

15. Dielektrische Messungen an Cyclanonen.
I. Dielektrische Eigenschaften der Cyclanone
mit 5, 6, 7 und 10 Ringgliedern im festen und flüssigen Zustand
bei tiefen Frequenzen

von T. Gäumann, U. Gugerli¹⁾, C. Béguin und Hs. H. Günthard.

(12. XII. 55.)

1. Einleitung.

Die meisten bis heute bekannt gewordenen Untersuchungen dielektrischer Eigenschaften von Cyclanonen bezogen sich auf die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments²⁾ und der Molpolarisation einzelner Vertreter dieser Verbindungsklasse. An den reinen Phasen wurden u. W. dielektrische Messungen erst beim Cyclopentanon und Cyclohexanon ausgeführt³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestanden im wesentlichen im Befund, dass der Festkörper des Cyclohexanons eine Phase mit grösserer Dielektrizitätskonstante (DK) als die Flüssigkeit zeigte und dass ferner diese Phase bzgl. des dielektrischen Verhaltens im Temperaturbereich -100° bis -40° C Hysterese aufwies. Beim Cyclopentanon fanden *White & Bishop*³⁾ den zu erwartenden Abfall der DK beim Übergang Flüssig-Fest.

In dieser Mitteilung berichten wir über Messungen dielektrischer Eigenschaften an reinen flüssigen und festen Phasen von Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon und -dekanon mit Frequenzen unterhalb 300 kHz. Die von *White & Bishop* u. a.³⁻⁷⁾ gemachte Beobachtung einer festen Cyclohexanonphase mit freier Dipolorientierung (hohe DK und hohe krit. Frequenz) konnte bestätigt werden; eine ähnliche Erscheinung trat auch beim Cycloheptanon auf. Dagegen wurden keine derartigen festen Phasen bei Cyclopentanon und Cyclodekanon aufgefunden.

¹⁾ Ein grosser Teil der hier beschriebenen Arbeiten bildet Gegenstand der Dissertation von U. Gugerli, ETH., Zürich 1955 (noch unveröffentlicht).

²⁾ Betr. die Dipolmomente einer Anzahl ringhomologer Cyclanone mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen siehe Hs. H. Günthard & T. Gäumann, *Helv.* **34**, 39 (1951). Siehe auch die Übersicht über die elektrischen Momente von Ketonen bei C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure* (New York 1955), S. 289.

³⁾ A. H. White & W. S. Bishop, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 8 (1940).

⁴⁾ O. Hassel & A. M. Sommerfeldt, *Z. physikal. Chem.* **40B**, 391 (1938).

⁵⁾ L. Deffet, *Bull. Soc. chim. belges* **49**, 223 (1940).

⁶⁾ R. W. Crowe & C. P. Smyth, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5406 (1951).

⁷⁾ L. Reinisch, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **240**, 1077 (1955).

2. Experimenteller Teil.

2.1. Substanzen. 2.11. Für Cyclopentanon, -hexanon und -heptanon wurden Handelspräparate purum verwendet, die nach einer Vordestillation in Mengen von 150–300 g der fraktionierten Destillation in einer *Podbielniak*-Kolonne bei Drucken zwischen 220 und 17 Torr unterworfen wurden⁸⁾: Kolonnenlänge 150 cm, \varnothing 13 mm; Durchsatz ca. 250 cm³/h; theor. Bodenzahl ca. 80; Rücklaufverhältnis 1:30 bis 1:100.

Zur azeotropen Entfernung von Wasser und niedrigen Alkoholen wurden 5% Benzol zugesetzt.

2.12. Als Cyclodekanon fand ein synthetisch hergestelltes Präparat Verwendung⁹⁾. Das Produkt wurde zuerst über das Semicarbazon, dann durch Filtration über die 10–15fache Menge Alox II neutral und Eluierung mit n-Pentan und schliesslich durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

2.13. Zusammenstellung physikalischer Konstanten der untersuchten Cyclanone C_nH_{2n-2}O:

n	5	6	7	10
n _D ²⁰	1,4370	1,4504	1,4676	—
Dichte	—	0,9464 (20°)	—	0,9531 (30°)
Smp.	– 54°	– 32°	– 21°	25°

2.14. Eichsubstanz für die Messung der Zellkapazität: n-Heptan, purum; wurde durch Destillation in einer *Podbielniak*-Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis von ca. 1:50 fraktioniert; die Mittelfractionen wurden direkt für die Messung der Leerkapazität der Messzelle zwischen – 85° und + 25° verwendet.

2.2. Apparaturen und Messgeräte. 2.21. Der Thermostat. Die Ausmessung der dielektrischen Eigenschaften von polaren Substanzen über Temperaturbereiche, innerhalb welcher Phasenumwandlungen auftreten, erfordert einen Thermostaten, welcher gestattet, die Temperatur innerhalb so kleiner Intervalle konstant zu halten, dass sich Kapazität und Verlustfaktor der Messzelle nur innerhalb ihrer Messgenauigkeit ändern. Da die Dielektrizitätskonstante bei Schmelzpunkten und Übergangspunkten Änderungen um Faktoren zehn und mehr erleiden kann, dürfen die Temperaturschwankungen bei der Messung in unmittelbarer Nähe solcher Fixpunkte nur sehr klein sein. Eine Übersicht für Tieftemperaturthermostaten wird von *Aston*¹⁰⁾ gegeben. Meistens handelt es sich dabei um Flüssigkeitsthermostaten. Infolge des Gefahrenmoments, das bei Flüssigkeitsthermostaten, die mit flüssiger Luft gekühlt werden, auftritt, entschlossen wir uns zur Konstruktion eines Metallthermostaten. Es wurde ein Thermostat gebaut, der die Konstanthaltung von Temperaturen zwischen – 190° und + 200° innerhalb eines Intervalls von weniger als 0,02° gestattet. Seine Konstruktion geht aus der Fig. 1 hervor: Zur Stabilisation der Temperatur dient ein zylindrischer Aluminiumblock von 180 mm Höhe, 140 mm Durchmesser und einer Wärmekapazität von 1,2 kcal/Grad bei Zimmertemperatur. Er besitzt eine konzentrische Bohrung B von 60 mm Durchmesser, in welche verschiedene Einsätze eingeschraubt werden können.

Um eine weitgehende Ausnützung des Kühlmittels zu ermöglichen, wurde dieser Block in folgender Weise hergestellt: Es wurde zunächst ein innerer Hohlzylinder I von 110 mm äusserem Durchmesser gegossen. In seinen äusseren Mantel M wurde dann eine 5 mm tiefe, schraubenförmige Nut S von quadratischem Querschnitt eingefräst, die im unteren Teil des Blockes in eine kreisförmige Nut K von 15 mm Tiefe und 10 mm Breite,

⁸⁾ Die Destillationen wurden von Hrn. *R. Dohner* ausgeführt.

⁹⁾ Ausführung der Synthese durch Hrn. *A. Mörikofer*, Diplomarbeit ETH., WS 1954/55, unter Leitung von Hrn. Prof. *V. Prelog*, Frl. Dr. *M. Speck* und Hrn. Dr. *E. Kovats*. Wir danken Prof. *Prelog* an dieser Stelle auch für die Erlaubnis zur Benützung der Apparatur für Acyloinkondensationen.

¹⁰⁾ *J. G. Aston & H. L. Fink*, Chem. Rev. **39**, 357 (1946).

und oben in eine Bohrung C mündet. Auf den so bearbeiteten inneren Hohlzylinder wurde dann der äussere Hohlzylinder A aufgeschumpft. Eine Bohrung E führt von oben in die Kreisnut K. Der flüssige Stickstoff, der als Kühlmittel diente, wird portionenweise durch E in die Kreisnut K eingeführt, wo er verdampft und dabei dem Block Wärme entzieht. Das kalte Gas entweicht durch die Spirale S. Dabei nimmt es so viel Wärme aus dem Block auf, dass seine Temperatur beim Austreten durch die Bohrung C nur wenige Grade unter derjenigen des Blockes liegt. Die lange Spirale S gestattet bei nicht zu tiefen Temperaturen die Verwendung von gasförmiger Luft als Kühlmittel.

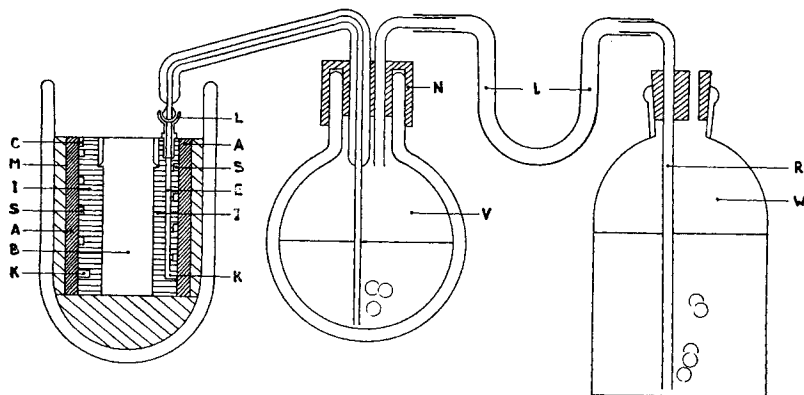


Fig. 1.
Schema des Kryostaten.

Der als Kühlmittel verwendete flüssige Stickstoff wird aus dem mit einer Gummikappe N abgedichteten Vorratsgefäss V durch einen Heber aus Pyrexglas, der mit einem Vakuummantel isoliert ist, in die Bohrung E gedrückt. Der Anschluss dieses Hebers geschieht mittels eines Kugelschliffs. Das Gegenstück L ist in die Bohrung E eingeschraubt und ist aus Kovar hergestellt, damit die Kugelschliff-Verbindung über einen weiten Temperaturbereich dicht bleibt. Der Transport des flüssigen Stickstoffs wurde auf folgende Weise bewerkstelligt: der durch die Verdampfung von kleinen Mengen flüssigen Stickstoffs entstandene Überdruck im Vorratsgefäss presst flüssigen Stickstoff durch den Heber in den Block hinüber, wo eine kleine Menge davon stossartig verdampft. Der Strömungswiderstand der Spirale S ist so gross, dass dabei ein erheblicher Überdruck im Heber entsteht, so dass das restliche Kühlmittel wieder ins Vorratsgefäss zurückgedrängt wird, wo aus dem gleichen Grund ebenfalls für kurze Zeit ein erhöhter Überdruck entsteht. Dieser kann sich durch die Leitung 1 teilweise ausgleichen. Sie führt in ein Rohr R, das in eine grosse Flüssigkeitsflasche W mit Wasser eintaucht. Sobald der verdampfte Stickstoff durch die Spirale entwichen ist, presst der Überdruck im Dewargefäss V neuerdings flüssigen Stickstoff durch den Heber in den Aluminiumblock. Auf diese Weise entsteht eine Schaukelbewegung des Stickstoffs im Heber. Ihre Frequenz und, parallel dazu, die Menge des Kühlmittels, die pro Zyklus in den Block transportiert wird, lässt sich mit der Eintauchtiefe des Rohrs R variieren.

Zur Konstanthaltung der Temperatur wird die Zugabe des Kühlmittels so geregelt, dass eine gewisse Kühltendenz aufrecht erhalten bleibt. Sinkt die Temperatur des Thermostaten, dann wird mit Hilfe eines photoelektrischen Reglers automatisch Wärme nachgeliefert, so, dass die Temperatur des Thermostaten nur innerhalb eines Intervalls von ca. $0,01^{\circ}$ schwankt. Die Heizwicklung ist auf dem Mantel des Aluminiumzylinders angebracht. Der verwendete photoelektrische Regler wurde bereits beschrieben¹¹⁾. Die

¹¹⁾ R. Suess, Diss. ETH., Zürich 1952.

beim Betrieb des Thermostaten kurzzeitig abgegebene Leistung bewegte sich zwischen 10 und 20 W, je nach der stabilisierten Temperatur, kann aber auf über 100 W gesteigert werden. Wenn der Thermostat zwischen 25° und 45° betrieben wurde, genügte Luft von Zimmertemperatur für die Kühlung. Bei noch höheren Temperaturen reichte die Wärmeableitung der verschiedenen Zuführungen für eine ausreichende Kühlung. Die Messung der Temperatur erfolgte auf thermoelektrischem Wege. Die Thermolemente wurden gegen ein geeichtes Platinwiderstandsthermometer¹²⁾ geeicht.

2.22. Die Messzellen. Die verwendeten Messzellen bestanden aus zwei konzentrischen Zylindern aus rostfreiem Stahl. Für die Verwendung bei tiefen Temperaturen konnten sie in den zylindrischen Hohlraum B des Thermostaten eingeschraubt werden. Die Wärmekapazität dieses Stahleinsatzes war 1,7 kcal/Grad. Andernfalls wurden sie mit einem Wassermantel umgeben und mit einem *Höppler*-Thermostaten auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Zuleitung erfolgte in allen Fällen mittels konzentrischer Leitungen von ca. 50 Ohm Wellenwiderstand. Im Fall der Tieftemperaturzelle waren die Zuleitungen aus Neusilber. Der Innenleiter wurde möglichst dünn gehalten, um eine Wärmeabfuhr zu vermeiden. Er wurde bei tieferen Temperaturen zusätzlich durch kalte Luft gekühlt, wobei die Kerntemperatur mit einem zusätzlichen Thermolement kontrolliert wurde. Ohne zusätzliche Kühlung wurden Temperaturunterschiede zwischen Innenkern und Thermostaten bis zu 5° festgestellt! Bei der Messzelle, die für das RX-Meter Verwendung fand, wurde auf eine minimal kurze Verbindung mit dem Messkondensator Wert gelegt. Die Verbindung besass eine totale Länge von ca. 15 mm.

2.23. Messbrücke. Für das Frequenzgebiet von 30 Hz bis 300 kHz wurde eine *Schering*-Messbrücke *General Radio*, Typ 716-C, verwendet. Als Signalgenerator wurde entweder ein *Philips*-Gerät oder ein Standard Generator 1001 A (*General Radio*), als Detektor kombiniert mit einem abstimmbaren Verstärker Typ UBM *Rohde & Schwarz*, benützt. Durch sorgfältige Berücksichtigung aller Korrekturen konnte der Messbereich bis 1 MHz ausgedehnt werden.

2.24. Pyknometer. Die Dichten wurden in U-förmigen Pyknometern von 6 bzw. 20 cm³ Volumen bestimmt. In den Hohlraum B des Thermostaten konnte ein becherförmiger Einsatz aus rostfreiem Stahl eingeschraubt werden. Dieser wurde mit einer geeigneten Badflüssigkeit gefüllt, diese mit einem Rührer durchmischt und die Pyknometer bis zur Temperaturgleichheit hineingehängt.

2.3. Bemerkungen zur Messmethodik. 2.31. Die Messungen der DK bestanden wie üblich in der Messung der Kapazität des leeren und gefüllten Messkondensators.

2.32. Massnahmen zur Vermeidung der Bildung instabiler Phasen: Die ausgesprochene Neigung von Cyclohexanon und -heptanon zur Bildung unterkühlter Phasen unterhalb der Schmelztemperatur gaben Veranlassung zu besonderen Massnahmen vor den Messungen an den festen Phasen. Bei beiden Substanzen wurden die gefüllten Zellen langsam abgekühlt, bis ein Sprung in der DK die Bildung der Phase (s, II) anzeigte (ca. – 70°). Hierauf wurde der Thermostat wieder auf eine knapp unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur gebracht und der Zellinhalt einige Std. getempert. Danach wurde die Temperatur wieder unter den Phasenumwandlungspunkt (s, I), (s, II) gesenkt (unter Beobachtung der DK) und erneut einige Std. getempert. Auf diese Weise gefüllte Zellen zeigten keine Hysterese im dielektrischen Verhalten und lieferten reproduzierbare Kapazitätswerte.

2.4. Eichung und Bestimmung der Leerkapazität. Um die Leerkapazität des Messkondensators und deren Temperaturabhängigkeit zu ermitteln, wurde für 7 äquidistante Temperaturen zwischen – 85° und + 25° und bei 8 logarithmisch äquidistanten Frequenzen zwischen 100 Hz und 300 kHz Zuleitungsinduktivität und Zuleitungs- und Zellkapazität gemessen. Die Resultate wurden einer Zweifaktoren-Varianzanalyse unterworfen, um Einsicht in Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Messanordnung zu erhalten.

¹²⁾ *J. Strong*, *Experimental Physics*, Prentice Hall, New York.

3. Auswertungsverfahren und Korrekturen.

3.1. Die durch die Induktivität des Messkondensators verursachten Fehler wurden gemäss der Anleitung zur *Schering-Brücke*¹³⁾ korrigiert. Eine eigene Bestimmung dieser Induktivität ergab $81,4 \pm 2,8$ n Hy, während die Firma ca. 60 n Hy angibt.

3.2. Korrekturen für die Messzellen und Zuleitung. Auf die Korrekturen, welche die Verwendung einer Zuleitung von der Messbrücke zur Messzelle bedingen, gehen wir in einer späteren Mitteilung¹⁴⁾ ein. Für die in dieser Arbeit referierten Messungen sind diese Korrekturen vernachlässigbar klein.

3.3. Bezeichnungen. Die DK wird als komplexe skalare Grösse bezeichnet:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (3.3-1)$$

Sowohl Realteil als auch Imaginärteil von ε^* sind Funktionen der Frequenz; zu deren Darstellung wird die komplexe Zahlenebene von ε benützt. Das Bild der reell-positiven Frequenzachse in der ε -Ebene werden wir allgemein ein *Cole-Diagramm* nennen¹⁵⁾. Ferner bedeuten:

- ε_0 : statische DK
- ε_∞ : DK im infraroten Frequenzgebiet
- κ : spezifische Leitfähigkeit (bei Frequenz 0)

Mit τ_M bezeichnen wir die makroskopische Relaxationszeit bei *Debye'schem* Verhalten, mit τ_0 den Parameter des Relaxationszeitspektrums bei *Cole'schem* Verhalten. Ferner bezeichnet α den von *Cole*¹⁵⁾ eingeführten Parameter (*Cole-Parameter*).

3.4. Zahlenwerte und Konstanten. Die Werte der DK in Abhängigkeit von der Temperatur des als Standardsubstanz gewählten n-Heptans entnahmen wir einer Tab. von *Stoops & Smyth*¹⁶⁾.

4. Zusammenstellung der Resultate.

4.11. Die Temperaturabhängigkeit des Realteiles der DK, gemessen bei 300 kHz, von Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon und -dekanon ist in Fig. 2 wiedergegeben. Danach zeigt Cyclopentanon im untersuchten Temperaturintervall $25^0 \dots -100^0$ zwei dielektrisch unterscheidbare Phasen, je eine flüssige und eine feste. Analog verhält sich Cyclodekanon, dessen Festkörper jedoch nur oberhalb 0^0 untersucht wurde. Cyclohexanon und Cycloheptanon zeigen neben der flüssigen Phase zwei feste Phasen (s, I) und (s, II), die sich in ihren dielektrischen Eigenschaften ganz wesentlich unterscheiden.

¹³⁾ Gebrauchsanleitung zur Kapazitätsmessbrücke Type 716-C, *General Radio Comp.*

¹⁴⁾ T. Gümman, U. Gugerli & Hs. H. Günthard, *Helv.* **39**, 145 (1956).

¹⁵⁾ Auf das *Cole-Diagramm* eines *Debye-Relaxationsprozesses* und auf die *Cole-Diagramme* allgemeinerer Relaxationsvorgänge werden wir ebenfalls in der folgenden Mitteilung zurückkommen.

¹⁶⁾ C. P. Smyth & W. N. Stoops, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 1883 (1928); siehe auch A. A. Maryott & E. R. Smith, *Table of dielectric constants of pure liquids*, *Nat. Bur. Standards Circ.* 514 (1951).

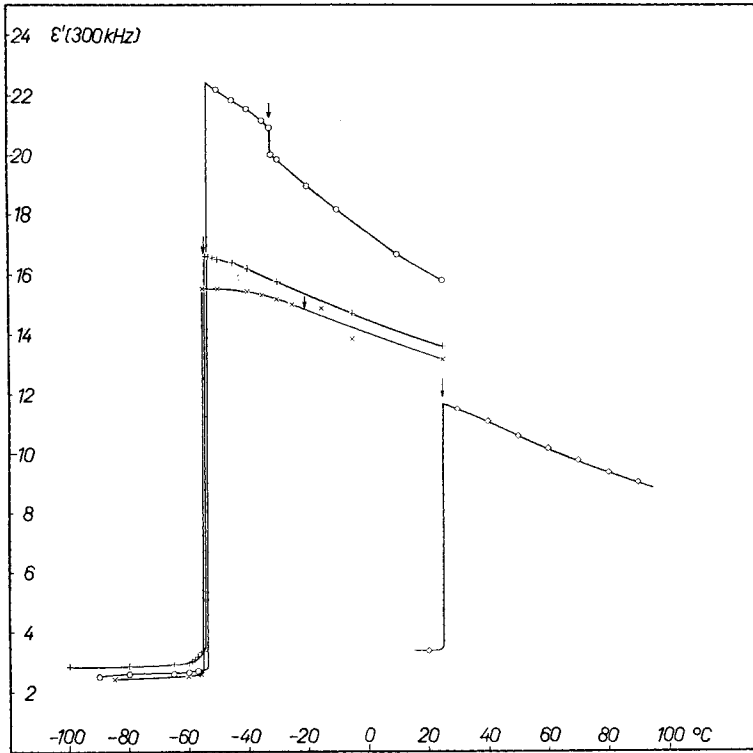


Fig. 2.

Dielektrisches Verhalten von Cyclanonen.

- + Cyclopentanon o Cyclohexanon x Cycloheptanon ◇ Cyclodekanon
 ↓ Schmelzpunkt.

Tabelle 2.

Statische DK von Cyclopentanon.

Phase	Temperatur ° C	ϵ_0 diese Arbeit	W. & B. ³⁾
(l)	25	13,58	16,3
	- 5	14,68	
	-30	15,75	
	40	16,18	
	50	16,50	
	53	16,58	
(s)	54	16,59	2,84
	55	3,38	
	56	3,33	
	60	3,00	
	70	2,88	
	80	2,86	
	-100	2,84	

4.12. In den Tab. 2, 3, 4 und 5 sind die gemessenen Werte von ϵ' (300 kHz) der 5-, 6-, 7- und 10-Ringketone bzw. die spezifische Leitfähigkeit der 6- und 7-Ringketone zusammengestellt. Die Fehler in ϵ' dürften bei den flüssigen Phasen 2% nicht überschreiten; für die Festkörper schätzen wir diesen Fehler max. bis zu ca. 5%, eingeschlossen die beim Füllen des Messkondensators mit festen Phasen schwer kontrollierbaren Fehler. Schwer angebar ist ebenfalls der Fehler in der spezifischen Leitfähigkeit. Bei diesen ist die Tatsache im Auge zu behalten, dass Spuren von Wasser und anderen Verunreinigungen die beobachteten Leitfähigkeiten stark beeinflussen können.

Tabelle 3.

Realteil der DK und spez. Leitfähigkeit von Cyclohexanon.

Phase	Temperatur ° C	diese Arbeit	ϵ' (300 kHz)		Spez. Leitf. κ mho. cm ⁻¹
			W. & B. ¹⁷⁾	R. & S. ¹⁷⁾	
(l)	25	15,78	15	18,2	3,38 · 10 ⁻⁶
	10	16,65	16		
	-10	18,16	17,5		
	-20	18,93	18,2		
	30	19,84	19,0		
	32	20,0			
(s, I)	32	20,9			2,45 · 10 ⁻⁷
	35	21,2			2,25
	40	21,5			1,95
	45	21,8	20,8		1,76
	50	22,2			1,44
(s, II)	57	2,71			1,36 · 10 ⁻⁸
	60	2,67			
	80	2,60	ca. 3		

Tabelle 4.

Realteil der DK und spez. Leitfähigkeit von Cycloheptanon.

Phase	Temperatur ° C	ϵ' (300 kHz)	Spez. Leitf. κ mho. cm ⁻¹
(l)	25	13,16	
	-5	13,83	
	-15	14,83	
(s, I)	-25	15,0	1,42 · 10 ⁻⁹
	30	15,2	1,05
	40	15,4	0,78
	50	15,5	0,54
	55	15,5	0,47
(s, II)	-56	2,60	
	60	2,55	
	65	2,52	
	85	2,43	

¹⁷⁾ Richards & Shipley, J. Amer. chem. Soc. **41**, 2002 (1919).

Tabelle 5¹⁸⁾.
 Realteil der DK von Cycloodekanon.

Phase	Temperatur °C	ϵ' (300 kHz)	Phase	Temperatur °C	ϵ' (300 kHz)
(s)	20	3,06	(l)	110	8,05
(l)	30	11,4		120	7,81
	60	9,91		130	7,54
	90	8,77		140	7,29
	100	8,44		150	7,07

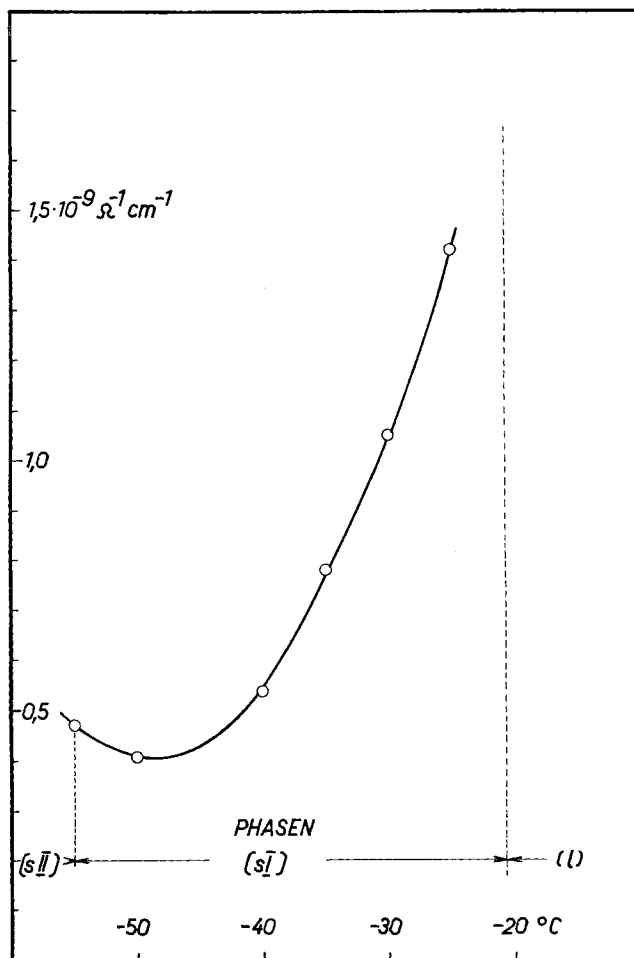


Fig. 3.

Spez. Leitfähigkeit von Cycloheptanon.

¹⁸⁾ Diese Zahlen entstammen der Diplomarbeit von Hrn. A. Mörkofer, ETH., Zürich, WS 1954/5.

4.131. In Fig. 3 ist als typisches Beispiel die spezifische Leitfähigkeit von Cycloheptanon in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben.

4.132. Tab. 6 enthält eine Zusammenstellung des Real- und Imaginärteiles der DK der festen Phase (s, II) bei zwei Temperaturen.

Tabelle 6.

Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der DK der Phase (s, II) von festem Cycloheptanon.

Temperatur °C	Frequenz kHz	ϵ'	ϵ''
- 56	300	2,603	0,019
	100	2,610	0,044
	30	2,644	0,126
	10	2,714	0,300
	3	2,994	0,712
	1	3,558	1,449
	0,3	5,185	2,681
- 60	300	2,545	0,009
	100	2,556	0,080
	30	2,581	0,082
	10	2,621	0,185
	1	3,130	1,074
	0,3	4,375	2,249

4.133. Durch Auftragung der in Tab. 6 angegebenen Werte für die DK von Cycloheptanon bei -56° in der Ebene der komplexen DK ergibt sich der *Cole-Bogen* Fig. 4.

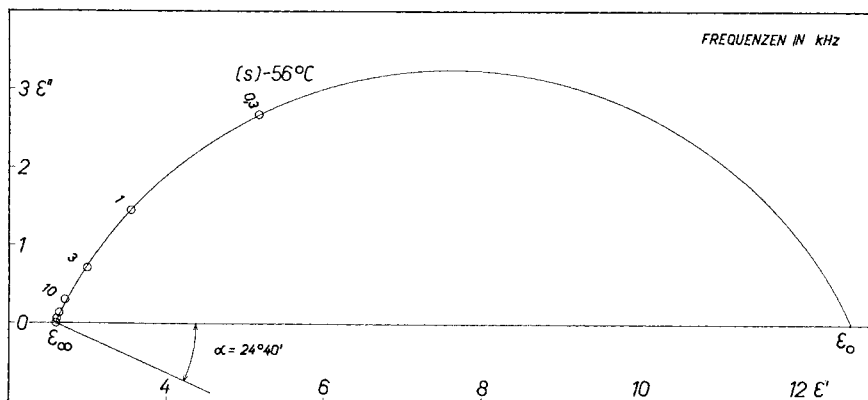


Fig. 4.
Cycloheptanon (s)- 56° C.

4.14. In Tab. 7 geben wir die an festem Cyclodekanon (bei $+20^\circ$) gemessenen Werte von ϵ' und ϵ'' als Funktion der Frequenz wieder.

Tabelle 7.

DK von festem Cyclodekanon (bei 20°) in Funktion der Frequenz.

Frequenz kHz	ϵ'	ϵ''	Frequenz kHz	ϵ'	ϵ''
300	3,06	0,0553	25	3,21	0,4407
200	3,07	0,0751	20	3,26	0,5188
100	3,07	0,1343	15	3,33	0,6279
80	3,06	0,1601	10	3,47	0,8136
60	3,05	0,2067	8	3,56	0,9247
40	3,15	0,3076	5	3,79	1,1893
30	3,18	0,3779			

4.2. Dichten von Cyclohexanon und Cyclodekanon. Die Dichten beider Ketone im flüssigen Zustand lassen sich mit nicht mehr als 2% Fehler durch eine lineare Form

$$d_t = d_0 + k t \quad (d \text{ in g/cm}^3, t \text{ in } ^\circ\text{C})$$

wiedergeben. Die Konstanten für Cyclohexanon¹⁹⁾ sind:

$$d_0 = 0,9625 \text{ g/cm}^3; k = -0,852 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Grad}^{-1},$$

bzw. für Cyclodekanon:

$$d_0 = 0,9765 \text{ g/cm}^3; k = -0,780 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Grad}^{-1}.$$

5. Diskussion.

5.1. Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von Cyclopentanon ergab dieselben Eigenschaften, wie sie *White & Bishop*³⁾ fanden. Der Übergang vom flüssigen zum festen Aggregatzustand ist mit einer starken Abnahme der DK verknüpft, und die DK der festen Phase zeigt die erwartete Grösse. Die statische DK zeigt bei Festkörper knapp unterhalb des Smp. premelting an²⁰⁾²¹⁾.

5.2. Cyclohexanon weist zwei feste Phasen (s, I) und (s, II) auf. Die Phase (s, I) ist zwischen -32° (Smp.) und $-53,5^\circ$ existenzfähig, sie besitzt eine DK von vergleichbarer Grösse wie die flüssige Phase und niedrige Relaxationszeit ($\tau_0 \approx 10^{-8}$ s). Diese Beobachtungen stimmen mit denen von *White & Bishop*³⁾ und *Reinisch*⁷⁾ nicht ganz überein.

Die ersteren Autoren fanden Hystereseerscheinungen an der (s, I)-Phase. Vermutlich lag bei ihren Versuchen eine unterkühlte Phase vor, wie wir solche ebenfalls gelegentlich beobachteten. Auf das Vorhandensein einer Unterkühlung deutet auch der von *White & Bishop* angegebene tiefe Smp. (-40°) hin.

¹⁹⁾ Siehe auch *W. Herz & W. Bloch*, Z. physikal. Chem. **110**, 23 (1924).

²⁰⁾ *C. P. Smyth*, Trans. Farad. Soc. **42A**, 175 (1946).

²¹⁾ Der Festkörper des Cyclopentanons wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

Andererseits beschrieb *Reinisch* das Auftreten eines (dielektrischen) λ -Punktes beim Phasenumwandlungspunkt (s, I) \rightleftharpoons (s, II). Auf Grund unserer Messungen kann ein solcher Punkt nicht ausgeschlossen werden. Die von *Reinisch* an der (s, I)-Phase beobachtete Dispersion ist u. E. auf unvollständige Korrekturen bei der Messung von ϵ' zurückzuführen. Diese Phase wies nämlich eine merkliche Gleichstrom-Leitfähigkeit (siehe z. B. Fig. 3 für Cycloheptanon) auf. Auf ein ähnliches Verhalten weisen auch die Angaben des letztgenannten Autors bzgl. ϵ'' hin. Danach würde der Imaginärteil ϵ'' der DK beim Phasenumwandlungspunkt sehr hohe — weit über $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2$ hinausgehende — Werte annehmen.

Am besten stimmen unsere Messungen mit den Angaben von *Crowe & Smyth*⁶⁾ überein, mit dem Unterschied allerdings, dass diese Autoren das Auftreten einer weiteren, zwischen (s, I) und (s, II) existierenden Phase für möglich halten; eine solche kann nach unseren Messungen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Mit den von *Hassel & Sommerfeldt*²²⁾ beschriebenen Kristallstrukturen des festen Cyclohexanons stehen unsere Messergebnisse in guter Übereinstimmung.

Die bisher beobachteten dielektrischen Eigenschaften der festen Phase (s, II) können wie folgt formuliert werden: Die Leitfähigkeit ist ca. zehnmal kleiner als bei (s, I). Trägt man ϵ' und ϵ'' in der ϵ -Ebene auf, so erhält man bei -57° einen Kurvenbogen, der auf einen Relaxationsmechanismus hindeutet. Eine Bestimmung der DK ϵ_0 und des Relaxationsparameters τ_0 konnte wegen des Einflusses der Ionenleitfähigkeit auf ϵ'' nicht sicher durchgeführt werden. Für α ergab eine Abschätzung ca. 0,3.

5.3. Für Cycloheptanon sind z. Zt. u. W. keine anderen Messungen bekannt. Das dielektrische Verhalten dieser Substanz gleicht qualitativ dem des Cyclohexanons. Im Temperaturbereich -21° bis -55° existiert wiederum eine Phase (s, I) mit niedriger Relaxationszeit und nahezu gleichem ϵ' wie die Flüssigkeit. Der Unterschied in der DK zwischen flüssiger und fester Phase (s, I) ist hier so gering, dass die beiden Phasen im Frequenzbereich unterhalb 300 kHz kaum anhand der ϵ' -Werte unterschieden werden können. Unterhalb -55° existierte eine Phase (s, II), deren DK den in Fig. 4 skizzierten *Cole*-Bogen liefert. Man leitet aus Fig. 4 leicht die in Tab. 8 aufgeführten (nicht um die Gleichstromleitfähigkeit korrigierten) Daten her.

Bei noch tieferen Temperaturen stiegen die Relaxationszeiten stark an; die Bestimmung von τ_0 aus DK-Messungen erwies sich dort als unmöglich. Die Fehler der Werte von ϵ'' und τ_0 waren bei Tem-

²²⁾ *Hassel & Sommerfeldt*⁴⁾ fanden eine kubische, zwischen ca. -32° und -55° existierende Modifikation mit Gitterkonstante $a = 8,61 \text{ \AA}$ und 4 Molekeln pro Elementarzelle und eine unterhalb -55° auftretende, nicht kubische Modifikation.

peraturen unterhalb -55° so gross, dass der aus Tab. 8 ersichtliche Abfall von τ_0 zwischen -56° und -60° nicht als gesichert angesehen werden kann.

Tabelle 8.

ϵ_0 , ϵ_{∞} , τ_0 und ν_{krit} der Phase (s, II) von Cycloheptanon.

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	α	ϵ_0	ϵ_{∞}	τ_0 s	ν_{krit} Hz
-56	0,274	12,7	2,60	$4,0 \cdot 10^{-3}$	40
-60	0,244	11,5	2,55	2,6	62

Besonders auffallend war der Temperaturverlauf der spez. Leitfähigkeit der festen Phase (s, I), indem diese etwas oberhalb des Umwandlungspunktes ein Minimum durchläuft. Diese Leitfähigkeit war praktisch unabhängig von der Frequenz. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit weist auf einen Ionenleitungsmechanismus hin. Zum Vergleich sei erwähnt, dass man für die Eigenleitfähigkeit von Aceton $2 \dots 12 \cdot 10^{-8} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ annimmt²³). Die Grössenordnung der spez. Leitfähigkeit der festen Phase (s, II) des Cycloheptanons scheint auf ein Enolisierungsgleichgewicht zurückzugehen.

5.4. Cyclodekanon gleicht in bezug auf das dielektrische Verhalten dem Cyclopentanon. Die flüssige Phase verhält sich wie bei den übrigen Ketonen; die unterhalb des Smp. (27°C) existenzfähige feste Phase zeigte im Bereich $5 \dots 300 \text{ kHz}$ Dispersion der DK (s. Tab. 7). Die Messdaten lassen sich durch einen Cole-Bogen mit folgenden Parametern darstellen:

$$\alpha = 0,22 \pm 0,01; \tau_0 = 0,30 \pm 0,05 \text{ s.}$$

Bei den Messungen an Cyclodekanon liess sich eine evtl. vorhandene Gleichstromkomponente in der Leitfähigkeit nicht sicher bestimmen. Eine solche würde die obigen Parameter merklich beeinflussen.

5.5. Wendet man auf die DK von Cyclohexanon und Cyclodekanon die *Onsager'sche* Gleichung²⁴) für den Zusammenhang von molekularem Dipolmoment und makroskopischer DK an – diese Gleichung ist unter Voraussetzung sphärischer Molekelform mit zentralem Dipol abgeleitet –

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})(2\epsilon + \epsilon_{\infty})}{\epsilon(\epsilon_{\infty} + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_1 \frac{\bar{\mu}_0^2}{3kT}, \quad (5.5-2)$$

so erhält man mit $\epsilon_{\infty} = n_D^2$ in allen 4 Fällen ein elektrisches Moment $\mu_0 \approx 3 \text{ D}$, in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus Messungen an Lösungen (in Benzol) erhaltenen Wert. Bei der Anwendung der

²³) International Critical Tables. Siehe auch *R. H. Cole*, *J. chem. Physics* **9**, 251 (1941).

²⁴) *L. Onsager*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).

Onsager'schen Formel wurden überdies noch die folgenden weiteren Voraussetzungen gemacht:

1. Die Molrefraktion wurde für beide Phasen (l) (s, I) als gleich angenommen.

2. Die Temperaturabhängigkeit des Molvolumens dieser Phasen wurde als gleich angenommen.

Fig. 5 zeigt den Verlauf von μ_0 für die 2 Cyclanone in Funktion der Temperatur.

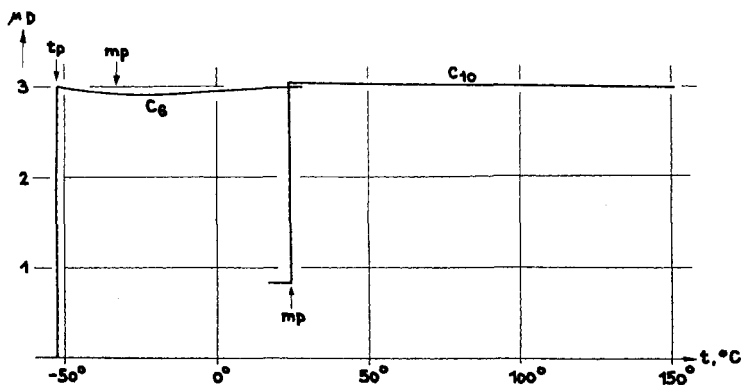


Fig. 5.

Aus diesen Betrachtungen und auf Grund der Tatsache, dass die Phase (s, I) des Cyclohexanons kubisch kristallisiert, darf man wohl auf nahezu freie Rotation der Molekeln in diesem Aggregatzustand schliessen.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 201).

SUMMARY.

The dielectric behaviour of liquid and solid phases of cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone and cyclodecanone has been investigated at frequencies below 300 kcps. It has been found that cyclopentanone and cyclodecanone show a very sharp decrease of the dielectric constant at the melting point. Both, cyclohexanone and cycloheptanone show two solid phases of different dielectric behaviour, the ones existing just below the melting point have high dielectric constant and probably free dipole orientation.

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