Abb. 1 zeigt den Temperaturverlauf von $\log K_1 K_2$, $\log K_1$ und $\log K_2$ für die Reaktion des

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Beständigkeitskonstanten der 2 Thioharnstoffkomplexe des Silbers, berechnet aus der Auflösungsgeschwindigkeit der Silberhalogenide bei verschiedenen Temperaturen.

Silberjodids mit Thiosulfat, Abb. 2 den Temperaturverlauf von K_2 , berechnet aus den Reaktionen der verschiedenen Silberhalogenide mit Thioharnstoff. In Tab. 5 sind die so berechneten Werte der Reaktionsenthalpien angegeben.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die oben angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen einfache Spezialfälle der allgemeinen Bedingung sind, die stets erfüllt sein muß, wenn die Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtszustandes verläuft:

$$K_1 K_2 = \frac{\left(c_2' + \frac{D_2 v}{x q}\right) \left(c_3' + \frac{D_3 v}{x q}\right)}{\left(c_1 - \frac{D_1 v}{m x q}\right)^m} \quad (16)$$

Sie ist nichts anderes als die Gleichgewichtsbeziehung (4), in der die Grenzflächenkonzentrationen mit Hilfe der Diffusionsgleichungen der einzelnen Reaktionspartner ausgedrückt sind.

Auch diese Gleichung bedarf noch verschiedener Modifikationen, wenn mehrere Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen. Jedoch genügt die oben angegebene Gl. (8) schon, um viele Beobachtungen gut wiederzugeben.

Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe

V. Dipolmoment und Assoziation von Alkoholen und substituierten Phenolen

Von REINHARD MECKE und ALBERT REUTER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 4 a, 368—378 [1949]; eingegangen am 2. Mai 1949)

Es werden einige Anwendungen der Formeln gebracht, die für die Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmomentes assoziierender Stoffe in Lösungen abgeleitet wurden. Bei Alkoholen gelangt man damit zu einer Abschätzung des OH-Bindungsmomentes im Assoziat. Es ist etwa halb so groß wie das Moment des freien Einermoleküls. Durch Messungen an substituierten Phenolen wird gezeigt, wie sich der Verlauf des Dipolmomentes mit der Konzentration beim Übergang von stark assoziierenden zu nicht assoziierenden Substanzen ändert.

In den letzten 20 Jahren hat man oft versucht, durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Dipolmomente Aufklärung über den Assoziationszustand von Flüssigkeiten (z. B. Alkoholen) zu bekommen. Den Hypothesen, die zu diesem Zwecke aufgestellt wurden, lagen fast durchweg Dipolmoment-Kurven zugrunde, die nach der Theorie von Debye-Clausius-Mosotti aus DK-Messungen gewonnen waren. Schon Debye selbst

und zahlreiche andere Autoren haben darauf hingewiesen, daß es bedenklich ist, die Formeln ohne weiteres auf polare und assoziierende Flüssigkeiten bzw. Lösungen hoher Konzentrationen anzuwenden.

Im Jahre 1936 hat nun Onsager¹ eine Theorie des „inneren Feldes“ in polaren Flüssigkeiten aufgestellt, die erlaubt, auch aus der DK von

¹ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

reinen polaren, nicht assoziierenden Stoffen das Dipolmoment in guter Übereinstimmung mit dem Gaswert zu berechnen². Damit ist erst die Möglichkeit gegeben, durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Momentes die elektrischen Eigenschaften assoziierender Moleküle zu untersuchen.

Wir haben in der IV. Mitt. dieser Reihe³ eine Formel ausführlich abgeleitet und diskutiert, die das dielektrische Verhalten von Phenolen und Alkoholen qualitativ gut wiedergibt. Ihre Brauchbarkeit wurde dort an Hand des Modellsystems Phenol-Tetrachlorkohlenstoff gezeigt.

In dieser Arbeit werden nun einige weitere Anwendungen auf einige Alkohole und substituierte Phenole gebracht. Die Formeln seien deshalb hier kurz mit ihren Voraussetzungen noch einmal wiedergegeben.

A. Allgemeine Beziehungen

1. Das Dipolmoment wird aus Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ nach der Theorie von Onsager¹ berechnet. Für die praktische Handhabung hat sich folgende Form der Onsager-Formel am brauchbarsten erwiesen:

$$\mu_A^2 = (\epsilon_A - n_A^2) \left(2 + \frac{n_A^2}{\epsilon_{AB}} \right) \frac{9 k T}{4 \pi N_L} \frac{V_A}{(n_A^2 + 2)^2} F, \\ F = 1 + \frac{(\epsilon_A - \epsilon_B) y_B}{(2 \epsilon_{AB} + n_B^2)(\epsilon_A - n_A^2)} \quad (1) \\ \cdot \left[(n_A^2 - n_B^2) \frac{(2 \epsilon_{AB} + n_B^4 / \epsilon_B)}{(2 \epsilon_{AB} + n_B^2)} - (\epsilon_B - n_B^2) \frac{n_B^2}{\epsilon_B} \right].$$

Die Indizes A und B beziehen sich auf den gelösten (assoziierenden) Stoff A und das nichtassoziierende Lösungsmittel B, n ist derjenige Brechungsindex, der sich als n_∞ aus der „Verschiebungspolarisation“ $\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} V$ und Molvolumen V berechnet. Erstere setzt sich additiv zusammen aus der reinen Elektronenpolarisation P_e der Elektronenwolke und der Verschiebungspolarisation der Atomkerne P_a (sog. Ultrarotglied).

² C. F. Böttcher, Physica 5, 635 [1938] u. 6, 59 [1939].

³ R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforsch. 4a, 182 [1949]. Dort ist folgendes zu berichtigen: In Gl. (10) ist n_B^2 durch ϵ_A zu ersetzen. In Gl. (13) muß der letzte Summand heißen:

$$+ (\mu_0^2 - \mu_a^2) (1/f^2 - 1); \text{ Gl. (14) lautet: } \mu_n^2 = (n^2 \sin^2 \psi + n^2 \cos^2 \psi) \mu_a^2.$$

Die hier neu eingeführte „partielle DK“ ϵ_A wird als praktische Rechengröße aus der gemessenen Mischungs-DK ϵ_{AB} mit Hilfe der „Volumenbrüche“

$$y_A = V_A x_A / V_{AB} \text{ und } y_A + y_B = 1$$

(x = Molenbruch) berechnet gemäß:

$$\epsilon_{AB} = \epsilon_A y_A + \epsilon_B y_B. \quad (2)$$

Der Faktor F ist eine Korrekturgöße, die sich in vielen Fällen (z. B. bei unpolaren Lösungsmitteln, wo $\epsilon_B = n_B^2$ und $n_A^2 \sim n_B^2$) stark vereinfacht und deren Vernachlässigung dann nur Fehler von wenigen Prozenten im Dipolmoment bewirkt. Beim reinen polaren Stoff ist $y_B = 0$, $\epsilon_{AB} = \epsilon$, und Gl. (1) ist identisch mit der Gl. (28) in der zitierten Arbeit von Onsager¹.

Onsager hat nun bei der Berechnung des inneren Feldes ein „Reaktionsfeld“ berücksichtigt, das als „unspezifische“ Assoziation die elektrostatische Wechselwirkung des betrachteten Moleküldipols mit induzierten und permanenten Dipolen der sonst kontinuierlich gedachten Umgebung berücksichtigt. Erhält man deshalb bei der Auswertung nach Gl. (1) immer noch ein stark konzentrationsabhängiges Dipolmoment, so kann die Ursache dafür keine Dipol-Dipol-Anziehung mehr sein, sie ist vielmehr in einer spezifischen Assoziation als zusätzlicher Wechselwirkung zwischen den Molekülen (z. B. Assoziation durch irgendwelche besonderen „Nebenvalenzkräfte“ oder H-Brücken) zu suchen.

2. Diese Assoziation soll nun bei Alkoholen und Phenolen in erster Näherung dem Mecke-Kemptoner Grenzgesetz⁴ gehorchen. Es setzt voraus, daß eine Assoziation zu Kettenmolekülen in wiederholbaren Schritten erfolgt:

$$A_n + A_1 = A_{n+1}.$$

Für die Gleichgewichtskonstanten $k_{n, n+1}$ dieser Reaktionen soll dann gelten:

$$k_{12} = k_{23} = k_{34} \dots = k_{n, n+1} = k; k_{1n} = k^{n-1}. \quad (3)$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz läßt sich hieraus für die mittlere Zähligkeit f der Übermoleküle folgender Ausdruck ableiten⁵

$$\alpha f^2 = 1; f(f-1) = k N_0 x_A \quad (4)$$

(α = Bruchteil der Einermoleküle im Gemisch). Da diese Beziehungen nur ein Grenzgesetz darstellen, sind sie zwar meist nicht streng erfüllt, jedoch gestatten sie in Übereinstimmung mit anderen Molekulargewichtsbestimmungen spektroskopisch die mittlere Zähligkeit f und aus dem Temperaturkoeffizienten von k die Anlagerungsenergie W mit befriedigender Näherung zu bestimmen.

⁴ H. Kemptoner u. R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 [1940].

⁵ Genaue Ableitung s. z. B. J. Kreuzer, Z. physik. Chem., Abt. B 53, 213 [1943].

3. Die Dipolmomente von Ketten-Übermolekülen lassen sich durch Vektoraddition aus den Dipolmomenten der einzelnen Kettenglieder berechnen. Bedeutet

μ_0 das Dipolmoment des freien Einzelmoleküls beim Molenbruch $x = 0$,

μ_a das von μ_0 verschiedene angenommene Moment des assoziierten Moleküls als Einzelglied der Molekülkette,

μ_x das experimentell gemessene *mittlere* Moment beim Molenbruch x (wie man es nach Gl. (1) als μ_A unmittelbar erhält), und ist ψ der Winkel zwischen den Momenten zweier Nachbarmoleküle in der Kette, so erhält man unter der Voraussetzung einer „starrten Kette“ mit konstantem Winkel ψ ⁶

$$\mu_x^2 = \mu_0^2 + 2(f-1)\mu_a^2 \sin^2 \psi \left(1 - \frac{\cot^2 \psi}{2f-1}\right) + (\mu_0^2 - \mu_a^2)(1-f^2)/f^2 \quad (5)$$

$$\sim \mu_0^2 + 2(f-1)\mu_a^2 \sin^2 \psi \left(1 - \frac{\mu_0^2/\mu_a^2 \sin^2 \psi - 1}{(2f-1)}\right). \quad (6)^7$$

Schreibt man zur Abkürzung für die konzentrationsunabhängig angenommenen Größen

$$b^2 = \mu_a^2 \sin^2 \psi / \mu_0^2 \text{ und } a^2 = 1/b^2 - 1 = (\mu_0^2 / \mu_a^2 \sin^2 \psi) - 1,$$

wobei eine gewisse Biegsamkeit der Kette dadurch berücksichtigt sei, daß a^2 als zweite Anpassungsgröße von b^2 unabhängig sein soll, ferner für die Variablen

$$y = (\mu_x^2 / \mu_0^2 - 1) \text{ und } z = (2f-1) = \sqrt{1 + 4k N_0 x_A},$$

so erhält man die Gleichung in der handlicheren Form:

$$\mu_x^2 / \mu_0^2 - 1 = 2b^2(f-1) \left(1 - \frac{a^2}{(2f-1)}\right), \quad (6a)$$

oder

$$y = b^2(z-1)(1-a^2/z), \quad (6b)$$

die neben den beiden Variablen y und x bzw. z noch die Anpassungsgrößen a , b und k enthält. Die experimentell gewonnenen Dipolkurven (vgl. Abb. 1 mit y und x als Koordinaten) werden durch den Verlauf dieser Kurven wegen nicht genügender Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses und der Biegsamkeit der Kette zwar nicht besonders gut, aber doch so hinreichend wiedergegeben, daß sie eine *Abschätzung* der zunächst wichtigen Größe $b \mu_0 = \mu_a \cdot \sin \psi = \mu_{OH} \sin \varphi$ ermöglichen⁸. Sie stellt nämlich die

⁶ Vgl. z. B. das röntgenographisch ermittelte Modell der Alkoholkette bei Jagodzinsky, Z. Naturforsch. 2a, 465 [1947].

⁷ Vernachlässigt wurde ein kleines additives Glied:

$$(\mu_0^2 - \mu_a^2) \frac{(f-1)^2}{f^2(2f-1)} \approx \frac{(\mu_0^2 - \mu_a^2)}{12}.$$

⁸ Über die Begründung dieser Beziehung s. Anm. 3.

⁹ S. z. B. Dunker, Judenberg u. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 43 [1941].

Projektion des Dipolmomentes auf die Achse des Ketten-Übermoleküls dar. Mit gerechtfertigt erscheinenden Werten für den R-O-H-Valenzwinkel φ kann man dann auch zu einer Abschätzung des Bindungsmomentes der OH-Gruppe μ_{OH} in der Assoziationskette gelangen. Die Genauigkeit der Abschätzung wird unten an Hand der Messungen gezeigt.

Bei Kenntnis von k (s. u.) läßt sich der Parameter a am besten aus den Molenbrüchen des Minimums und des Schnittpunktes mit der Abszisse abschätzen [wegen der Vernachlässigung von Gl. (5) und (6) ist a^2 nicht streng gleich $1/b^2 - 1$], während zur Abschätzung von b sich der Minimumswert und das Steigungsmaß beim Schnittpunkt und beim Wendepunkt eignen dürften. Schließlich gestatten noch die Koordinaten des Endpunktes der Kurve ($x_e = 1$) eine Abschätzung, wenn, wie hier bei stark assoziierenden Stoffen ($k \gg 1$), k nach anderen (nämlich spektroskopischen Methoden) gewonnen werden kann.

B. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 1 bringt die Dipolmomente von Methanol, Äthanol, *n*-Butanol und *n*-Octanol in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bei 20° C. Die Berechnung der Momente erfolgte dabei ausschließlich nach der Theorie von Onsager mit Hilfe von Gl. (1). Der allgemeine Charakter der Kurven ist bei allen vier Alkoholen gleich: Man findet ein schwaches Minimum bei kleinen Konzentrationen und einen asymptotisch der Horizontalen sich nähernden Auslauf bei großen Konzentrationen. Der Einfluß der Konstitution der Alkohole ist in der Vertiefung und Verbreiterung der Minima mit wachsender Kohlenwasserstoff-Kettenlänge zu erkennen. Das Maximum, das bei der Auswertung nach Debye-Clausius-Mosotti bei mittleren Konzentrationen erscheinen würde, und an das in der Literatur allerlei theoretische Spekulationen geknüpft wurden⁹, tritt hier nicht auf und dürfte somit nicht reell sein.

Im einzelnen erhält man nach den Formeln für diese Alkohole:

$b \mu_0$ berechnet aus	Methanol	Äthanol	<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Octanol
Minimum	~ 0,35	~ 0,43	~ 0,47	~ 0,42
Schnittpunkt	~ 0,83	~ 0,86	~ 1,02	~ 1,04
Wendepunkt	~ 0,86	~ 0,98	~ 1,08	~ 0,92
Endpunkt	~ 0,84	~ 0,95	~ 1,23	(2,9)
N_0	56	47	46	45
a	~ 2,6 ± 0,5	~ 2,7 ± 0,5	~ 3,1 ± 0,6	~ 3,6 ± 0,7

Tab. 1. Parameter zur Abschätzung des OH-Bindungsmomentes.

Zur Berechnung der Tab. 1 wurden die mittleren Assoziationskonstanten k nach spektroskopischen Messungen der Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen der Arbeit von E. G. Hoffmann¹⁰ entnommen. Da dort nur bis zum Molenbruch $x = 0,2$ gemessen wurde, mußten für $x = 1$ die Hoffmannschen Kurven graphisch über die restlichen $4/5$ des Konzentrationsbereiches bis zum reinen Alkohol extrapoliert werden, so daß die berechneten Werte nur als Abschätzung der Größenordnung zu bewerten sind. Unter diesen

und Tab. 1 für das OH-Bindungsmoment in der Assoziationskette den oberen Grenzwert (Tab. 2). Die spektroskopischen Methoden¹² liefern hier für μ_{OH} beim nichtassoziierten Phenol einen Wert von etwa 1,3 D bei einem Gesamtmoment von 1,40. Das Gesamtmoment von Alkoholen beträgt etwa 1,7 D, so daß das OH-Bindungsmoment eines freien Alkoholmoleküls etwa 1,5 D betragen dürfte.

Wir erhalten also aus den Messungen in Verbindung mit unserer physikalisch begründeten Modellvorstellung das wichtige Ergebnis:

Das Moment eines Alkoholmoleküls (und Phenols) wird durch die Assoziation verkleinert, d. h. das Bindungsmoment der OH-Gruppe in der Kette dürfte nicht viel mehr als halb so groß wie das Moment beim freien Einzelmolekül sein.

Dies steht im Einklang mit den ultrarotspektroskopischen Beobachtungen an der OH-Bande: Die Intensität der Assoziationsbande (pro Mol), die ebenfalls als (relatives) Maß für das Bindungsmoment gelten kann, ist etwa um den gleichen Betrag kleiner als die Intensität der „scharfen“ Einerbande. Daß die Frequenzverschiebung nach längeren Wellen bei der Assoziation eine Lockerung der Bindung und eine

Aufweitung der Kernabstände anzeigt, ist in diesem Zusammenhang nicht entscheidend¹³, da bei der Assoziation auch zugleich die Elektronenhülle der Hydroxylgruppe stark beansprucht wird und die UR-Frequenz nichts über den Schwerpunkt der negativen Ladung aussagt; vielmehr zeigten schon unsere früheren Bestimmungen des Bindungsmomentes ein starkes (exponentielles) Sinken des Momentes mit Kernabstandsvergrößerung¹⁴.

Weitere Ergebnisse der Dipolmessungen an Alkoholen und Phenolen bringen die Abb. 2 bis 6 und die Tab. 3 und 4. Hier kann jedoch wegen fehlender quantitativer spektroskopischer Messungen nicht mehr wie vorher nach Art der Tab. 1

Abb. 1. Dipolmoment von Alkoholen in Tetrachlorkohlenstoff bei 20° C nach Onsager. Methanol $\mu_0 = 1,69$ D; Äthanol $\mu_0 = 1,73$ D; n-Butanol $\mu_0 = 1,79$ D; n-Octanol $\mu_0 = 1,80$ D.

Umständen ist die Übereinstimmung recht gut, wenn auch das Minimum stets kleinere b -Werte liefert.

μ_{OH} (assoziiert)	Methanol	Äthanol	n-Butanol	n-Octanol
Obere Grenze	1,0 D	1,14 D	1,25 D	1,25 D

Tab. 2. Oberer Grenzwert des OH-Bindungsmomentes im Assoziat.

Nimmt man für den R-O-H-Valenzwinkel φ die in der Literatur¹¹ als gesichert geltenden Grenzwerte zwischen 90° und 120° an, so erhält man mit $\sin \varphi = 0,86$ nach

$$b \mu_0 = \mu_a \sin \psi = \mu_{OH} \sin \varphi$$

¹⁰ E. G. Hoffmann, Z. physik. Chem., Abt. B 53, 179 [1943].

¹¹ H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 140, Springer, Berlin 1934, und B. Eistert, Chemismus und Konstitution, S. 58, 63, Stuttgart 1948.

¹² F. Oswald, Diss. Freiburg i. Br. 1949.

¹³ Z. B. G. Briegleb, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 40 [1944]; M. Davies, Annu. Rep. chem. Soc. 43, 5–30 [1946]; B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948.

¹⁴ H. Kemper u. R. Mecke, Z. Naturforschg. 2a, 549 [1947] u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 269 [1948].

Tab. 3. Dipolmomente und Moleküldaten der vermessenen Verbindungen.

Stoff	Formel	Lösungs- mittel	Dichte [g cm ⁻³]	Mol- Volumen [cm ³]	P_e [cm ³]	P_a [cm ³]	n_∞^2	ϵ_A	μ_0 nach Onsager berechnet	μ_1	μ_1/μ_0	μ_0 aus der Literatur (nach Debye berechnet)
a) Alkohole:												
Methanol 20°C	CH ₃ OH	CCl ₄	0,7923	40,44	7,8	0,8	1,817	32,2	1,69	2,87	1,70	1,65 in Benzol
Aethanol 20°C	C ₂ H ₅ OH	"	0,7892	58,38	12,6	1,0	1,912	24,1	1,73	2,89	1,67	1,68 in Benzol
n-Butanol 20°C	C ₄ H ₉ OH	"	0,8098	91,53	21,7	2,0	2,046	17,85	1,79 ₅	2,98	1,66	1,66 in Benzol
40°	"	"	0,7944	93,31	21,7	2,0	2,019	15,20	1,79 ₅	2,87	1,60	
40°	"	C ₆ H ₁₂	0,7944	93,31	21,7	2,0	2,019	15,20	1,58	2,87	1,82	
20°	"	C ₆ H ₆	0,8098	91,53	21,7	2,0	2,046	17,85	1,71	2,98	1,74	
n-Octanol 20°	C ₈ H ₁₇ OH	CCl ₄	0,827	157,46	39,7	4,0	2,150	9,746	1,80	2,71	1,51	1,66 in Benzol
b) Phenole (alle 20°):												
Phenol	C ₆ H ₅ OH	CCl ₄	1,0765	87,42	26,8	2,2	2,489	13,4	1,40	2,21	1,58	1,40 im Gaszustand
p-Kresol	C ₆ H ₄ (OH)·CH ₃	"	1,0347	104,50	31,1	3,1	2,461	12,6	1,43	2,35	1,65	1,57 in Benzol
o-Kresol	C ₆ H ₄ (OH)·CH ₃	"	1,0482	103,16	31,1	3,1	2,485	6,886	1,29	1,60	1,24	1,41 in Benzol
o-Chlor-phenol	C ₆ H ₄ (OH)·Cl	"	1,2510	102,77	31,7	3,2	2,541	6,255	1,00	1,46	1,46	1,15 in CCl ₄
												1,33 in Benzol
o-Oxy-acetophenon	C ₆ H ₄ (OH)·COCH ₃	"	1,131	120,37	35,6	3,6	2,448	18,04	2,86	3,10	1,08	2,11 in Dioxan
Guajakol	C ₆ H ₄ (OH)·OCH ₃	"	1,129	109,98	32,8	3,3	2,463	11,796	2,35	2,33	0,99	3,16 in Benzol
Salicylaldehyd	C ₆ H ₄ (OH)·CHO	"	1,178	103,61	31,1	3,1	2,480	17,44	2,78	2,80	1,01	3,23 in Dioxan
Salicylsäuremethylester	C ₆ H ₄ (OH)·COOCH ₃	"	1,1843	128,46	37,3	3,7	2,405	9,437	2,40	2,23	0,93	2,41 in Benzol
o-Nitro-phenol	C ₆ H ₄ (OH)·NO ₂	"	1,311	106,1	32,0	3,2	2,493	(fest)	3,01	—	—	2,88 in Benzol
												2,99 in Dioxan
c)												
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	"	1,204	102,3	30,56	3,1	2,468	33,69	3,84	3,97	1,03	2,41 in Benzol
Benzaldehyd	C ₆ H ₅ CHO	"	1,050	101,1	29,63	3,0	2,427	17,00	2,89	2,77	0,96	3,95 in Benzol
d) Lösungsmittel:												
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄ (20°C)		1,59388	96,51	25,8	2,4	2,2363	2,2363	—	—	—	—
	(40°C)		1,55513	98,92	25,8	2,4	2,1981	2,1981	—	—	—	—
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂ (40°C)		0,7605	110,7	26,6	0,7	1,9903	1,9903	—	—	—	—
Benzol	C ₆ H ₆ (20°C)		0,8786	88,8	25,1	1,5	2,2825	2,2825	—	—	—	—

Erläuterungen: Die *Dichte* der Stoffe wurde dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'Ans und Lax entnommen, aus *Dichte und Molekulargewicht* der reinen Stoffe das *Molvolumen* berechnet. Die *Verschiebungspolarisation* $P_e + P_a$ wurde aus den Atomrefraktionen für unendlich lange Wellen berechnet ($P_a = 10\%$ von P_e), sofern sie nicht bei O. Fuchs und K. L. Wolf, *Dielektrische Polarisation*, Hb. d. chem. Physik, Bd. VI, 1, anders angegeben ist. Bei den unpolaren Lösungsmitteln wurde $\epsilon = n^2$ gesetzt und daraus $P_e + P_a$ berechnet. Der *Brechungsindex* n_∞^2 wurde aus $P_e + P_a$ berechnet. Die *Dielektrizitätskonstante* ϵ_A der reinen Stoffe ist von uns gemessen. μ_0 ist das Dipolmoment bei unendlicher Verdünnung, μ_1 ist das Dipolmoment des reinen Stoffes. Das Verhältnis beider kann als Maß der „Assoziationsstärke“ gewertet werden (vorletzte Spalte).

und 2 ausgewertet werden¹⁵. Wir beschränken uns deshalb auf eine qualitative Diskussion dieser Messungen.

C. Diskussion

1. Temperaturerhöhung (Abb. 2) läßt das Minimum breiter und gleichzeitig weniger tief werden. Das mittlere Moment μ_x beim reinen Stoff wird durch die Temperaturerhöhung kleiner. Da die Temperaturerhöhung eine Verringerung der Assoziation verursacht, war eine Abflachung und Verbreiterung des Minimums zu erwarten (Verkleinerung von k). Die Bedeutung des Schnittpunkts der Isothermen wurde bereits früher¹⁶ erläutert.

2. Lösungsmiteleinfluß (Abb. 3). Der Energiebetrag, der bei einer Temperaturerhöhung von 20° auf 40° C der Lösung zur Entasoziation zugeführt wird, scheint recht genau der Differenz der Wechselwirkungsenergien der Lösungsmittel Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff mit *n*-Butanol zu entsprechen. Die stark entasoziiierende Wirkung von Benzol auf *n*-Butanol geht aus Abb. 3 ebenfalls hervor. Sie steht ganz im Einklang mit den spektroskopischen Befunden, die auf eine „Mischasoziation“ mit dem Benzol hindeuten (Verlagerung und Verbreiterung der „scharfen“ OH-Bande). Offensichtlich liegt hier ein sog. π -Komplex¹⁷ mit dem Benzol vor, wie er be-

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes. *n*-Butanol in Tetrachlorkohlenstoff bei 20° und bei 40°; $\mu_0 = 1,79_5$ D nach Onsager bei 20° und 40° C.

Abb. 3a. Lösungsmiteleinfluß auf das Dipolmoment von *n*-Butanol. *n*-Butanol in Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff bei 40° C, in Benzol bei 20° C. μ_0 von *n*-Butanol in Cyclohexan 1,58 D, in Tetrachlorkohlenstoff 1,79₅ D, in Benzol 1,71 D.

Abb. 3b. Lösungsmiteleinfluß auf das Dipolmoment von *n*-Butanol. Relative Dipolmomente, bezogen auf μ_1 , das Moment des reinen Butanols. $\mu_1 = 2,87$ D bei 40° C, $\mu_1 = 2,98$ D bei 20° C; *n*-Butanol in Cyclohexan —○— und Tetrachlorkohlenstoff —●— bei 40° C, in Benzol —x— bei 20° C.

¹⁵ Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, wie notwendig neue Messungen der mittleren Zähligkeit im ganzen Konzentrationsbereich sind. Kryoskopische Messungen sind nur bei kleinen Konzentrationen möglich und zudem an den Gefrierpunkt des Lösungsmittels gebunden. Auch spektroskop. Messungen gehen nur bis zum Molenbruch x_A .

¹⁶ Vgl. Anm. 3.

¹⁷ Vgl. B. Eistert, *Chemismus und Konstitution*, Stuttgart 1948, S. 269.

x_A	ϵ_{AB}	x_A	ϵ_{AB}	x_A	ϵ_{AB}
CH ₃ OH in CCl ₄ , 20°C		C ₂ H ₅ OH in CCl ₄ , 20°C		C ₄ H ₉ OH in CCl ₄ , 20°C	
1, —	32,2	1, —	24,10	1, —	17,85
0,96129	31,26	0,83239	18,415	0,91593	16,188
0,93376	28,12	0,79742	17,277	0,81513	14,175
0,88994	25,41	0,61129	11,978	0,7607	13,046
0,84522	23,35	0,49866	8,825	0,7093	12,017
0,73143	17,982	0,41339	6,748	0,6668	11,045
0,65495	14,762	0,40619	6,6062	0,5144	7,781
0,52995	10,382	0,33863	5,2602	0,32519	4,2591
0,44632	8,343	0,23203	3,6479	0,28214	3,7359
0,31423	5,0745	0,18848	3,1659	0,20828	3,0669
0,18795	3,3074	0,11098	2,6267	0,18284	2,8867
0,13750	2,8408	0,07045	2,4483	0,13026	2,6798
0,11559	2,6981	0,04189	2,3593	0,11057	2,5681
0,11060	2,6749	0,03222	2,3312	0,09099	2,4942
0,08880	2,5551	0,02340	2,3080	0,08090	2,4611
0,07842	2,5031	0,01362	2,2804	0,06221	2,4061
0,07213	2,4735	0,01095	2,2719	0,05289	2,3801
0,05911	2,4205	0,00424	2,2505	0,03359	2,3325
0,04702	2,3741	0	2,2363	0,01598	2,2890
0,04218	2,3640			S: 0,008292	2,2661
0,04085	2,3594			S: 0,003379	2,2490
0,03507	2,3405			0	2,2363
0,02476	2,3106				
0,01820	2,2922				
0,01191	2,2739				
0,00778	2,2611				
0,00548	2,2540				
0,00328	2,2465				
0	2,2363				
C ₄ H ₉ OH in C ₆ H ₆ , 20°C		C ₄ H ₉ OH in CCl ₄ , 40°C		C ₈ H ₁₇ OH in CCl ₄ , 20°C	
1, —	17,85	1, —	15,20	1, —	9,746
0,36982	5,4256	0,91593	13,953	0,56403	5,2408
0,36549	5,3632	0,81513	12,097	0,22559	2,8642
0,36027	5,2888	0,73388	10,910	0,12461	2,5419
0,25176	3,8573	0,70932	10,229	0,08666	2,4507
0,17516	3,1432	0,66679	9,3715	0,05720	2,3825
0,082423	2,6279	0,51436	6,5555	0,04397	2,3521
0,072905	2,5827	0,43467	5,1891	0,02227	2,3034
0,060188	2,5265	0,32519	3,9109	0,01516	2,2858
0,041753	2,4502	0,24948	3,1540	0,007606	2,2636
0,034656	2,4212	0,12576	2,5515	0,004405	2,2526
0,019597	2,3592	0,10254	2,4773	0,003037	2,2476
0,011112	2,3249	0,06351	2,3678	0,002351	2,2452
0,008907	2,3160	0,04810	2,3275	0,001595	2,2426
0,007298	2,3099	0,03954	2,3042	0,000754	2,2395
0,006876	2,3090	0,03171	2,2842	0	2,2363
0	2,2825	0,01116	2,2327		
		0,006777	2,2199		
		0	2,1981		
o-C ₆ H ₄ (OH)·COCH ₃ in CCl ₄ , 20°		o-C ₆ H ₄ (OH)·COOCH ₃ in CCl ₄ , 20°C		o-C ₆ H ₄ (OH)·OCH ₃ in CCl ₄ , 20°C	
1, —	18,04	1, —	9,437	1, —	11,796
0,24903	5,8182	0,59749	6,914	0,53356	8,240
0,09062	3,4329	0,45625	5,9086	0,40521	5,930
0,06286	3,0295	0,32571	4,9050	0,22257	4,039
0,04823	2,8440	0,23557	4,1266	0,08784	2,9349
0,02535	2,5398	0,13804	3,3300	0,04095	2,5554
0,009628	2,3474	0,05278	2,6537	0,02741	2,4509
0,006863	2,3163	0,02636	2,4459	0,01326	2,3382
0,005412	2,2982	0,01449	2,3505	0,00701	2,2903
0,004995	2,2926	0,003337	2,2632	0,00354	2,2629
0,002644	2,2678	0	2,2363	0,00338	2,2622
0	2,2363			0	2,2363

(S = Schwerpunkt von je
10 Meßpunkten)

Tab. 4. Tabelle aller unmittelbaren Meßwerte: DK ϵ_{AB} der Lösungen und Molenbrüche x_A der gelösten Alkohole und Phenole.

x_A	ϵ_{AB}	x_A	ϵ_{AB}	x_A	ϵ_{AB}
C_4H_9OH in C_6H_{12} , 40°C		$o-C_6H_4(OH) \cdot Cl$ in CCl_4 , 20°C		$o-C_6H_4(OH) \cdot CHO$ in CCl_4 , 20°C	
1, —	15,20	1, —	6,255	1, —	17,44
0,90862	13,087	0,74069	4,8580	0,55215	9,5044
0,73402	9,503	0,761	4,87	0,30723	6,0518
0,68349	8,490	0,66505	4,6289	0,30263	5,9095
0,55138	6,118	0,84984	3,7776	0,18236	4,3846
0,47387	4,946	0,28587	2,9929	0,09763	3,3507
0,33110	3,2535	0,14771	2,5676	0,09756	3,3366
0,31378	3,1450	0,10810	2,4705	0,08017	3,1350
0,27749	2,8639	0,08682	2,4175	0,05328	2,8223
0,17422	2,3675	0,07585	2,3832	0,03634	2,6321
0,15923	2,3207	0,04242	2,3119	0,03572	2,6282
0,11075	2,2001	0,03437	2,2995	0,02040	2,4577
0,08165	2,1283	0,02955	2,2887	0,01393	2,3858
0,06450	2,0984	0,01391	2,2599	0,01299	2,3774
0,06178	2,0923	0,01380	2,2603	0,01158	2,3608
0,05645	2,0847	0,006348	2,2471	0,00627	2,3037
0,04991	2,0734	0,006223	2,2467	0,00378	2,2768
0,03486	2,0519	0,003557	2,2424	0,00299	2,2682
0,01610	2,0230	0,002851	2,2411	0,00281	2,2665
0,01224	2,0154	0,002663	2,2409	0	2,2363
0,01139	2,0149	0	2,2363		
0,00810	2,0056				
0	1,9903				
$o-C_6H_4(OH) \cdot CH_3$ in CCl_4 , 20°C		$p-C_6H_4(OH) \cdot CH_3$ in CCl_4 , 20°C		C_6H_5OH in C_6H_5Cl , 20°C	
1, —	6,886	1, —	12,51	1, —	13,4
0,82246	5,6154	0,65444	8,1947	0,5055	8,2464
0,58709	4,3343	0,40807	5,0382	0,4898	7,8731
0,48179	3,8574	0,31997	4,1416	0,3589	6,9349
0,42863	3,6650	0,17248	2,9627	0,2461	6,3552
0,21097	2,8119	0,09598	2,5799	0,1375	5,9344
0,17476	2,7142	0,03978	2,3614	0,10594	5,8487
0,10759	2,5112	0,01697	2,2881	0,08652	5,8032
0,07228	2,4246	0,008433	2,2624	0,06623	5,7572
0,04240	2,3438	0,007617	2,2588	0,04766	5,7313
0,03166	2,3149	0,006521	2,2559	0,03618	5,7238
0,00998	2,2614	0,004468	2,2507	0,03580	5,7194
0,00614	2,2512	0,004187	2,2485	0,02771	5,7133
0	2,2363	0	2,2363	0	5,6866
C_6H_5CHO in CCl_4 , 20°C		$C_6H_5NO_2$ in CCl_4 , 20°C		$o-C_6H_4(OH) \cdot NO_2$ in CCl_4 , 20°C	
1, —	17,0	1, —	33,69	0,510	9,50
0,62793	11,08	0,71706	23,1035	0,473	8,95
0,41676	7,8859	0,23575	7,9962	0,4295	8,253
0,21765	5,0602	0,11522	4,8182	0,3577	7,262
0,09690	3,4148	0,03817	3,0278	0,2820	6,075
0,05108	2,8398	0,01866	2,6179	0,1491	4,219
0,02716	2,5575	0,00820	2,4025	0,1364	4,070
0,01925	2,4638	0	2,2363	0,12918	3,905
0	2,2363			0,08880	3,392
				0,04109	2,7571
				0,02664	2,5759
				0,01819	2,4686
				0,01006	2,3633
				0,00375	2,2826
				0,00276	2,2716
				0,00205	2,2623
				0	2,2363

Tab. 4 (Fortsetzung).

Lösungsmittel		ϵ_B	μ_0 nach		$\Delta\mu_0$	
			Onsager	Debye		
Gas	—	1	1,40	1,40	0	} unpolare Lösungsmittel
Cyclohexan	C_6H_{12}	2,0192	1,32	1,39	+ 0,07	
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2,6424	1,38	1,36	— 0,02	
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	2,2363	1,40	1,45	+ 0,05	
Tetrachloräthylen	C_2Cl_4	2,2910	1,37	1,38	+ 0,01	
Trichloräthylen	C_2HCl_3	3,432	1,41	1,31	— 0,10	} polare Lösungsmittel
Chloroform	$CHCl_3$	4,822	1,44	1,20	— 0,24	
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	5,688	1,45	1,17	— 0,28	
Benzol	C_6H_6	2,2825	1,45	1,52	+ 0,07	} Misch- assoziation
Cyclohexen	C_6H_{10}	2,222	1,79	1,83	+ 0,04	
1,4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	2,233	1,92	1,90	— 0,02	
Diäthyläther	$(C_2H_5)_2O$	4,327	2,29	2,04	— 0,25	

Tab. 5. Dipolmomente von Phenol bei unendlicher Verdünnung in polaren und unpolaren Lösungsmitteln ($20^\circ C$).

sonders deutlich beim Cyclohexen¹⁸ in Erscheinung tritt.

3. Das Dipolmoment von monosubstituierten Phenolen (Abb. 4). Der Übergang von reiner Kettenassoziation über *zwischenmolekulare* Wasserstoffbrücken zu nichtassoziiierenden Stoffen mit *innermolekularen* Brücken wird hier im Konzentrationsverlauf des Momentwertes deutlich vor Augen geführt.

p-Kresol assoziiert nach übereinstimmenden kryoskopischen¹⁹ und spektroskopischen²⁰ Zähligkeitsmessungen wie Phenol stark über zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken. Auch sein dielektrisches Verhalten ist dem des Phenols²¹ äußerst ähnlich. Der starke Anstieg der Kurve kann daher nur durch Assoziation erklärt werden. Bei Guajakol und *o*-Oxy-acetophenon dagegen weicht das Moment im ganzen Konzentrationsbereich höchstens um 5–8% vom Moment in unendlicher Verdünnung ab, ein Beweis dafür, daß bei diesen Stoffen die Hydroxylgruppe mit dem benachbarten Keto- bzw. Äther-Sauerstoff eine sehr feste innere Wasserstoffbrücke bildet, die eine Assoziation mit Nachbarmolekülen verhindert, ganz in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befund, der die „scharfe“ OH-Bande auch in verdünnter Lösung verschwinden läßt und nur die sehr stark verbreiterte Assoziationsbande zeigt²². Die OH-Gruppe ist also durch innere H-Brücken festgelegt. Eine Zwischenstellung nimmt *o*-Kresol und *o*-Chlor-phenol ein. Bei beiden Substanzen ist die

Assoziation im Vergleich zu Phenol und *p*-Kresol behindert. Daß die Behinderung auf verschiedenen Effekten beruht, scheint sich auch in der Verschiedenartigkeit der Dipolkurven anzudeuten. Bei *o*-Kresol beruht die verringerte Assoziation wohl vor allem auf einer rein sterischen Abschirmung der Hydroxylgruppe, während bei *o*-Chlor-phenol eine auch spektroskopisch nachgewiesene innere Wasserstoffbrücke vorliegt. Diese hindert das *o*-Chlor-phenol-Molekül aber durchaus noch nicht an der Wechselwirkung mit seiner Umgebung (Abb. 4). Dasselbe zeigen auch Dipolmessungen von Anzilotti und Curran²³. Sie finden nämlich für das Dipolmoment von *o*-Chlor-phenol in Tetrachlorkohlenstoff $\mu = 1,07$ D, in Benzol $\mu = 1,24$ D und in Dioxan $\mu = 2,03$ D (für unendliche Verdünnung umgerechnet nach Onsager).

Wir haben noch drei weitere *o*-substituierte Phenole vermessen, um bei ihnen die „Stärke“ der inneren Wasserstoffbrücke festzustellen: Salicylaldehyd, Salicylsäuremethylester und *o*-Nitrophenol (Abb. 5). Auch bei diesen stark polaren Stoffen liegt die Konzentrationsabhängigkeit des Momentes unter 8%. Das bedeutet, daß sie praktisch überhaupt nicht assoziiert sind. In Übereinstimmung damit findet C. Curran²⁴ für Guajakol und Salicylaldehyd sowohl in Benzol als auch in Dioxan dieselben Momente. Würden diese drei Stoffe zwischenmolekulare Wasserstoffbindungen betätigen, so würde das Dipolmoment (wie bei *o*-Chlor-phenol) in Dioxan erhöht sein.

¹⁸ W. Lüttke u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 241 [1949].

¹⁹ Zitate s. H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 98 [1943].

²⁰ S. Anm. 18.

²¹ Die Dipolkurven des Phenols s. Anm. 3.

²² S. Anm. 18.

²³ Anzilotti u. Curran, J. Amer. chem. Soc. **65**, 607 [1943].

²⁴ C. Curran, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1835 [1945].

4. Momente nichtassoziiierender Stoffe (Abb. 6). Zum Vergleich wurden noch Nitrobenzol und Benzaldehyd vermessen, die nicht über Wasserstoffbrücken assoziieren können. Tatsächlich zeigen diese beiden Stoffe, wie die durch starke innere Wasserstoffbrücken an der Assoziation verhinderten Phenole, das gleiche Verhalten einer nur sehr geringen Konzentrationsabhängigkeit. Sie dürfte letztlich auf die durch die Onsager'sche Formel noch nicht vollständig kompensierten Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß aus dem Verlauf der Polarisation von Nitrobenzol, Ketonen und Aldehyden in der Auswertung nach Debye vielfach auf eine tatsächliche Assoziation dieser Stoffe geschlossen wurde²⁵. Man findet nämlich bei der Auswertung nach Debye bei diesen Stoffen einen starken Abfall des Dipolmomentes mit zunehmender Konzentration (bei Nitrobenzol um 70%!) und erklärte das durch antiparallele Zusammenlagerung der Molekül-Dipole zu Quadrupolen.

Ein erneuter Beweis für die Richtigkeit des Onsager'schen Ansatzes liegt darin, daß wir auch bei den reinen, nicht gelösten und daher stark polaren Stoffen, wie Nitrobenzol und Benzaldehyd, bei der Auswertung nach Onsager auf mindestens 10% genau das Dipolmoment des freien Moleküls in unpolaren indifferenten Lösungsmitteln erhalten. Ebenso erhält man bei Verwendung polarer Lösungsmittel, z. B. Chlorbenzol, im Gegensatz zu Debye die entsprechend richtigen Momentwerte, sofern nicht das Lösungsmittel B Mischassoziate mit dem gelösten Stoff A bildet (z. B. Dioxan, Cyclohexen, s. Tab. 5). Infolgedessen liegt bei Nitrobenzol keine

²⁵ W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. 2 [1941], S. 218 ff.; dort weitere Zitate.

²⁶ R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 40 [1948].

Abb. 4. Dipolmoment und Übergang von äußerer Wasserstoffbrücke (Assoziation) zu innerer Wasserstoffbrücke (keine Assoziation). Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff, 20° C. *p*-Kresol $\mu_0 = 1,43$ D, Phenol $\mu_0 = 1,40$ D, *o*-Chlor-phenol $\mu_0 = 1,00$ D, *o*-Kresol $\mu_0 = 1,29$ D, *o*-Oxy-acetophenon $\mu_0 = 2,86$ D, Guajakol $\mu_0 = 2,35$ D.

Abb. 5. Dipolmoment von Stoffen mit starker innerer Wasserstoffbrücke. Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff, 20° C. *o*-Nitro-phenol $\mu_0 = 3,01$ D, Salicylaldehyd $\mu_0 = 2,78$ D, Salicylsäuremethylester $\mu_0 = 2,40$ D. Ordinatenmaßstab 4-fach gegen Abb. 1 bis 4.

Abb. 6. Dipolmoment von Nitrobenzol und Benzaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff bei 20° C. Nitrobenzol $\mu_0 = 3,84$ D, Benzaldehyd $\mu_0 = 2,89$ D. Ordinatenmaßstab 4-fach gegen Abb. 1 bis 4.

Assoziation vor, die über die von Onsager angenommene Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinausgeht.

Abschließend läßt sich also sagen, daß die nach der Onsager'schen Gl. (1) ausgewerteten DK-Messungen einen Assoziationszustand des gelösten Stoffes auch in feineren Zügen wiederzugeben vermögen, ein für die Prüfung derartiger spezifischer Wechselwirkung wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen.

Liste der chemischen Substanzen;
ihre Herkunft und Reinigung

p-Kresol, rein, von Schering u. Kahlbaum, Berlin; es wurde zweimal im Vakuum dest.; die völlig farblose Mittelfraktion wurde unmittelbar vor jeder Einwaage nochmal destilliert.

In gleicher Weise wurden behandelt:

o-Chlor-phenol, rein, von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

o-Kresol, von I. D. Riedel und de Haen, Berlin.

Guajakol, krist., von E. Merck, Darmstadt.

o-Nitro-phenol, von B. Siegfried A.G. Zofingen, wurde mit Wasserdampf dest., im Vakuumexsiccator getrocknet und aus trockenem CS₂ umkrist., Schmp. 41,5° C.

Salicylsäuremethylester, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde dreimal im Vakuum dest., der letzte Mittellauf ohne weitere Dest. für die ganze Meßserie verwendet.

Salicylaldehyd, rein, von Ciba A.G., Basel, stand wegen zeitbedingter Schwierigkeiten nur in geringer Menge zur Verfügung und wurde deshalb nicht weiter gereinigt.

o-Oxy-acetophenon, ein Praktikantenpräparat, das uns von Hrn. Dr. W. Happe, Univ. Tübingen, frdl. zur Verfügung gestellt wurde.

Benzaldehyd, techn., von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde dreimal im Vakuum unter Stickstoff dest., der letzte Mittellauf wurde für eine Meßserie verwendet.

Nitrobenzol, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde zweimal im Vakuum destilliert.

Methanol, von Degussa, Konstanz, wurde zweimal über eine lange Kolonne dest., über frisch geglühtem Na₂SO₄ getrocknet und destilliert.

Äthanol, techn., wurde über gebranntem Kalk und Natrium vorgetrocknet, abdest. und in der Umlauf-Trocken-Destillierungsanlage nach Schupp²⁶ (im folgenden kurz „Umlauf“ genannt) über gebranntem Kalk destilliert.

n-Butanol, von I.G. Farben, Ludwigshafen, wurde über wenig Natrium getrocknet und destilliert.

n-Octanol primär, reinst, von Schering A.G. Berlin, wurde über wenig Natrium destilliert.

Benzol, „kristallisierbar, thiophenfrei“ von Merck, Darmstadt, wurde über Natrium im „Umlauf“ getrocknet und destilliert.

Tetrachlorkohlenstoff, von Farbwerke Höchst a. M., wurde dreimal über eine lange Kolonne dest., bis nach ultrarotspektroskopischen Reinheitsprüfungen die Verunreinigungen an Chloroform und Trichloräthylen weniger als 0,02 % betragen, dann im „Umlauf“ über P₂O₅ getrocknet und destilliert.

Cyclohexan, von I.G. Farben, Ludwigshafen, stand mehrere Monate über H₂SO₄ + 20 % SO₃, wurde mit NaOH und H₂O gewaschen und über Natrium im „Umlauf“ getrocknet und destilliert.

Über das anodische Verhalten des Eisens in Schwefelsäure

Ein Beitrag zur Kenntnis des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells

VON ULRICH FROHWALT FRANCK

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforsch. 4a, 378–391 [1949]; eingegangen am 12. Mai 1949)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den elektrochemischen Vorgängen der anodischen Passivierung und der Aktivierung des Eisens in Schwefelsäure. Auf Grund von Messungen der Passivierungszeit in Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte und von der Elektrolytströmung wird eine Deutung des Passivierungsmechanismus vorgeschlagen. — Hinsichtlich der Aktivierung verhält sich das anodisch passivierte Eisen ganz ähnlich wie das durch Salpetersäure passivierte Eisen des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells. Insbesondere zeigen die Messungen, daß das System Eisen in Schwefelsäure ein verhältnismäßig einfaches erregbares System darstellt, dessen „Rheobase“ unmittelbar durch die Stärke des anodischen Polarisationsstromes gegeben ist. — Es wird ferner gezeigt, daß die Abhängigkeit der Aktivierungszeit von der kathodischen Stromdichte durch dieselbe Gleichung beschrieben werden kann, wie sie von H. A. Blair auf Grund von Messungen am lebenden Nerven aufgestellt worden ist. — Im Vergleich zu dem Nerven und dem Ostwald-Lillieschen Modell gibt das hier untersuchte System nur einen Teil der Irritabilitäterscheinung wieder, und zwar nur die Erregungsauslösung und -ausbreitung, nicht aber die Vorgänge, die mit der Regenerierung des Systems zu erneuter Reizbarkeit nach der Erregung zusammenhängen. So gibt es hier naturgemäß keine „Refraktarität“ und offenbar auch praktisch keine „Akkommodation“. Diese Umstände bieten zusammen mit der einfachen Wählbarkeit der Rheobase wesentliche experimentelle Vorteile in allen den Fällen, wo der Mechanismus der Erregungsauslösung und -ausbreitung für sich allein studiert werden soll.

Die vorliegende Arbeit ist durch Fragestellungen, die das Ostwald-Lilliesche Modell der Nervenleitung betreffen, veranlaßt worden^{1–4}. Dieses Modell beruht auf einer Analogie zwischen

den Aktivierungsvorgängen an passiven Eisendraht in konzentrierter Salpetersäure und der Erregung bzw. der Erregungsleitung am lebenden Nerven.

¹ H. L. Heathcote, Z. physik. Chem. 37, 387 [1901]; J. Soc. chem. Ind. 26, 899 [1907].

² R. S. Lillie, Science [New York] 48, 51 [1918]; J. gen. Physiol. 3, 107 [1920], 7, 423 [1925], 13, 1 [1929], 14, 340 [1931], 19, 109 [1935/36].

³ K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 147 [1941]; H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, ebenda 47, 441, 536 [1941]; K. F. Bonhoeffer u. W. Renneberg, Z. physik. Chem. 118, 389 [1941];

K. F. Bonhoeffer, Naturwiss. 31, 270 [1943]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 24 [1948]; K. F. Bonhoeffer, E. Brauer u. G. Langhammer, ebenda 52, 29 [1948]; K. F. Bonhoeffer, V. Haase u. G. Langhammer, ebenda 52, 60 [1948]; K. F. Bonhoeffer u. G. Langhammer, ebenda 52, 69 [1948].

⁴ J. H. Bartlett, Trans. electrochem. Soc. 87, 521 [1945].