

Dielektrische Relaxation starrer Dipolmoleküle in unpolaren Mischlösungsmitteln

F. Hufnagel und Shi Ding He

Institut für Physik der Universität Mainz

Z. Naturforsch. **36a**, 505–509 (1981); eingegangen am 26. Februar 1981

Dielectric Relaxation of Rigid Polar Molecules in Mixed Solvents

In isotropic mixtures of nonpolar aliphatic solvents the Debye relaxation time of rigid polar solutes is studied. It is represented by a characteristic libration frequency, an effective molecular diameter and the activation factor originating from the neighbourhood of the dipole molecule. The dependence on temperature of both relaxation time and viscosity yields a relation between them, so that a microscopic picture of the solvents cage can be given.

1. Absorption im Mikrowellenbereich

In isotropen unpolaren Lösungsmitteln kann die Schwerpunktrelexationszeit von starren Dipolmolekülen in sehr guter Näherung aus symmetrischen Absorptionskurvendarstellungen ermittelt werden [1, 2]. Dieser Beitrag zur Orientierungspolarisation als Folge der Reibungsbehinderung in der sehr verdünnten Lösung ($x \leq 0,03$) wird aus der Absorption von Mikrowellen zwischen etwa 2 und 80 GHz bestimmt.

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = \frac{\Delta\epsilon_s - \Delta\epsilon_\infty}{x} \cdot \frac{P}{1} \arctan \frac{\sinh P/2}{\cosh \ln \omega \tau} \quad (1)$$

Die Verflachungsparameter (P) findet man hier in der Regel kleiner als 2; $\bar{\tau}$ bedeutet die dem Absorptionsmaximum zuzuordnende Schwerpunktsrelaxationszeit; $(\Delta\epsilon - \Delta\epsilon_\infty)/x$ die Dispersionsstufe der Lösung. Der Verlauf der Absorptionskurven ergibt sich aus den Meßwerten bei $\lambda = 10, 3, 1,5, 0,8, 0,4$ und $0,1$ cm Wellenlänge [3–5]. Der statische Wert der Dielektrizitätszahl ist bei 1 MHz und $\Delta\epsilon_\infty$ mit dem Abbérefraktometer gemessen.

In dieser Arbeit werden Eigenschaften und Einflüsse von aliphatischen Mischlösungsmitteln auf die Relaxation der starren Dipolmoleküle untersucht. Aus den Komponenten Heptan (0,41 cp) und Paraffinöl (BAP 7, USP XIII, Merck, Darmstadt) (108 cp) ergeben sich Mischungen mit ausreichenden Lösungsmitelegenschaften für die polaren Molekeln:

Die Meßpunkte liegen in sehr guter Näherung auf Fröhlich-Kurven, gemäß (1), beiderseits des relativ breiten Maximums (Abb. 1 a und 1 b), so daß $\bar{\tau}$ im allgemeinen auf 5% genau bestimmbar ist.

Tab. 1. Viskosität der Mischlösungsmittel. Mischungsverhältnis: H/P .

Misch- lösungs- mittel	H/P	Viskosität (cp)		
		$T = 293$ K	$T = 308$ K	$T = 323$ K
I	100/0	0,410	0,353	0,315
II	40/60	3,065	2,231	1,724
III	23/77	8,533	5,595	3,905
IV	8,6/91,4	28,096	14,238	8,696

2. Polare Sondenmoleküle

Starre molekulare Sonden, die sich in der Form untereinander möglichst stark unterscheiden, sollen die aus aliphatischen Mischlösungsmitteln bestehende Umgebung abtasten und diese Information über die Absorptionsgröße ϵ'' vermitteln. Die Dipolmoleküle kommen dabei unmittelbar mit mehr oder weniger flexibel gebundenen CH_3 - und CH_2 -Gruppen in Kontakt. Der schon früher [6] formulierte Zusammenhang zwischen makroskopischer Relaxationszeit im Hauptabsorptionsgebiet und dem charakteristischen, molekularen Parameter des Sondenmoleküls, sowie seiner unpolaren Umgebung, soll auch hier überprüft werden.

$$\bar{\tau} = \tau_0 \exp \sigma \cdot r_{\text{eff}} \quad (2)$$

mit $\bar{\tau}$ als der aus (1) gewonnenen Schwerpunktsrelaxationszeit und σ als Strukturfaktor, der der unpolaren Umgebung zuzuordnen ist. Die effektive molekulare Länge r_{eff} , die für die Orientierungspolarisation der Dipolmolekeln maßgeblich ist, be-

Reprint requests to Prof. F. Hufnagel, Institut für Physik der Universität Mainz, Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz.

0340-4811 / 81 / 0500-0505 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

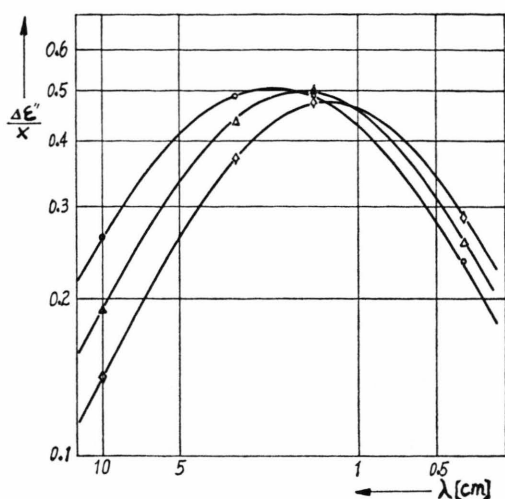
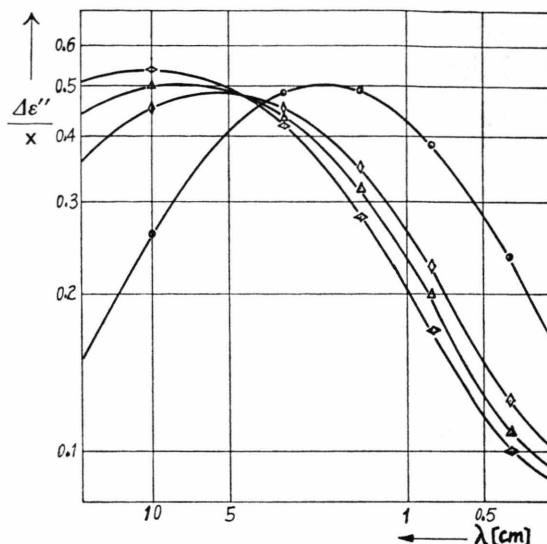
Abb. 1a Temperatureinfluss. ○ $T=20\text{ °C}$, ◇ $T=35\text{ °C}$, △ $T=50\text{ °C}$.Abb. 1b. Lösungsmiteleinfluss ($T=20\text{ °C}$). ○ $\eta=0,41\text{ cp}$, ◇ $\eta=4,23\text{ cp}$, △ $\eta=9,84\text{ cp}$, ◇ $\eta=28,03\text{ cp}$.

Abb. 1. Absorptionskurven von 1-Chloronaphthalin in den Mischlösungsmitteln: in Abhängigkeit von der Temperatur für Mischung I. (1a). In den verschiedenen Mischungen bei 293 K (1b).



rechnet sich aus den molekularen Daten:

$$r_{\text{eff}} = \frac{1}{\left(\left(\frac{\cos \vartheta}{b} \right)^2 + \left(\frac{\sin \vartheta}{a} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (3)$$

a und b sind große und kleine Halbachsen des in die Molekel eingeschriebenen Rotationsellipsoids. ϑ ist der Winkel zwischen Momentrichtung und kleiner Halbachse. Aus den früher überprüften Vielfalt werden die in Tab. 2 verzeichneten Molekeln ausgewählt, die neben einer ausgezeichneten Löslichkeit sich für Messungen bei höheren Temperaturen ebenfalls gut eignen.

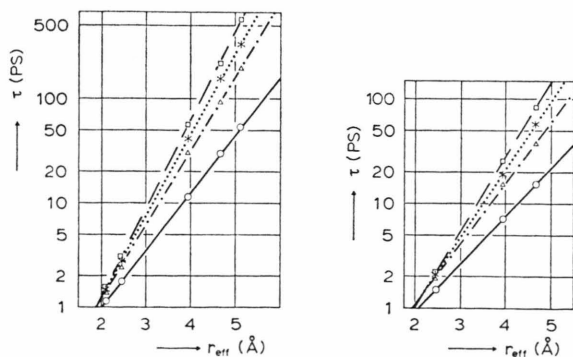


Abb. 2. Relaxationszeiten und effektive Radien bei 293 K (2a) und 323 K (2b). ○, △, ×, □ in den Lösungsmitteln I, II, III, IV (Tabelle 1). (Dipolmolekeln ersieht man aus Tabelle 2).

Tab. 2. Sondenmoleküle. Halbachsen (a, b) und Winkel der Momentrichtung (ϑ) im eingeschriebenen Rotationsellipsoid. Effektive Länge (r_{eff}) und Dipolmoment in Debye.

Molekül	Struktur	a (Å)	b (Å)	ϑ°	r_{eff} (Å)	Dipol- moment (Debye)
1 Furan	<chem>c1ccoc1</chem>			90	2,1	0,71
2 2,2-Dichlorpropane	<chem>CC(Cl)(Cl)C</chem>			0	2,45	2,16
3 1-Chlor-naphthalin	<chem>c1ccc2cc(Cl)ccc2c1</chem>	4,88	3,78	24,8	3,9	1,5
4 9-Brom-phenanthren	<chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3c2Br</chem>	5,76	4,4	30	4,65	1,51
5 4-Brom-biphenyl	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(Br)cc2</chem>			90	5,1	1,65

3. Relaxationszeiten in aliphatischer Umgebung

Der exponentielle Zusammenhang zwischen Schwerpunktsrelaxationszeit und effektiver molekularer Länge (2) wird für diesen Satz von Molekülsonden (Tab. 2) auf seine Gültigkeit gegenüber Variationen der Viskosität und Temperatur überprüft: In sehr guter Näherung kann in allen Fällen (Korrelationskoeffizient $> 0,99995$) der lineare Zu-

Tab. 3. Struktur- und Stoßzeitfaktoren der Lösungsmittelmischungen.

Lösungs- mittel	<i>T</i> [K]	σ [Å ⁻¹]	$\tau_0 \cdot 10^{13}$ [s]
I	293	1.28	0.773
	308	1.154	0.944
	323	1.055	1.12
II	293	1.64	0.478
	308	1.47	0.59
	323	1.34	0.707
III	293	1.8	0.334
	308	1.645	0.416
	323	1.513	0.498
IV	293	1.97	0.252
	308	1.799	0.314
	323	1.648	0.384

sammenhang $\ln \bar{\tau}$ mit r_{eff} bestätigt werden (Abbildung 2).

Damit sind dann auch die in (2) enthaltenen Stoßzeitfaktoren τ_0 und die durch die Lösungsmittelstruktur festgelegten Größen σ in ihrem Zusammenhang mit den makroskopischen Größen Viskosität und Temperatur bestimmt. Generell ist hier ebenfalls innerhalb der gleichen Spezies eine Abnahme von σ und ein Anwachsen des Stoßzeitfaktors mit der Temperatur zu beobachten (vgl. [6]). Des weiteren wächst der Strukturfaktor deutlich mit dem Anteil an Paraffinöl in der Mischung, wohingegen dann τ_0 stark abnimmt (Tabelle 3).

Im Widerspruch zu den von Eyring et al. [7 bis 9] formulierten Abhängigkeiten des Vorfaktors zur Exponentialfunktion beobachtet man eine Zunahme von τ_0 mit der Temperatur für die jeweilige Mischung.

Mit der für eine Lösungsmittelmischung spezifischen Fluktuationsfrequenz (ν_0) in den Mulden und den mittleren reduzierten Schwellwertenergien

Tab. 4. Stoßzeitfaktor bei verschiedenen Temperaturen. Librationsfrequenz (ν_0) und reduzierte Schwellenergien ($E = \Delta H/R$). Weitere Erläuterungen im Text.

Lösungs- mittel	$\tau_0 \cdot 10^{14}$ (s)			$\nu_0^{-1} \cdot 10^{12}$ (s)	<i>E</i> (K)
	293 K	308 K	323 K		
I	7,73	9,44	11,2	4,20	1170
II	4,78	5,9	7,07	3,24	1235
III	3,34	4,16	4,98	2,48	1261
IV	2,52	3,14	3,84	2,34	1329

$\bar{E} = \Delta H/R$ läßt sich in sehr guter Approximation τ_0 aus

$$\tau_0 = \nu_0^{-1} \exp \{ -\bar{E}/T \} \quad (4)$$

bestimmen (Tabelle 4).

4. Beziehungen zwischen Relaxationszeit und Viskosität

Die makroskopische Viskosität der verdünnten Lösungen ist in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Strukturfaktor σ aus (2). Man findet wiederum [6] den Zusammenhang

$$\eta = \eta_0 \exp \sigma \cdot D. \quad (5)$$

Betrachten wir die starke Zunahme von η_0 mit der Temperatur zusammen mit dem dazu parallelen Anwachsen des Stoßzeitfaktors: Sie erscheint plausibel, wenn man sie mit einer zunehmenden Verzahnung des verzweigten, paraffinischen Anteils des Lösungsmittels mit der Temperatur in Verbindung bringt, was zu einer stärkeren Betonung der inneren Schwingungs- und Rotationszustände des Lösungsmittels führen dürfte.

Die beobachtete Schrumpfung des effektiven Lückenabstandes (D) mit T ergänzt diese Betrachtung (Abbildung 3).

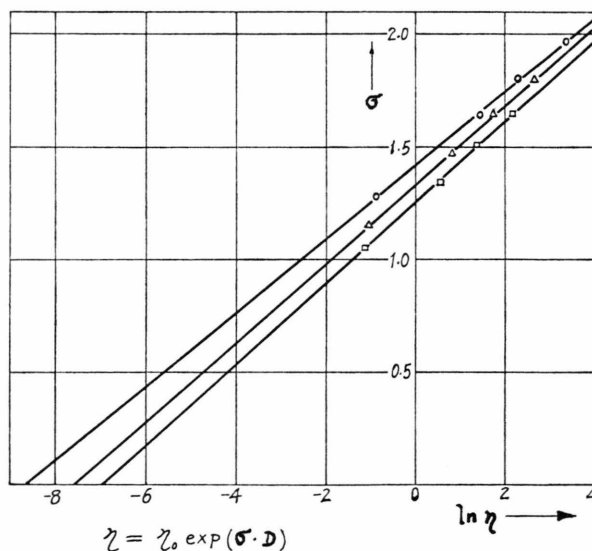


Abb. 3. Strukturfaktor und Umgebungsviskosität
 ○: 293 K; $\eta_0 \cdot 10^4$ (cP) = 1,713, D (Å) = 6;
 △: 308 K; η_0 = 4,915, D = 5,7;
 □: 323 K; η_0 = 9,238, D = 5,6.

Tab. 5. Abhängigkeit der Schwerpunktrelaxationszeit von der Viskosität des Lösungsmittels (293 K). Meßwerte als $\ln(\tau/\tau_0)/\ln(\eta/\eta_0)$; Molekülgeometrie als r_{eff}/D .

Dipolmolekel	$\ln(\tau/\tau_0)/\ln(\eta/\eta_0)$	r_{eff}/D
1. Furan	0,347	0,344
2. 2,2'-Dichlorpropan	0,401	0,402
3. 1-Chlornaphthalin	0,643	0,643
4. 9-Bromphenanthren	0,761	0,762
5. 4-Brombiphenyl	0,842	0,836

Durch Kombination von (2) mit (5) ergibt sich der Zusammenhang zwischen reibungsbedingter Relaxationszeit im Mikrowellengebiet und makroskopischer Viskosität:

$$\tau/\tau_0 = (\eta/\eta_0)^{r_{\text{eff}}/D}. \quad (6)$$

Ein Beispiel für die sehr gute Übereinstimmung dieser Beziehung mit den Meßdaten findet man in Tab. 5 und Abb. 4: Bei Zimmertemperatur sind im Viskositätsbereich 0,41 ... 30 cp die aus den gemessenen Relaxationszeiten und zugehörigen Viskositäten sich ergebenden Quotienten $\ln \tau/\tau_0/\ln \eta/\eta_0$ gut mit den nach (3) berechneten effektiven Radien und den Lückenabständen D verträglich. Ähnlich gute Übereinstimmung findet man auch bei höheren Lösungsmitteltemperaturen (Werte dazu Tabelle 1, 2, 3).

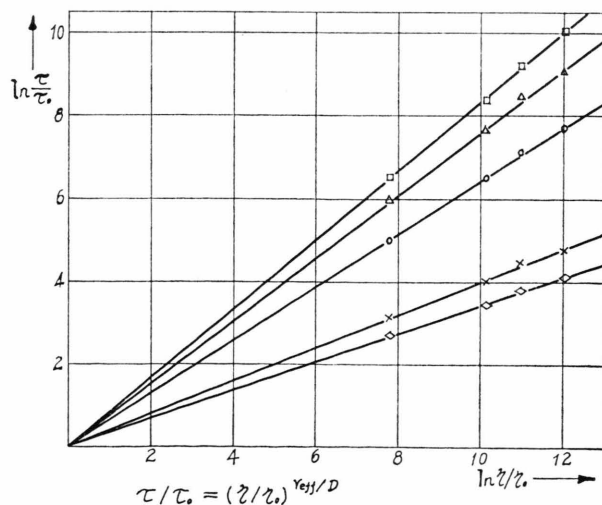


Abb. 4. Relaxationszeit und Viskosität bei 293 K. □: 4-Brombiphenyl; △: 9-Bromphenanthren; ○: 1-Chlornaphthalin; ×: 2,2-Dichlorpropan; ◇: Furan.

Tab. 6. Aktivierungsenergien der Relaxation (1. Zeile, Koeffizient c_1) und der Viskosität (2. Zeile) für Lösungsmittelmischungen.

Aktivierungsparameter	Lösungsmittelviskosität			
	I	II	III	IV
η bei 293 K (cp)	0,41	3,065	8,53	28,02
$c_1 = \frac{d(\ln \tau/\tau_0) \cdot R}{d\left(\frac{1}{T}\right) \cdot r_{\text{eff}}}$	5,73	6,69 ₅	7,24 ₄	7,80
[kJ · Mol ⁻¹ · Å ⁻¹]				
$\frac{d(\ln \eta/\eta_0) \cdot R}{d\left(\frac{1}{T}\right) \cdot D}$	8,526	9,882	10,793	12,482
[kJ · Mol ⁻¹ · Å ⁻¹]				

5. Homogenität der Mischungen

Der Strukturfaktor σ in (2) läßt sich, wie in [6] beschrieben, als thermodynamische Funktion angeben:

$$\sigma = (1/R) (c_1/T - c_2). \quad (7)$$

Die Koeffizienten c_1 führen dann in Verbindung mit dem effektiven Radius der molekularen Sonden zur Aktivierungsenergie des Orientierungsprozesses ($\Delta U = c_1 r_{\text{eff}}$). Man gewinnt sie leicht aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxation $d \ln \tau/\tau_0/d(1/T)$ (Tab. 6, 2. Zeile): Die Meßwerte erfüllen in sehr guter Näherung die Arrhenius-Gerade. Aus meßtechnischen Gründen läßt sich zwar nur ein Temperaturbereich von ca. 40 K nützen, aber die zugehörigen Korrelationskoeffizienten sind in der Regel besser als 0,9999₅. Die Proportionalität der Aktivierungskoeffizienten c_1 mit der Aktivierungsenergie des viskosen Flusses ist gleichfalls experimentell bestätigt (Tab. 6, Zeilen 2 und 3). Innerhalb des hier beobachteten Mischungsintervalls läßt sich der aus

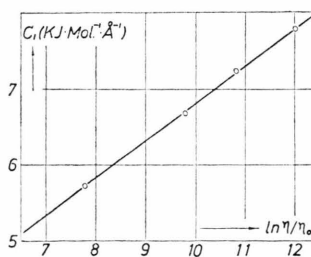


Abb. 5. Koeffizient der Aktivierungsenergie der Relaxation für aliphatische Mischlösungsmittel (293 K). Die Stützwerte sind aus Tab. 1, 1. Reihe, sowie aus Abb. 3 (η_0) entnommen.

(5), (6) und (7) ergebende proportionale Zusammenhang von c_1 mit $\ln \eta$ immerhin über 2 Zehnerpotenzen der Viskosität verfolgen (Abbildung 5).

Relaxationsprozesse in der unpolaren Umgebung aus aliphatischen Komponenten können demnach wie in homogenen Lösungsmitteln behandelt werden. Für

die Orientierung der starren Dipolmolekeln scheint allein die Flexibilität der Bindungen der sie unmittelbar kontaktierenden CH_2 - und CH_3 -Gruppen entscheidend zu sein.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch Sachmittel.

- [1] W. Noerpel, Z. Naturforsch. **31a**, 1543 (1976).
- [2] A. Camacho Beltrán u. G. Klages, Z. Naturforsch. **32a**, 1512 (1977).
- [3] H. Kilp, J. Phys. E: Sci. Instrum. **10**, 985 (1977).
- [4] G. Klages u. M. Straßmann, Z. Naturforsch. **30a**, 1403 (1975).
- [5] G. Klages u. G. Krauss, Z. Naturforsch. **26a**, 1272 (1971).
- [6] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **25a**, 1143 (1970).
- [7] S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring, Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill, New York 1941, S. 548.
- [8] N. E. Hill, Proc. Phys. Soc. London **82**, 723 (1963).
- [9] C. Brot, Chem. Phys. Lett. **3**, 319 (1969).