

Zur Analyse wurde die 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) vom Smp. 118–119° bei 90° (0,01 mm) sublimiert.

3,847 mg Subst. gaben 8,860 mg CO<sub>2</sub> und 3,283 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 62,76 H 9,36% Gef. C 62,85 H 9,55%

b) In *neutralem und alkalischem Medium*: Bei der Hydrierung des Ketoesters in Gegenwart von *Raney-Nickel*, einmal in CH<sub>3</sub>OH, das andere Mal in 10-proz. methanolischer KOH und nachfolgender Verseifung des erhaltenen Oxyesters wurde je ein Gemisch im Verhältnis ca. 1:1 von cis- und trans-Oxysäure erhalten. Die Isomeren wurden mechanisch voneinander getrennt. In der Mutterlauge wurde die Säure vom Smp. 149° gefunden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden von Herrn *A. Hübscher* auf einem *Baird-Double-beam* Spektrophotometer mit NaCl-Optik aufgenommen und zwar diejenigen von Fig. 1 und 2 in flüssigem Zustand, die übrigen in Nujol.

### Zusammenfassung.

Die säurekatalysierte Cyclisation der cis-Apogeraniumsäure liefert in einheitlicher Reaktion eine 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(2) vom Smp. 118°. *Helg & Schinz* hatten andererseits aus der trans-Apogeraniumsäure ausschliesslich die andere der beiden möglichen stereoisomeren 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(2) vom Smp. 161° erhalten. Damit ist der stereospezifische Verlauf dieser Reaktion aufgezeigt.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 120. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen.

2. Mitteilung.

### Elektrische Polarisation von Aminosäurelösungen

von T. Gäumann und Hs. H. Günthard.

(16. III. 54.)

#### 1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> berichteten wir über die experimentellen Ergebnisse dielektrischer Messungen an Aminosäuren in Lösungsmittelgemischen. Es zeigten sich die folgenden zwei Tatsachen:

1. Der lineare Anstieg der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration

$$\epsilon = \epsilon_0 + \delta \cdot c \quad (1)$$

<sup>1)</sup> T. Gäumann & Hs. H. Günthard, *Helv.* **36**, 1736 (1953), im folgenden als I bezeichnet.

bleibt in guter Näherung sowohl für die Aminosäuren wie auch für die Referenzsubstanz (Harnstoff) im ganzen Bereich der Zusammensetzung von Lösungsmittelgemischen, welche überhaupt genügendes Lösungsvermögen für die polaren Substanzen besitzen, erhalten.

2. Mit sinkender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches sinkt im allgemeinen auch das dielektrische Inkrement, wobei es aber bei den langkettigen  $\omega$ -Aminosäuren und Harnstoff zuerst ein Maximum durchläuft. Dies ist insbesondere bei letzterem ausserordentlich ausgeprägt.

Es wurde schon mehrfach unternommen, eine Beziehung zwischen dem Dipolmoment  $\vec{\mu}$  der gelösten polaren Molekel und dem dielektrischen Inkrement  $\delta$  herzuleiten. *Cohn*<sup>1)</sup> postulierte auf Grund der Berechnungen von *Eyring*<sup>2)</sup> und *Kuhn*<sup>3)</sup> über den mittleren Abstand von Endgruppen langer Kettenmolekeln eine Gleichung der folgenden Art:

$$\delta = A \cdot \mu^2 + B. \quad (2)^4)$$

Nach *Cohn* wird die Grösse B versuchsweise Null gesetzt und dann ein Wert für A angenommen. Aus den kristallographischen Messungen von *Albrecht & Corey*<sup>5)</sup> an Glycin kann der Ladungsabstand zu 2,96 Å entnommen werden, was einem Dipolmoment von 14,2 D entspricht. Nimmt man diesen Wert für Glycin zusammen mit seinem Inkrement als allgemein gültigen Standard für die Aminosäuren an, so lässt sich für diese Stoffklasse A berechnen. Gleichung (2) kann aber schon deshalb nicht exakt sein, weil das experimentell messbare dielektrische Inkrement neben dem dielektrischen noch weitere Effekte enthält, wie z. B. Sättigungseffekte, welche kaum allein von der Kettenlänge abhängig sein dürften. So zeigen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alanin bei sehr hohen Frequenzen nach den Messungen von *Hasted et al.*<sup>6)</sup> ein Dekrement, das in der Grössenordnung von 10 l/Mol liegt.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass in stark polaren Flüssigkeiten eine in guter Näherung lineare Beziehung zwischen der Molpolarisation P pro cm<sup>3</sup> und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  eines Stoffes besteht:

$$\epsilon = C + D \cdot P. \quad (3)$$

*Wyman*<sup>7)</sup> konnte zeigen, dass sich die Daten für eine grosse Anzahl von polaren Flüssigkeiten gemäss (3) darstellen lassen, wenn man C = 11 und D = 8,5 wählt. Bezeichnet der Index 0 das Lösungsmittel bzw. 1 die gelöste Substanz, bedeuten v das partielle molare Volumen

1) *E. J. Cohn*, Ann. Rev. Biochem. **4**, 93 (1935).

2) *H. Eyring*, Phys. Rev. **39**, 746 (1932).

3) *W. Kuhn et al.*, Koll. Z. **68**, 2 (1934); B. **67**, 1526 (1934); Z. physikal. Ch. **A 175**, 1 (1936).

4) Stillschweigende Voraussetzung für (2): keine Relaxation und keine Sättigung.

5) *G. Albrecht & R. B. Corey*, Am. Soc. **61**, 1087 (1939).

6) *G. H. Haggis, J. B. Hasted & T. J. Buchanan*, J. Chem. Phys. **20**, 1452 (1952).

7) *J. Wyman*, Am. Soc. **58**, 1482 (1936).

und  $c$  die Konzentration in Mol/Liter Lösung, so ist die Molpolarisation  $P$  der Lösung gegeben durch

$$P = P_0 \cdot (1 - c_1 v_1 / 1000) + P_1 c_1 v_1 / 1000. \quad (4)^1$$

Für das dielektrische Inkrement erhält man den Ausdruck:

$$\delta = \partial \epsilon / \partial c_1 = v_1 (DP_1 - \epsilon + C) / 1000. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck ist bereits bedeutend elastischer, jedoch haftet ihm der Nachteil an, dass die Grössen der verwendeten Konstanten auf einer Abschätzung beruhen. Er gibt immerhin auch für Messungen im Mikrowellengebiet Inkremente in der richtigen Grössenordnung. Wie später gezeigt wird, besitzt er dieselbe Form wie die theoretisch abgeleitete Beziehung zwischen dem Inkrement und der partiellen elektrischen Polarisation. Die Polarisation  $P_1$  darf dann allerdings nicht mit Hilfe der *Debye*'schen Gleichung mit dem Dipolmoment verknüpft werden, wie dies von *Wyman* getan wurde.

*Oster*<sup>2)</sup> nahm an, dass in einem Lösungsmittelgemisch mit Wasser als einer Komponente das dipolare Ion mit einem lockeren Hydratmantel aus reinem Wasser umgeben sei. Mit Hilfe der *Kirkwood*'schen Theorie<sup>3)</sup> rechnete er ein Modell für diese Vorstellung durch, bestehend aus einem Dipol in einer Kugel und einer sehr ausgedehnten konzentrischen Hydrathülle. Die Untersuchung ergab jedoch einen im Vergleich zu den experimentellen Daten bedeutend stärkeren Abfall des Inkrements mit fallender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und erklärt auch das Auftreten eines Maximums nicht. In dieser Arbeit berichten wir über das Ergebnis für ein Modell, an dem insbesondere der Einfluss der inneren Dielektrizitätskonstante des dipolaren Ions sowie mehrerer Solvatschichten evident gemacht werden soll.

**Tabelle 1.**

Verzeichnis der verwendeten Symbole.

|            |   |             |  |
|------------|---|-------------|--|
| $v$        | Molvolumen.                             | $\vec{E}_r$ | Richtfeld.   |
| $x$        | Molenbruch.                             | $\vec{E}_1$ | Inneres Feld.                                      |
| $c$        | Konzentration in Mol/Liter Lösung.      | $\vec{R}^*$ | Reaktionsfeld.                                     |
| $\epsilon$ | Dielektrizitätskonstante.               | $f$         | Reaktionsfeldfaktor.                               |
| $\delta$   | Dielektrisches Inkrement.               | $\Phi$      | Elektrisches Potential.                            |
| $n$        | Brechungsindex.                         | $\Theta$    | Winkel zwischen dem Dipol und E.                   |
| $\alpha$   | Polarisierbarkeit (im optisch. Gebiet). | $k$         | Anzahl der gelösten Komponenten.                   |
| $\mu$      | Dipolmoment.                            | $0$         | Index für das reine Lösungsmittel.                 |
| $a$        | Radius einer Molekel.                   | $k$         | Index für die gelösten Komponenten ( $k \neq 0$ ). |
| $P$        | Molekularpolarisation.                  | $i$         | Laufender Index.                                   |
| $\vec{P}$  | Polarisation.                           | $N_L$       | <i>Loschmidt</i> 'sche Zahl.                       |
| $\vec{E}$  | Feldstärke, angelegtes äusseres Feld.   |             |  |

<sup>1)</sup> Es wird also  $v_1$  als von der Feldstärke unabhängig angenommen und dadurch die Elektrostriktion unberücksichtigt gelassen. Ferner wird in (4)  $v_1$  als unabhängig von  $c_1$  betrachtet. Letzteres ist durch das heute bekannte Zahlenmaterial gerechtfertigt. Dabei ergibt sich auch die empirische Konstanz von  $v_0$ , wie sie nach der *Duhem-Margule*'schen Gleichung zu erwarten ist.

<sup>2)</sup> *G. Oster*, Am. Soc. **66**, 948 (1944).

<sup>3)</sup> *J. Kirkwood*, J. Chem. Phys. **7**, 911 (1939).

## 2. Zusammenhang zwischen elektrischer Polarisierung und Inkrement.

Zunächst besteht die Aufgabe darin, einen Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Inkrement und der Polarisierung herzustellen. Die elektrische Polarisierung  $\vec{P}$  wird mit Hilfe der folgenden Gleichung definiert:

$$\vec{P} = (\varepsilon - 1) \vec{E}/4\pi. \quad (6)^{1)2)}$$

$\vec{P}$  hat die Bedeutung eines Dipolmoments pro Volumeneinheit. In Gemischen polarer Substanzen setzt sich der Polarisationsvektor additiv aus den einzelnen Teilvektoren zusammen. Der Volumenanteil des  $i$ -ten Bestandteils in der Lösung ist  $x_i v_i$ , wo  $x_i$  dessen Molenbruch und  $v_i$  dessen Molvolumen bezeichnen. Das Dipolmoment dieses Volumenanteils ist  $x_i v_i \vec{P}_i$ , so dass die gesamte Polarisierung gegeben ist durch:

$$\vec{P} = \left( \sum_0^k x_i v_i \vec{P}_i \right) / \left( \sum_0^k x_i v_i \right). \quad (7)$$

Für das reine Lösungsmittel (Index 0) beträgt die Polarisierung

$$\vec{P}_0 = (\varepsilon_0 - 1) \vec{E}/4\pi. \quad (8)$$

Macht man die Voraussetzung, dass sich die Molvolumina additiv verhalten und ersetzt man die Molenbrüche durch die Konzentrationen, so folgt aus

$$v = v_0 \left( 1 - \sum_1^k x_k \right) + \sum_1^k x_k v_k$$

und

$$x_k = c_k v/1000$$

unter Verwendung der empirisch gestützten Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum c_k \delta_k$$

nach einigem Umrechnen für das Inkrement der folgende, allgemeine Ausdruck:

$$\delta_k = 4\pi v_0 \left[ \vec{P}_k/\vec{E} - (\varepsilon - 1)/4\pi \right] / 1000, \quad (9)$$

der formal mit der von *Wyman* abgeleiteten Beziehung (5) übereinstimmt.

## 3. Berechnung der Polarisierung.

Es handelt sich nun darum, das Dipolmoment des  $k$ -ten gelösten Bestandteils in der Lösung zu berechnen. Wir legen unseren Berechnungen ein idealisiertes Modell zugrunde, indem wir einen idealen

<sup>1)</sup> Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  wird allgemein durch einen dreidimensionalen *Hermite'schen* Tensor dargestellt. Da wir uns im folgenden nur mit isotropen Flüssigkeiten befassen, können wir die Dielektrizitätskonstante als Kugeltensor, d. h. als reine Verhältniszahl ansehen. In den Arbeiten von *Hasted et al.* (*J. Chem. Phys.* **16**, 1, 12 (1948)) wurde die Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten auch im flüssigen Zustand berücksichtigt.

<sup>2)</sup> In dieser Arbeit wird durchwegs das elektrostatische Masssystem benutzt.

Punktdipol im Zentrum eines Systems von konzentrischen Kugelschalen annehmen. *Frood & Dekker*<sup>1)</sup> zeigten, dass für ein einfachstes Kugelmodell das Reaktionsfeld des Dipols im Mittel dasselbe bleibt, auch wenn dieser eine endliche Ladungstrennung besitzt und nicht zentrisch angeordnet ist. Das Potential in einem System konzentrischer Kugelschalen verschiedener Dielektrizitätskonstanten ist gegeben durch folgenden allgemeinen Ausdruck:

$$\Phi_k = \sum_1 \sum_m (\alpha_{k1} \cdot r_k^1 + \beta_{k1} \cdot r^{-1-1}) \cdot P_1^m(\cos \Theta) \cdot e^{im \varphi},$$

wobei  $\Phi_k$  das Potential in der k-ten Kugelschale mit dem Radius

$$a_{k-1} \leq r_k \leq a_k^2); \quad a_0 = 0,$$

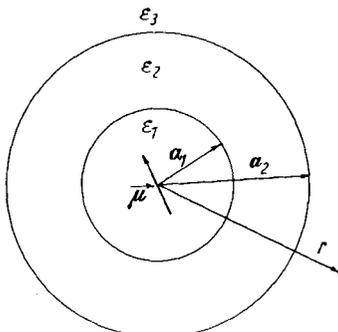


Fig. 1.

bedeutet. Der Index k wird vom Zentrum nach aussen gezählt.  $P_1^m(\cos \Theta)$  sind die zugeordneten Kugelfunktionen erster Art. Aus Stetigkeitsgründen muss an jeder Kugeloberfläche für das Potential gelten:

$$\Phi_k(a_k, \Theta, \varphi) = \Phi_{k+1}(a_k, \Theta, \varphi). \tag{I}$$

Die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung an jeder Oberfläche muss ebenfalls stetig sein:

$$\epsilon_k \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \Phi_k(a_k, \Theta, \varphi) = \epsilon_{k+1} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \Phi_{k+1}(a_k, \Theta, \varphi). \tag{II}$$

Ausserdem ist zu fordern, dass das Potential im Unendlichen verschwindet; der grösste Wert von k sei mit e bezeichnet, es muss also

$$\Phi_e = 0 \text{ sein, für } r_e \rightarrow \infty. \tag{III}$$

Der Dipol sei längs der +z-Axe gerichtet, so dass das Potential nicht von  $\varphi$  abhängt.

Als weitere Randbedingung muss gelten, dass für sehr grossen Durchmesser der innersten Kugel in dieser ein reines Dipolfeld herrscht:

$$(\Phi)_{a_1 \rightarrow \infty} = 3 \cdot \mu \cdot \cos \Theta / r^3 \cdot (1 + 2 \epsilon_1). \tag{IV}$$

<sup>1)</sup> *D. G. Frood & A. J. Dekker*, J. Chem. Phys. **20**, 1030 (1952).

<sup>2)</sup> Die Numerierung ist so getroffen, dass der Radius der äusseren Kugeloberfläche der k-ten Schale die Grösse  $a_k$  besitzt. Der Radius der innersten Vollkugel ist daher  $a_1$ .

Durch Beschränkung auf drei Kugeln und Einsetzen der Randbedingung I–IV erhält man

$$\Phi_k = \alpha_k \cdot r \cdot \cos \Theta + \beta_k \cdot r^{-2} \cdot \cos \Theta, \quad (10)$$

mit den Koeffizienten:

$$\alpha_1 = N \cdot 6 \cdot \mu \cdot [H_1 + H_2 (a_1/a_2)^3 + H_3 (a_1/a_3)^3 + 2 H_1 \cdot H_2 \cdot H_3 (a_2/a_3)^3] / a_1^3 (1 + 2 \varepsilon_1);$$

$$\alpha_2 = N \cdot 18 \cdot \mu \cdot \varepsilon_1 \cdot [H_2 + H_3 (a_2/a_3)^3] / a_2^3 (1 + 2 \varepsilon_1) (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2);$$

$$\alpha_3 = N \cdot 54 \cdot \mu \cdot H_3 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 / a_3^3 \cdot (1 + 2 \varepsilon_1) (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2) (\varepsilon_2 + 2 \varepsilon_3);$$

$$\alpha_4 = 0;$$

$$\beta_1 = 3 \mu / (1 + 2 \varepsilon_1);$$

$$\beta_2 = \beta_1 \cdot N \cdot 3 \varepsilon_1 \cdot (1 + 2 \cdot H_2 \cdot H_3) \cdot (a_2/a_3)^3 / (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2);$$

$$\beta_3 = \beta_1 \cdot N \cdot 9 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2) \cdot (\varepsilon_2 + 2 \varepsilon_3);$$

$$\beta_4 = \beta_3 \cdot 3 \varepsilon_3 / (\varepsilon_3 + 2 \varepsilon_4)$$

und den Abkürzungen:

$$N^{-1} = 1 + 2 \cdot H_1 \cdot H_2 \cdot (a_1/a_2)^3 + 2 \cdot H_2 \cdot H_3 \cdot (a_2/a_3)^3 + 2 \cdot H_1 \cdot H_2 \cdot (a_1/a_3)^3;$$

$$H_i = (\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1}) / (\varepsilon_i + 2 \varepsilon_{i+1}); \quad 1 \geq H_1 \geq -1/2.$$

Die Radienverhältnisse  $a_i/a_k$  ( $k > i$ ) sind alle kleiner als 1. Falls sie sich wie mindestens 1:3 verhalten, so können die Glieder mit dem Faktor  $(a_i/a_k)^3$  gegenüber 1 vernachlässigt werden. Es bedeutet dies, dass die Dielektrizitätskonstante der zweiten Kugelschale keinen Einfluss auf das Reaktionspotential mehr besitzt. Mit den so vereinfachten Koeffizienten kann man den folgenden angenäherten Ausdruck für das Potential in der  $k$ -ten Kugelschale ableiten:

$$\Phi_k = \mu_k' \cdot \cos \Theta ((1/r^2) + f_k \cdot r) \quad (11)$$

mit

$$\mu_k' = \mu \cdot \prod_{i=0}^{k+1} 3 \varepsilon_i / (\varepsilon_i + 2 \varepsilon_{i+1}) \quad (12)$$

und

$$f_k = -2 (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+1}) / a_k^2 (\varepsilon_k + 2 \varepsilon_{k+1}). \quad (13)$$

Das erste Glied rechts in (11) entspricht dem normalen Potential eines Dipols. Das zweite Glied mit  $r$  repräsentiert das Reaktionsfeld und rührt davon her, dass der Dipol an den Kugelflächen scheinbare Ladungen influenziert.

Eine spezielle Rolle spielt die Dielektrizitätskonstante der inneren Kugel,  $\varepsilon_1$ , die sogenannte „innere Dielektrizitätskonstante“. Da diese Kugel molekulare Dimensionen besitzt, ist der Begriff der inneren Dielektrizitätskonstanten problematisch. Immerhin kann sie versuchsweise als Rechengrösse Verwendung finden, ohne dass ihr jene Bedeutung beigemessen werden darf, die ihrer makroskopischen Definition entspricht. Falls das dipolare Ion von einem Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante umgeben ist, wird der Sprung der Dielektrizitätskonstante beim Übergang zum Lösungsmittel gross. Daher wirkt sich die Grösse dieser „inneren Dielektrizitätskonstante“ bedeutend stärker aus als im Fall der unpolaren Lösungsmittel (siehe z. B. Theorien von *Debye* und *Onsager*).

Meistens wird die innere Dielektrizitätskonstante gleich 1, d. h. gleich derjenigen des Vakuums, gesetzt. Da die Molekel eine Polarisierbarkeit  $\alpha$  besitzt, führten wir die späteren numerischen Beispiele einerseits mit dem Vakuumwert  $\epsilon_1 = 1$  und andererseits mit einem zweiten Wert durch, den wir aus den folgenden Überlegungen erhalten:

Ein homogenes, externes Feld influenziert in einer Kugel das folgende Dipolmoment:

$$\vec{\mu}_b = \vec{E} \cdot (4\pi/3) \cdot a^3 \cdot ((\epsilon_2 - 1)/4\pi) \cdot (3\epsilon_1 / (2\epsilon_1 + \epsilon_2)) = \alpha \cdot \vec{E}. \quad (14)$$

$a$  = Radius der Kugel<sup>1)</sup>,  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  Dielektrizitätskonstante des Aussenraums bzw. Innenraums. Man erhält daraus als Zusammenhang von  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  und  $\alpha$ :

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 (1 + 2 \cdot \alpha \cdot a^3) / (\epsilon_2 + \alpha \cdot a^3). \quad (16)$$

Im Folgenden werden stets beide Möglichkeiten der Wahl von  $\epsilon_1$ , der Vakuumwert und der Wert aus Gleichung (16), diskutiert werden.

Das zweite Glied in (11) gibt Anlass zu einem Reaktionsfeld  $\vec{R}^*$ , das infolge der Polarisierbarkeit der innersten Kugel seinerseits ein Dipolmoment  $\alpha \vec{R}^*$  induziert. Man erhält für das Reaktionsfeld<sup>2)</sup>:

$$\vec{R}_k^* = f_k (\vec{\mu}_k' + \alpha_k \vec{R}_k^*) = f_k \vec{\mu}_k' / (1 - \alpha_k f_k). \quad (17)$$

Das Reaktionsfeld hat permanenten Charakter, d. h. seine Existenz ist bei konstanter Suszeptibilität nicht abhängig von einem äusseren Feld.  $f_k$  wird als Reaktionsfeldfaktor bezeichnet und ist durch (13) gegeben.

<sup>1)</sup> Die Frage, welcher Wert für die Polarisierbarkeit und das Volumen einer Molekel zu nehmen sei, ist schon oft erörtert worden. *Onsager* (Am. Soc. **58**, 1486 (1936)) setzte den Inhalt der Kugel gleich demjenigen Volumen, das der Molekel zur Verfügung steht, d. i.

$$(4\pi/3) a^3 N_L = v.$$

$v$  ist hier nicht das Molvolumen des gelösten dipolaren Ions, sondern dasjenige, das seiner ungeladenen Form zur Verfügung stehen würde. Zum experimentell bestimmten Wert der ionisierten Form ist noch die Elektrostriktion hinzuzuzählen, um  $v$  zu erhalten. Wird für die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ausserdem die Gültigkeit des *Clausius-Mosotti'schen* Gesetzes angenommen, so nimmt der Ausdruck  $\alpha/a^3$  die folgende Form an:

$$\alpha/a^3 = (n^2 - 1)/(n^2 + 2). \quad (15)$$

Die Verwendung der Formel (15) hat sich nicht in allen Fällen bewährt. *Böttcher* (R. **63**, 325, 503 (1943); **65**, 14 (1946)) zeigte, dass zum mindesten bei der Verwendung der Polarisierbarkeit statt des scheinbaren Volumens, das der Molekel zur Verfügung steht, ihr effektives zu nehmen ist. Denselben Wert verwendete auch *Bell* (Trans. Faraday Soc. **27**, 797 (1931)) in seinen Rechnungen über das Reaktionsfeld des Ions, während *Kirkwood* (J. Chem. Phys. **4**, 592 (1936)) einen Radius benützte, der  $2a$  und damit dem minimalsten Abstand zweier gelöster Molekeln entspricht. *Scholte* (Physica **15**, 437, 445 (1949)) rechnete mit einem Modell, das aus einer Kugel mit dem Radius  $a$  und einer Dielektrizitätskonstanten 1 und einer konzentrischen Kugelschale mit dem äusseren Radius  $2a$  und der Dielektrizitätskonstanten  $n^2$  besteht. Diese verschiedenen Ansätze stehen einander nicht so diametral gegenüber, wie dies zunächst scheinen mag. Da das Kugelmodell auf jeden Fall eine starke Vereinfachung der Tatsachen bedeutet, werden wir aus Gründen der Einfachheit in der Folge den *Onsager'schen* Ansatz (15) verwenden.

<sup>2)</sup> *C. J. F. Böttcher*, Theory of Electric Polarization, Amsterdam 1952.

Ein äusseres Feld hat, da es im allgemeinen nicht dieselbe Richtung besitzt wie der Dipol, die Wirkung eines Richtungsfeldes  $\vec{E}_r$ <sup>1)</sup>. Auf Grund der gleichen Überlegungen, die zum Reaktionsfeld führten, erhält man

$$\vec{E}_{rk} = \vec{E}/(1 - f_k \alpha_k). \quad (18)$$

Die Summe aller in der Kugel wirkenden Felder wird als das innere Feld  $\vec{E}_{ik}$  bezeichnet.

*Debye*<sup>2)</sup> machte die oft angezweifelte Vereinfachung, dass er das innere Feld gleich dem Richtungsfeld setzte. Zum mindesten ist aber noch das oben erwähnte Reaktionsfeld zu berücksichtigen, worauf zuerst *Martin*<sup>3)</sup> hinwies. *Onsager*<sup>4)</sup> verwendete für das innere Feld die Summe dieser beiden. Sicher stellt auch dieser Ausdruck noch nicht das richtige innere Feld dar. Infolge des grossen Dipolmomentes der Aminosäuren besitzt aber das innere Feld nicht jene überragende Bedeutung wie im Fall der *Debye*'schen und *Onsager*'schen Theorien. Wir verwenden im folgenden daher den Ansatz von *Onsager*.

Aus den Gleichungen (13) und (14) wird das innere Feld

$$\vec{E}_{ik} = \vec{E} (1 + f_k \mu_k'^2/3 kT (1 - f_k \alpha_k)) \cdot \prod_{i>k}^e 3 \cdot \varepsilon_i / (\varepsilon_{i-1} + 2 \varepsilon_i) (1 - f_k \alpha_k), \quad (19)$$

wobei  $\varepsilon_0 = 1$  und  $k$  die *Boltzmann*'sche Konstante bedeuten. Wie eine Abschätzung ergibt, kann die *Langevin*'sche Funktion auch im Fall der Aminosäuren durch ihre Tangente im Nullpunkt ersetzt werden. Damit erhält man für die Polarisation:

$$\vec{P} = \vec{E} (\varepsilon - 1)/4 \pi = \sum_k N_k (\alpha_k \vec{E}_{ik} + \mu_k'^2 \vec{E}_{rk}/3 kT) = \vec{E} \sum_k N_k (\alpha_k + \mu_k'^2/3 kT (1 - \alpha_k f_k)), \quad (20)$$

wo  $N_k$  die Anzahl der Molekeln pro  $\text{cm}^3$  der  $k$ -ten Komponente bedeuten.

#### 4. Diskussion und numerische Beispiele.

Gleichung (20) lässt erkennen, dass die theoretisch interessierende Grösse nicht das Inkrement, sondern die Polarisation, bzw. die Suszeptibilität ist. Im Inkrement sind noch Effekte der partiellen Molvolumina enthalten, die den rein elektrischen Zusammenhang komplizieren. Infolge der Solvataion der Zwitterionen ist vorauszusehen, dass das dielektrische Inkrement ausser dem dielektrischen und dem Volumenanteil noch einen Effekt in sich schliesst, der auf erstere zurückzuführen ist. Da die Ladungstrennung gegenüber dem Durchmesser der Wassermolekel gross ist, kann ein Solvataionseffekt von der gleichen Grössenordnung wie bei den unipolaren Ionen erwartet werden. Darauf deutet auch die Elektrostriktion der Aminosäuren hin. Unglücklicherweise ist die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Ionenlösungen wegen ihrer grossen Eigenleitfähigkeit eine äusserst schwierige.

<sup>1)</sup> Es ist zu beachten, dass die Indices  $i$  und  $r$  in den Gleichungen (18)ff. keine Laufzahlen, sondern nähere Bezeichnungen sind. Da eine Verwechslung ausgeschlossen erscheint, wurde verzichtet, diese Indices auszuzeichnen.

<sup>2)</sup> *P. Debye*, Polare Molekeln, Berlin 1930.

<sup>3)</sup> *A. Martin*, Phil. Mag. **8**, 550 (1929).

<sup>4)</sup> *L. Onsager*, Am. Soc. **58**, 1486 (1936).

rige Aufgabe. Nach der *Debye-Falkenhagen*'schen Theorie<sup>1)</sup> ist ein positives Inkrement zu erwarten. Eine Solvation sollte, wie z. B. *Sack*<sup>2)</sup> zeigte, infolge der zum mindesten partiellen Fixierung der Wassermolekeln zu einem negativen Inkrement führen. Die im Gebiet der Kurzwellen gemachten Messungen sind nicht zwingend als Stütze der einen oder andern Annahme zu verwenden. Es lag nahe, durch Messung bei noch höheren Frequenzen den Verlustwinkel von Ionenlösungen zugunsten der kapazitiven Komponente zu verkleinern. Damit gelangt man aber zwangsläufig in das Relaxationsgebiet, so dass ein Rückschluss aus solchen Messungen auf das quasistatische Gebiet fragwürdig ist.

Aus den Messungen von *Hasted et al.*<sup>3)</sup> ist zu schliessen, dass im Inkrement noch ein Sättigungseffekt<sup>4)</sup> in der Grösse von ca.  $-10$  l/Mol enthalten ist.

Obwohl man aus diesen Gründen nicht erwarten kann, dass die abgeleitete Theorie quantitativ die experimentellen Resultate wiedergibt, so ist doch der durch sie vermittelte quantitative Zusammenhang der Parameter des Modells mit der Polarisation von Interesse.

Für das Modell wählten wir die ungefähren Dimensionen des Glycins und die in Fig. 1 skizzierten Werte der übrigen Parameter. Glycin besitzt ein Dipolmoment von 15 D und ein Molvolumen von  $56$  cm<sup>3</sup>/Mol (unionisierte Form). Die spezifische Polarisierbarkeit  $\alpha/a^3$  wurde aus der Molrefraktion geschätzt. Berechnet man die Molrefraktion für die ungeladene Molekel aus den bekannten Atomrefraktionen, so erhält man für Glycin einen Wert von  $16$  cm<sup>3</sup>, also  $\alpha/a^3 = 0,3$ . Fortan verwenden wir den Wert  $1/3$ . Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Wahl eines Wertes für die Dielektrizitätskonstante des solvatisierten Wassers. *Ritson & Hasted*<sup>3)</sup> nahmen für den Elektronen- und Atompolarisationsanteil einen Wert von  $5,5$  an. Ähnliche Werte lieferte die Messung des Brechungsindex im Infrarot durch *Rubens*<sup>5)</sup> und *Cartwright*<sup>6)</sup>. Da das Hydratwasser nicht vollkommen starr gebunden ist, sondern noch eine gewisse Beweglichkeit besitzt, verwenden wir für die Dielektrizitätskonstante der Hydratschicht den Wert  $10$ .

In Tab. 2 sind die berechneten Resultate zusammengestellt. Die Fälle ohne Hydratschicht entsprechen dem einfachsten Modell einer einzelnen Kugel. Die Beispiele mit einer Hydratschicht basieren auf einem Modell mit einer zweiten konzentrischen Kugel, deren Radius als gross gegenüber dem Molekelradius angenommen wird. Die berechneten Inkremente sind instruktiv. Sie zeigen, dass die innere Polarisierbarkeit und damit die innere Dielektrizitätskonstante einen überlegenden Einfluss besitzen. Der Einfluss der Hydratschicht tritt zu-

<sup>1)</sup> *H. Falkenhagen*, Elektrolyte, Leipzig 1932.

<sup>2)</sup> *H. Sack*, Phys. Z. **27**, 208 (1926).

<sup>3)</sup> *J. Chem. Phys.* **16**, 1, 12 (1948).

<sup>4)</sup> Damit ist der Effekt der starr gebundenen nächsten Nachbarn des zentralen Ions oder Dipols gemeint, siehe z. B. *Sack*, l. c.

<sup>5)</sup> *H. Rubens*, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **17**, 315 (1915).

<sup>6)</sup> *C. H. Cartwright*, J. Chem. Phys. **4**, 413 (1936).

rück. Es ist jedoch schwer zu überblicken, in welcher Richtung eine Grösse geändert werden müsste, um einen quantitativen Anschluss an die Messresultate zu bekommen.

**Tabelle 2.**  
Berechnete Inkremente  $\delta$  für verschiedene Modelle.

| $\epsilon_1$ | $\epsilon_2$ | $\epsilon_3$ | $\bar{\mu}$ | $\delta$   |
|--------------|--------------|--------------|-------------|------------|
| 1            | 78,5         | 78,5         | 15,0 D      | 40,7 l/Mol |
| 1            | 10           |              | 15,0 D      | 50,2 l/Mol |
| 1,61         | 78,5         |              | 10,2 D      | 18,4 l/Mol |
| 1,61         | 10           |              | 10,2 D      | 20,7 l/Mol |

Die spezifische Polarisierbarkeit eines dipolaren Ions ändert sich wahrscheinlich nicht sehr stark innerhalb einer homologen Reihe und in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit Hilfe dieser plausiblen Annahme kann man versuchen, mittels des Modells eine Erklärung für das Verhalten des Inkrements der Zwitterionen in Lösungsmittelgemischen zu finden. Wie schon erwähnt wurde, ist es zweckmässig, die Suszeptibilität  $(\bar{P}/\bar{E})^1$  anstatt des Inkrementes zu betrachten. In Fig. 2 und 3 sind die Verhältnisse  $\bar{P}_{\text{Gemisch}}/\bar{P}_{\text{Wasser}}$  in einem Lösungsmittelgemisch in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Gemischs aufgetragen, wobei die Zahlenwerte aus (I) Verwendung fanden. Es wurde stets der Wert des partiellen Molvolumens in Wasser verwendet. Genauere Messungen des Molvolumens von Harnstoff zeigen, dass sich das Molvolumen etwas mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels ändert<sup>2)</sup>. Eine entsprechende Änderung bei den Aminosäuren ist bisher nicht festzustellen, da die Elektrostriktion von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängt. Verglichen mit den Fig. 1 und 2 von (I) zeigt die Grösse  $\bar{P}_G/\bar{P}_W$  der verschiedenen gelösten Substanzen ein bemerkenswert einheitliches Verhalten. Glycin als der „reinsten“ Elektrolyt, d. h. mit der kleinsten Anzahl unpolarer Gruppen pro Molekel, zeigt den stärksten Abfall mit sinkender Dielektrizitätskonstante. Je länger die Kohlenwasserstoffkette des dipolaren Ions wird, um so flacher wird der Verlauf. In dieser Darstellung zeigt Harnstoff nicht mehr das auffallende Maximum wie bei der Auftragung des Inkrementes. Einem Vorschlag von Oster<sup>3)</sup> folgend, wurde beim Glycin in den gemischten Lösungsmitteln die Ausbildung einer sekundären lockeren Solvathülle angenommen, in der sich im Mittel bedeutend mehr Wasser aufhält als seiner Konzentration im Gemisch

<sup>1)</sup> Der skalare Ausdruck  $\bar{P}/\bar{E}$  ist nicht identisch mit dem Begriff der Molpolarisation. Dieser wurde von Debye eingeführt und ist nur im Rahmen seiner Theorie sinnvoll zu interpretieren.

<sup>2)</sup>  $\epsilon = 78,5$ ,  $v = 44,2$  cm<sup>3</sup>/Mol;  $\epsilon = 50$ ,  $v = 44,7$  cm<sup>3</sup>/Mol;  $\epsilon = 25$ ,  $v = 41,7$  cm<sup>3</sup>/Mol in Äthanol-Wasser-Gemischen.

<sup>3)</sup> G. Oster, Am. Soc. **66**, 948 (1944).

entsprechen würde. Als Extremfall kann sogar ein Mantel aus reinem Wasser auftreten, wie dies für Ionen von verschiedenen Autoren postuliert wird<sup>1)</sup>.

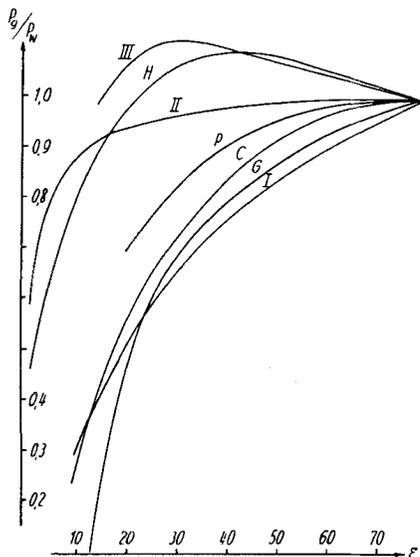


Fig. 2.

Reduzierte Polarisation in Wasser-Dioxan.

H = Harnstoff

G = Glycin

C =  $\epsilon$ -Amino-capronsäure

I, II, III = siehe Text.

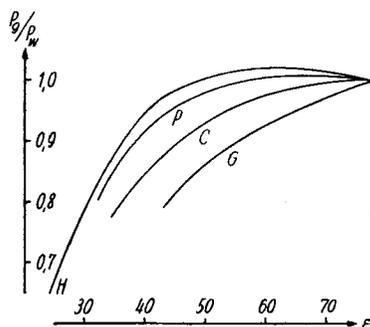


Fig. 3.

Reduzierte Polarisation in Wasser-Äthanol.

P =  $\theta$ -Amino-pelargonsäure

I, II, III = siehe Text.

In Fig. 2 sind die für drei idealisierte Modelle I, II und III berechneten Verhältnisse  $\vec{P}_G/\vec{P}_W$  dargestellt, die Modelle selber sind in Fig. 4 skizziert. Der Einfachheit halber wurde bei allen drei Modellen von einer primären Solvatschicht abgesehen und die innere Dielektrizitätskonstante gleich 1 gesetzt<sup>2)</sup>. Fall I bezieht sich auf ein Modell, das in seinen Daten dem früher gewählten Modell des Glycins entspricht und eine Hydratschicht aus reinem Wasser mit  $\epsilon_2 = 78,5$  besitzt. Bei Fall II wurde angenommen, dass in der näheren Umgebung des Ions im Mittel dieselbe Verteilung der Lösungsmittelmolekeln vorherrscht wie im reinen Gemisch, d. h. dass sich keine sekundäre Solvatschicht ausbildet. Fall III entspricht einer Anreicherung der organischen Komponente in der Solvathülle. Dabei muss für  $\epsilon_2$  ein Auswahlgesetz angenommen werden, so dass, ausgehend von der Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers,  $\epsilon_2$  rascher abfällt als die Dielektrizitätskonstante des Gemischs. Es wurden Werte für  $\epsilon_2$  ge-

<sup>1)</sup> Vgl. G. Scatchard, J. Chem. Phys. **9**, 34 (1941); A. Eucken, Z. El. Ch. **51**, 6 (1948).

<sup>2)</sup> Die nähere Berechnung ergibt, siehe auch Formel (8), dass bei diesem Fall die innere Dielektrizitätskonstante und die Anwesenheit einer primären Solvatschicht keinen grossen Einfluss auf das Verhältnis  $\vec{P}_G/\vec{P}_W$  ausübt.

nommen, die der Gleichung (21) genügen, wobei  $\epsilon_w$  die Dielektrizitätskonstante des Wassers und  $\epsilon_3$  diejenige des Gemischs bedeuten.

$$\epsilon_2 = 2 \cdot \epsilon_3^2 / (\epsilon_w + \epsilon_3). \quad (21)$$

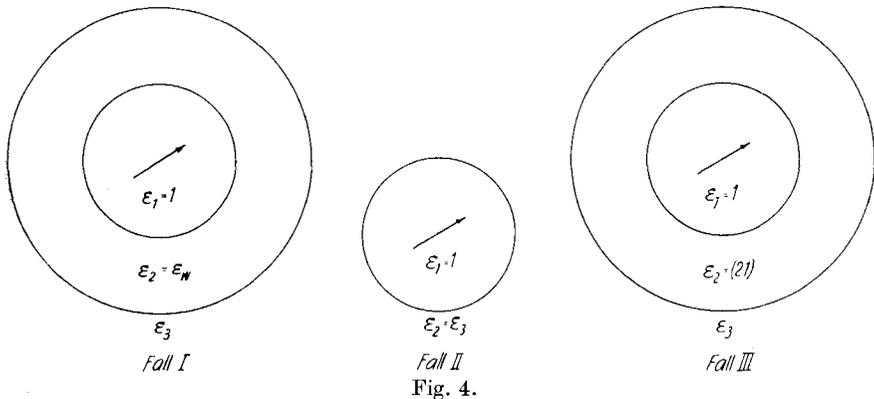


Fig. 4.

(21) ist eine supponierte Beziehung, welche die Eigenschaft hat, glatt an den Fall des reinen Wassers anzuschliessen. Für kleine Dielektrizitätskonstanten kann sie nicht mehr genügen. Die beiden Grenzfälle I und III umschliessen die gemessene Kurvenschar. Dies ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass die berechneten Werte für Harnstoff die Verhältniszahlen zweier kleiner Differenzen grosser Zahlen sind. Der Gang der Polarisationsverhältnisse kann also durch Annahme einer auswählenden Solvatation erklärt werden. Für die Aminosäuren mit grossen Ladungen ist im Mittel ein Überschuss an Wasser um die Molekel vorhanden. Innerhalb der  $\omega$ -Aminosäurereihe ist dieser Effekt bei den längsten Ketten am kleinsten, da die langen unpolaren Ketten keine besondere Affinität zu Wasser zeigen. Harnstoff dagegen zeigt eine Tendenz, eher das organische Lösungsmittel zu solvatisieren.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY.

The dielectric properties of solutions of  $\omega$ -aminoacids in mixed solvents are compared with the properties calculated for a simple model. As a model representing the dissolved dipolar ion a system of concentric spheric shells was assumed. The inner sphere with a central microscopic dipole and the concentric shells are models for the dipolar ion and the solvate layers respectively. The influence of the dielectric constants of the dipolar ion, and of the solvate layers on the electric susceptibility of solutions of dipolar ions, sensitively depends on the value of the inner dielectric constant of the dipolar ion and – although much less – of the solvate layers. Assuming a selective solvation, the measured values can be interpreted qualitatively.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.