Mittel um 6%, während τ_2 bei den Monoderivaten gemittelt um 14% gegenüber 24% bei den Diderivaten zunimmt. Der Einfluß der Viskositätszunahme auf τ_1 ist von Heptan bis Benzol etwa gleich dem auf τ_2 , dagegen bis Dekalin größer.

Im ganzen deuten alle diese Unterschiede darauf hin, daß an der Dipolorientierung mit τ_1 Bewegungen des ganzen Moleküls um eine kurze Achse beteiligt sind. Der formale Ansatz einer diskreten Relaxationszeit dafür kann natürlich nur eine erste Näherung sein, da unterschiedliche Knäuelgrade bei den längeren Ketten zu erwarten und auch kollektive Bewegungen von größeren, unterschiedlichen Ketten Teilen nicht auszuschließen sind, was beides zu einer Verteilung von Relaxationszeiten führt. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, aus der gewonnenen Relaxationszeit τ_1 im Vergleich zu starren Dipolmolekülen eine effektive, sperrigste Länge der Kette

abzuleiten, indem $2r_{\text{eff}}$ mit den empirischen Beziehungen von Hufnagel und den von ihm angegebenen charakteristischen Konstanten der Lösungsmittel²⁰ berechnet wird. Diese Werte sind in Tab. 5 mit der Ausdehnung der völlig gestreckten Kette verglichen, die sich aus den Stuart-Brieglebschen Kalottenmodellen ergibt. Eine Abhängigkeit dieser effektiven Längen vom Lösungsmittel ist nicht sichergestellt. Im Dekalin fallen zwar alle kleiner aus, was aber wegen der dort etwas unsicherer Lösungsmittelkonstanten nicht besonders beachtet werden darf. Sonst ergibt diese Modellrechnung, daß die effektive Länge bei den großen Molekülen stark unter der gestreckten bleibt, sei es, daß diese Ketten geknäult sind, sei es, daß nur Teile der sehr langen Ketten für die Dipolorientierung maßgebend sind, während bei kurzen Ketten im Rahmen der Genauigkeit gestreckte Molekülen als ganzes zur Dipolorientierung beitragen.

3. FIR-Gebiet

Zweckmäßig betrachten wir zunächst die Monochloride. Bei ihnen variiert das Gewicht G_3 des FIR-Gebietes in der Relaxationszeitverteilung nach Tab. 3 mit Kettenlänge und Lösungsmittel nur weit innerhalb der Unsicherheit von Messungen und Analyse. Wegen des nahezu konstanten Dipolmomentes des Moleküls folgt daraus auch ein zugehöriges konstantes Partialmomentquadrat μ_3^2 von $0,48 \pm 0,04 \text{ D}^2$, was $G_3 = 0,13$ entspricht. Für Decylbromid sind beide Größen mit $\mu_3^2 = 0,35 \text{ D}^2$ und $G_3 = 0,09$ niedriger. Nun wurde früher bei starren Dipolmolekülen gefunden¹⁵, daß beide Werte mit steigender Debye-Relaxationszeit τ_1 , also mit dem Molekülvolumen abnehmen. Das trifft bei den Kettenmolekülen in Abhängigkeit von der Kettenlänge oder von τ_1 bzw. τ_2 also nicht zu, lediglich der Unterschied zwischen Bromid und Chlorid liegt in dieser Richtung. Außerdem aber ist das Gewicht G_3 größer als bei starren Molekülen, wie es schon an aromatischen Molekülen mit drehbaren polaren Gruppen beobachtet wurde und dort als Hinweis auf vorhandene Drehschwingungen dieser Gruppen angesehen worden ist³. So liegt es auch hier nahe, in diesem Zusammenhang an die Beteiligung von Drehschwingungen der polaren CH_2Cl - bzw. CH_2Br -Gruppen am Kettenende zu denken.

Bei den Diderivaten von Tab. 1 erhält man, wenn man über alle Lösungsmittel mittelt, G_3 nahezu unabhängig von der Kettenlänge mit einem leicht ange deuteten Höchstwert bei 4 C-Atomen, während Bro-

mid und Jodid kleinere Werte als Chlorid haben. Umgekehrt, gemittelt über alle Kettenlängen, sind die Werte in Dekalin etwas höher als in den anderen Lösungsmitteln, was sich auch bei den Monoderivaten andeutet. Im ganzen ist der FIR-Anteil an der Orientierungspolarisation um ca. 20% höher als bei den Monoderivaten. Das bedeutet, daß μ_3 der Dihalogenide mit der Kettenlänge ebenso wie das Gesamtmoment ansteigt. Man errechnet für Dichlorbutan eine Zunahme von μ_3^2 gegenüber dem Wert der Monochloride um den Faktor 1,4, und bei Dichlordecan um 2,1, d. h. in der Decylverbindung haben wir quadratische Addition der beiden Partialmomente μ_3 , was für die Zusammensetzung des permanenten Molekülmoments aus denen der polaren Gruppen noch nicht zutrifft. Auch bei Dichlorbutan ist der entsprechende Faktor für das Quadrat des Molekülmoments mit nur 1,1 kleiner. — p-Diderivate des Benzols mit drehbaren polaren Gruppen zeigen ebenfalls einen höheren Anteil G_3 der FIR-Absorption als die entsprechenden Monoverbindungen³.

Als Zeitkonstante für Prozesse der FIR-Absorption hat τ_3 aus Tab. 1 und 3 nur formale Bedeutung, insbesondere wenn die zugehörige Verteilung bei der Analyse mit hohem p_3 sehr breit ausfällt. Der Wert für G_3 bleibt davon unberührt. Eine vergleichbare Zeitkonstante erhält man nach dem Vorbild von Krauss³, Eloranta²² und Noerpel²³, wenn man den längstmöglichen Wert T_3 heranzieht, der zu einer Debye-Kurve angepaßt an die langwellige Flanke der FIR-Kurve gehört. Man erhält hier Zeiten T_3 zwischen 0,5 und 1 ps, für lange Ketten in viskosen Lösungsmitteln bis 2,5 ps. Die gleichen Tendenzen und auch dieselbe Wertebereich ergab sich bei starren Molekülen und solchen mit drehbaren polaren Gruppen.

III. Schlußbemerkung

Bei der Betrachtung von molekularen Kettenbewegungen, durch die der elektrische Dipol umorientiert wird, empfiehlt es sich nicht, von den kürzeren Ketten auszugehen. Ihre dielektrischen Daten geben zwar bei Extrapolation auf kleine Kettenlänge wichtige Anhaltspunkte, aber das Minimum im Dipolmoment der Dihalogenbutane deutet auf strukturelle Besonderheiten hin, die für längere Ketten nicht mehr charakteristisch sind. — Moleküle mit Substitution an beiden Kettenenden wurden bis zu 10

Gliedern untersucht. Der lineare Anstieg der Relaxationszeiten τ_2 mit der Kettenlänge, während die prozentuale Breite ihrer Verteilung sich nicht ändert, schließt aus, daß eine freie Drehung der polaren Endgruppen um größere Winkel an diesem Hauptabsorptionsgebiet wesentlich beteiligt ist. Ihre Drehschwingungen dürften mit zum FIR-Gebiet beitragen. — Daß für die Hauptabsorption G_2 , τ_2 auch keine Drehbewegungen des starren Kettenmoleküls als ganzes um seine kurze Achse zeitbestimmend sind, zeigt das abweichende Verhalten des Gebietes G_1 , τ_1 mit wachsender Kettenlänge. Dieses wird nur bei den Monoderivaten beobachtet und gehört damit zu einer Momentkomponente in Richtung der langen Molekülachse, die in den Diderivaten durch die entsprechende des zweiten Substituenten kompensiert wird. Zum Hauptabsorptionsgebiet tragen daher im wesentlichen Momentkomponenten senkrecht zur großen Molekülachse bei. Die Zeitkonstante ihrer Orientierung wird durch die Rotation des ganzen Moleküls um die lange Achse bestimmt, aber bei längeren Ketten auch durch kollektive Bewegungen von Ketten Teilen. Auf letzteres deutet die Beobachtung hin,

- ¹ A. Budó, Physik ZS **39**, 706 [1938].
- ² R. H. Cole, J. Chem. Phys. **42**, 637 [1965].
- ³ G. Klages u. G. Krauss, Z. Naturforsch. **26a**, 1272 [1971].
- ⁴ R. Nasuhoglu, Z. Naturforsch. **23a**, 827 [1968].
- ⁵ W. M. Heston, E. J. Hennelly u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4093 u. 4102 [1948].
- ⁶ E. Fischer, Z. Naturforsch. **4a**, 707 [1949].
- ⁷ G. Klages u. R. Langpape, Z. Naturforsch. **15a**, 964 [1960].
- ⁸ S. P. Tay u. J. Crossley, Canad. J. Chem. **50**, 2031 [1972].
- ⁹ G. P. Johari, J. Crossley u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5197 [1969].
- ¹⁰ S. Chandra u. J. Prakash, J. Chem. Phys. **54**, 5366 [1971].
- ¹¹ S. K. Garg, W. S. Lovell, C. J. Clemett u. C. P. Smyth, J. Phys. Chem. **77**, 232 [1973].
- ¹² K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23a**, 1728 [1968].
- ¹³ H. Kilp, Z. angew. Phys. **30**, 288 [1970].
- ¹⁴ A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, S. Francisco, London 1963.
- ¹⁵ H. Kilp, G. Klages u. W. Noerpel, J. Lascombe (ed.) Molecular Motion in Liquids, Dordrecht 1974, S. 123.
- ¹⁶ S. Chandra u. R. A. Yadav, J. Chim. Phys. (France) **69**, 1018 [1972].
- ¹⁷ D. W. Davidson u. R. H. Cole, J. Chem. Phys. **19**, 1484 [1951].
- ¹⁸ M. Gevers, Philips Res. Repts. **1**, 197, 279, 361, 447 [1945/6].
- ¹⁹ H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, London 1958.
- ²⁰ F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **25a**, 1143 [1970].
- ²¹ W. Kauzman, Rev. Mod. Phys. **14**, 12 [1942].
- ²² J. Eloranta, Z. Naturforsch. **27a**, 1652 [1972], ibid. **28a**, 82 [1973].
- ²³ W. Noerpel, Dissertation Mainz 1974.

dass der Anstieg von τ_2 mit der Kettenlänge oberhalb von 10 C-Atomen flacher wird.

Die gemeinsame Auswertung der Dipolabsorption von Mono- und Diderivaten erlaubt eine formale Aufteilung in mittlere Momentquadrate parallel und senkrecht zur Molekülachse bzw. mit langer und kürzerer Zeitkonstanten der Orientierung. Sie ändert sich mit wachsender Kettenlänge, indem der erstgenannte Anteil sinkt. Außerdem kann die Zusammensetzung von zwei Dipolkomponenten mit kurzer Zeitkonstante, wie sie aus den Monoderivaten sich ergibt, zum Mittelwert in den Diderivaten in Abhängigkeit von der Kettenlänge verfolgt werden. Das sind aus den Meßdaten abzuleitende quantitative Angaben zum mittleren dynamischen Verhalten von flexiblen Kettenmolekülen, das sich in Richtungsänderung der endständigen polaren Bindungen bemerkbar macht.

Für die Förderung der Untersuchungen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft haben wir sehr zu danken.