

16. Dielektrische Messungen an Cyclanonen.
II. Dielektrische Eigenschaften der Cyclanone
mit 5, 6, 7, 8 und 10 Kohlenstoffatomen in flüssiger Phase
bei hohen Frequenzen (250 MHz)

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

(12. XII. 55.)

1. Einleitung.

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir über die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der 5-, 6-, 7- und 10-gliedrigen Cyclanone in Abhängigkeit vom Aggregatzustand bei tiefen Temperaturen berichtet. Zur Ergänzung jener Messungen führten wir an den flüssigen Phasen des Cyclopentanons, -hexanons, -heptanons, -oktanons und -dekanons dielektrische Messungen im Frequenzgebiet 1 ... 250 MHz durch. Mit diesen Untersuchungen bezweckten wir eine genauere Bestimmung des Relaxationsverhaltens der genannten Ringketone in flüssiger Phase.

2. Experimenteller Teil.

2.1. Substanzen. 2.11. Reinigung und physikalische Konstanten des verwendeten Cyclopentanons, -hexanons, -heptanons und -dekanons sind in I beschrieben.

2.12. Als Cyclooktanon wurde ein von *Prelog* und Mitarbeitern³⁾ hergestelltes Präparat verwendet, welches mehreren einfachen Destillationen unterworfen wurde.

2.13. Als Eichsubstanzen verwendeten wir Aceton und Mischungen aus Dioxan und Aceton. Sowohl Aceton als auch Dioxan wurden aus handelsüblichen Präparaten durch sorgfältige Destillation in einer *Podbielniak*-Kolonnen gereinigt.

2.2. Messgeräte. 2.21. Messbrücke: Für die Messungen wurde ein RX-Meter der *Boonton Radio Corporation* mit Frequenzbereich 0,5 ... 250 MHz benützt⁴⁾.

2.22. Messzellen und Zuleitung zur Messbrücke. Die Messzelle bestand aus einem konzentrischen Zylinderkondensator mit Durchmessern von 5 bzw. 10 mm und Zylinderlängen von 7 bzw. 15 mm aus poliertem rostfreiem Stahl. Zelle, Zuleitung und Frontplatte des RX-Meters wurden mittels eines Umwälzthermostaten auf bestimmten Temperaturen gehalten. Die Länge der Zuleitung in der Form eines Koaxialleiters wurde möglichst klein gehalten (ca. 1 cm). Diese Vorrichtung erlaubte Messungen im Temperaturbereich 15° ... 45°C.

2.3. Messverfahren und Eichung. 2.31. Das Instrument der *Boonton Radio Corp.* enthält eine modifizierte *Schering*-Brücke und erlaubt die direkte Ablesung der Ersatzkapazität und des Ersatzwiderstandes einer als Parallelschaltung betrachteten unbekann-

¹⁾ Ein Teil der hier beschriebenen Messungen entstammt der Dissertation von *U. Gugerli*, ETH., Zürich 1955 (noch nicht veröffentlicht).

²⁾ *T. Gäumann, U. Gugerli, C. Béguin & Hs. H. Günthard*, *Helv.* **39**, 132 (1956), hiernach als I bezeichnet.

³⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Hrn. Prof. *Prelog* für die uns überlassene Substanz.

⁴⁾ Wir danken Hrn. Prof. *F. Tank*, Institut für Hochfrequenztechnik an der ETH., auch an dieser Stelle für die Erlaubnis, dieses Instrument verwenden zu dürfen.

ten Admittanz. Der für jede Messfrequenz nötige Nullabgleich der Brücke wurde auf die folgende Weise umgangen: unter den Abgleichknöpfen für die Leitfähigkeit wurden Skalen angebracht und mit leerer Zelle ein „Normalprogramm“ für den ganzen Frequenzbereich aufgenommen. Auf diese Weise musste die Zelle für eine Messung nur einmal gefüllt werden. Von Zeit zu Zeit (alle 3 Tage ca.) erwies sich eine Kontrolle des Normalprogramms als notwendig. Die Ablesungen des Messkondensators wurden für eine Serieinduktivität von 0,5 NH (Firmenangabe) korrigiert. Für den Leitfähigkeitskondensator erfolgte keine Korrektur. Die Reproduzierbarkeit der Brücke erwies sich als um ca. eine Zehnerpotenz besser als die von der Firma angegebene Genauigkeit.

2.32. Zur Bestimmung der Induktivität und Kapazität von Zuleitung und Messzelle wurden Eichmessungen mit Aceton und Aceton-Dioxan-Mischungen von bekannter DK ausgeführt. Für das Verfahren siehe 3.

3. Auswertungsmethoden und Korrekturen.

3.1. Korrekturen für Induktivität und Kapazität von Zuleitung und Messzelle. 3.11. Sind Verluste und Induktivität der Messzelle vernachlässigbar klein, hat die Zuleitung die (Quer-) Kapazität C_2 und die (Serie-) Induktivität L_2 und ist C_1 die Kapazität der Zelle, so beträgt die an der Brücke gemessene Eingangsimpedanz W_1 der Kombination Zuleitung-Messzelle

$$W_1^{-1} = i\omega(C_1 + C_2)/(1 - \omega^2 L_2(C_1 + C_2)). \quad (3.11-1)^5$$

Für die an der Brücke messbare Differenz ΔC der Kapazitäten von gefüllter und leerer Zelle folgt aus Gleichung (1) (mit C_1 als Kapazität der leeren Zelle und $C_2 \ll C_1 \epsilon'$):

$$\Delta C = C_1(\epsilon' - 1)/[1 - \omega^2 C_1 L_2(\epsilon' + 1) + \omega^4 C_1^2 L_2^2 \epsilon']. \quad (3.11-2)$$

Ist das letzte Glied des Nenners in (2) gegenüber den andern beiden vernachlässigbar klein, so erhält man die Messgleichung

$$\epsilon' = 1 + \Delta C[1 - \omega^2 C_1 L_2(\epsilon' + 1)]/C_1 = 1 + K \cdot \Delta C/C_1. \quad (3.11-3)$$

Hierin lässt sich in K der nullte Näherungswert von ϵ' einsetzen.

3.12. Bei mässiger Leitfähigkeit G_1 der Messzelle ergibt eine analoge Rechnung mit $W_2 = (i\omega C_1 + G_1)^{-1}$, falls $G_1 < 10^{-2} \Omega^{-1}$ die Gleichungen

$$C = \Im(W_1^{-1}) = (C_1 + C_2 - G_1^2 L_2)/(1 - \omega^2 C_1 L_2), \quad (3.12-4)$$

$$G = \Re(W_1^{-1}) = G_1/(1 - \omega^2 C_1 L_2)^2. \quad (3.12-5)$$

⁵⁾ Gleichung (1) ergibt sich durch eine Anwendung der Gleichungen der Vierpoltheorie für den Eingangswiderstand der Kombination Zuleitung-Messzelle, wenn die erstere als homogene Leitung mit dem Wellenwiderstand Z und dem Winkelmass a und die letztere als abschliessender Zweipol mit der Impedanz $W_2 = 1/i\omega C$ aufgefasst wird. Man erhält für W_1

$$W_1 = (W_2 \cos a + iZ \sin a)/(iW_2/Z \sin a + \cos a).$$

Gleichung (1) geht hieraus hervor mittels der weiteren Annahmen $\sin a = a$, $\cos a = 1$ (d. h. für eine verglichen mit der Wellenlänge kurzen Leitung) und den allgemeinen Gleichungen d. Th. homogener Leitungen:

$$a = \omega \sqrt{C_2 L_2} \quad \text{und} \quad Z = \sqrt{L_2/C_2},$$

in welchen C_2 und L_2 die gesamte Kapazität bzw. die gesamte Induktivität der Leitung bedeuten. Siehe z. B. *R. Feldtkeller*, Vierpoltheorie, Leipzig 1948, S. 128 und 129. Ist die Wellenlänge nicht mehr sehr gross gegen die Leitungslänge, so müssen höhere Annäherungen für die trigonometrischen Funktionen in der Gleichung für W_1 eingesetzt werden.

(4) geht, wie es sein muss, für $G_1 \rightarrow 0$ wieder in (1) über. In diesem Fall wird die an der Brücke gemessene Differenz der Imaginärteile der Admittanz der gefüllten bzw. leeren Zelle inkl. Zuleitung

$$\Delta C = C_1(\epsilon' - 1) / [1 - \omega^2 C_1 L_2(\epsilon' + 1)] - G_1^2 L_2, \quad (3.12-6)$$

woraus man für den Realteil ϵ' der DK die wichtige Messgleichung

$$\epsilon' = 1 + \frac{\Delta C + G_1^2 L_2}{C_1} \cdot (1 - \omega^2 C_1 L_2(\epsilon' + 1)) \quad (3.12-7)$$

erhält.

3.13. Zwecks Bestimmung der Zuleitungsinduktivität wurde eine Messreihe mit den unter 2.13 genannten Gemischen vorgenommen. Die Auftragung von $1/\Delta C$ gegen ω^2 gemäss Gl. (2) ergibt in erster Näherung eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt die Leerkapazität C_1 folgt. Andererseits erhält man aus der Auftragung von $\epsilon - 1$ gegen $\epsilon + 1$ aus Steigung und Ordinatenabschnitt die Grössen C_2 und L_2 der Zuleitung. Diese Messungen ergaben:

$$C_2 \approx 0,8 \text{ pF}; L_2 = 5,91 \pm 0,16 \text{ nH}; C_1 = 0,73 \text{ pF.}$$

3.2. Auswertung der Messungen. 3.21. Die Berechnung des Realteiles ϵ' und Imaginärteils ϵ'' der DK $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ aus den an der Brücke gemessenen Grössen erfolgte in der üblichen Weise unter Verwendung der durch die Eichung bestimmten Daten für Zelle und Zuleitung.

3.22. Für die Darstellung der DK als Frequenzfunktion und für die Ermittlung des Relaxationsverhaltens benützten wir die von *Cole*⁶⁾7)⁸⁾ vorgeschlagene Darstellung. Dieses *Cole*-Diagramm (*Cole*-Bogen) erlaubt eine übersichtliche Beurteilung des dielektrischen Verhaltens eines Körpers. Die vollständige Ausmessung eines *Cole*-Diagramms setzt aber Messungen über ein sehr breites Frequenzband voraus, was messtechnisch oft nicht leicht zu bewerkstelligen ist. Aus diesen Gründen werden *Cole*-Kreis und Relaxationszeit oft aus dem Verhalten bei Frequenzen abgeschätzt, die gegenüber der kritischen sehr hoch oder sehr tief liegen. Wie jeder Extrapolation wohnt diesem Vorgehen jedoch stets eine gewisse Unsicherheit inne. Die experimentell gefundenen Werte von ϵ' und ϵ'' sowie die Frequenzbestimmung sind stets mit einem gewissen Messfehler behaftet. Auf Grund der graphischen Auftragung lässt sich meist entscheiden, ob ein einziger *Cole*-Mechanismus vorliegt oder ob die Kurve eine Überlagerung mehrerer *Cole*-Bögen darstellt, wie sie z. B. von *Cole*¹⁰⁾ beobachtet worden sind.

⁶⁾ R. H. Cole, J. chem. Physics **9**, 251 (1941).

⁷⁾ K. S. Cole & R. H. Cole, J. chem. Physics **9**, 341 (1941).

⁸⁾ Betreffs verschiedener mit dem *Cole*-Bogen verwandter Darstellungen vgl. auch R. H. Cole, J. chem. Physics **23**, 493 (1955).

⁹⁾ C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization (Amsterdam 1952).

¹⁰⁾ R. H. Cole & D. W. Davidson, J. chem. Physics **9**, 1389 (1952).

3.22. Ausgleichsrechnung für Kreisbogen. Um nun für einen einzelnen *Cole*-Mechanismus denjenigen Kreisbogen zu finden, der die experimentell gefundene Punkteschar am besten approximiert, kann eine Ausgleichsrechnung durchgeführt werden. Die gesuchten Koordinaten des Mittelpunktes seien x_0 und y_0 und der Radius sei r . Der Abstand eines Punktes mit den Koordinaten ε_1' und ε_1'' vom Kreis sei $\varrho_1 - r$, worin ϱ_1 der Abstand dieses Punktes vom Kreismittepunkt sein soll. Nach der Regel von den kleinsten Quadraten ist nun derjenige Kreis zu finden, für den

$$E = \sum_i (\varrho_1 - r)^2$$

den kleinsten Wert annimmt. Diese Forderung ist nicht leicht exakt zu erfüllen, da sie auf ein nicht lineares System für x_0 , y_0 und r führt. Dagegen kann man relativ leicht erreichen, dass

$$E' = \sum_i (\varrho_1^2 - r^2)^2 = \sum_i ((\varepsilon_1' - x_0)^2 + (\varepsilon_1'' - y_0)^2 - r^2)^2$$

zu einem Minimum wird. Weil aber

$$\varrho_1^2 - r^2 = 2r(\varrho_1 - r) + (\varrho_1 - r)^2$$

ist, so gilt, sofern die Abweichungen der Punkte vom Kreis klein sind, die Näherung

$$\varrho_1^2 - r^2 = 2r(\varrho_1 - r).$$

Minimalisiert man also E' statt E , dann erhält man praktisch denselben Kreis.

Aus den Bedingungen für das Minimum

$$\partial E' / \partial x_0 = 0; \quad \partial E' / \partial y_0 = 0; \quad \partial E' / \partial r = 0$$

ergibt sich für die gesuchten Parameter das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} a \sum_i \varepsilon_1'^2 + b \sum_i \varepsilon_1' \varepsilon_1'' + c \sum_i \varepsilon_1' &= \sum_i \varepsilon_1' (\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_1''^2), \\ a \sum_i \varepsilon_1' \varepsilon_1'' + b \sum_i \varepsilon_1''^2 + c \sum_i \varepsilon_1'' &= \sum_i \varepsilon_1'' (\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_1''^2), \\ a \sum_i \varepsilon_1' + b \sum_i \varepsilon_1'' + c \cdot n &= \sum_i (\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_1''^2), \end{aligned} \quad (3.22-8)$$

worin

$$a = 2x_0; \quad b = 2y_0; \quad c = r^2 - x_0^2 - y_0^2.$$

Mit Hilfe von x_0 , y_0 und r können leicht die Nullstellen ε_0 und ε_∞ von ε'' berechnet werden.

3.23. Die Berechnung der Relaxationszeiten und des *Cole*-Parameters. Die Berechnung der Relaxationszeiten gestaltet sich verschieden, je nachdem in welchem Frequenzgebiet Messungen vorliegen. Da die verschiedenen, in der Literatur verwendeten Verfahren nicht alle die gleichen Resultate liefern, schien es uns angezeigt, im folgenden eine Zusammenstellung der uns am besten scheinenden Methoden zu geben.

3.231. Die Berechnung aus dem vollständigen *Cole*-Bogen¹¹⁾. Aus den Koordinaten des Mittelpunktes und den Nullstellen ergibt sich sofort der *Cole*-Parameter nach

$$\alpha = (2\pi) \operatorname{arc\,tg} (y_0/(x_0 - \varepsilon_\infty)) = (2/\pi) \operatorname{arc\,tg} (y_0/(\varepsilon_0 - x_0)). \quad (3.23-9)$$

Sind u und v die Abstände eines Punktes im *Cole*-Diagramm von ε_∞ und ε_0 , dann gilt, mit $n = 1 - \alpha$,

$$v/u = \tau_0^n \omega^n. \quad (3.23-10)$$

Trägt man also das Verhältnis v/u gegen ω^n auf, dann erhält man eine Gerade, deren Steigung τ_0^n beträgt. Diese Methode zur Bestimmung der Relaxationszeit wird im folgenden Sehnenmethode genannt.

3.232. Berechnung aus dem Niederfrequenzteil ($\omega\tau_0 \ll 1$). Für die Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors gilt nach *Cole*⁶⁾:

$$\operatorname{tg} \delta = [(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(\omega\tau_0)^n \sin(n\pi/2)] / [\varepsilon_0(1 + (\omega\tau_0)^n \cos(n\pi/2)) + \varepsilon_\infty((\omega\tau_0)^n \cos(n\pi/2) + (\omega\tau_0)^{2n})]. \quad (3.232-11)$$

Differieren die Messfrequenzen von der kritischen sehr stark, dann geht (11) über in

$$G/\varepsilon' = (2\pi)^{n+1} C_L ((\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/\varepsilon_0) \tau_0^n \sin(n\pi/2) \nu^{n+1}, \quad (3.232-12)$$

Logarithmieren von (12) liefert

$$\log(G/\varepsilon') = (n+1) \log \nu + \text{const.} \quad (3.232-13)$$

Der *Cole*-Parameter lässt sich aus der Steigung der Geraden (13) berechnen. Ändert sich ε' im verwendeten Frequenzintervall nicht messbar mit der Frequenz, dann geht (13) über in

$$G = (2\pi)^{n+1} C_L (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \tau_0^n \sin(n\pi/2)^{n+1}. \quad (3.232-14)$$

Der *Cole*-Parameter ergibt sich aus der Auftragung von $\log G$ gegen $\log \nu$.

3.233. Berechnung aus dem Hochfrequenzteil ($\omega\tau_0 \gg 1$). Unter diesen Bedingungen erhält man

$$G/\varepsilon' = (2\pi)^\alpha C_L ((\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/\varepsilon_\infty) \tau_0^{\alpha-1} \sin(n\pi/2) \nu^\alpha. \quad (3.233-15)$$

Die Auftragung von $\log(G/\varepsilon')$ gegen ν liefert direkt den *Cole*-Parameter. Weicht ε' im verwendeten Frequenzintervall nicht messbar von ε_∞ ab, dann geht (15) über in

$$G = (2\pi)^\alpha C_L (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \tau_0^{\alpha-1} \sin(n\pi/2) \nu^\alpha. \quad (3.233-16)$$

und α ergibt sich aus der logarithmierten Gleichung (16).

3.234. Die Berechnung bei verschwindendem *Cole*-Parameter. Die für Frequenzen, die gegenüber der kritischen klein sind, gültige Gleichung (12) geht für den Fall einer einzigen Relaxationszeit τ_M über in

$$G/\varepsilon' = 4\pi^2 C_L ((\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/\varepsilon_0) \tau_M \nu^2. \quad (3.234-17)$$

¹¹⁾ Der *Cole*-Bogen ist in der Ebene der komplexen DK das Bild der positiv reellen Frequenzachse, vermittelt durch die Transformation

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}.$$

Der spezielle *Cole*-Bogen mit $\alpha = 0$ repräsentiert den Fall des *Debye*'schen Relaxationsverhaltens und ist ein Halbkreis über dem Durchmesser $(\varepsilon_\infty, 0)$ und $(\varepsilon_0, 0)$.

Aus der Steigung b der Geraden, die man erhält, wenn man G/ε' gegen das Quadrat der Messfrequenz aufträgt, lässt sich nach (17) die Relaxationszeit berechnen, sofern beide Nullstellen des *Cole*-Diagramms bekannt sind. Sind die Messfrequenzen so klein, dass sich ε' nicht messbar von ε_0 unterscheidet, dann geht (17) über in

$$G = 4 \pi^2 C_L (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \tau_M \nu^2. \quad (3.234-18)$$

Die Steigung der entsprechenden Geraden liefert wiederum die Relaxationszeit. Eine analoge Gleichung lässt sich ableiten für den Fall, dass die Messfrequenzen gegenüber der kritischen hoch sind.

3.235. Nur die statische DK und der Niederfrequenzteil des Diagramms sind bekannt. Kennt man das Verhalten der komplexen DK nur in der Nähe von ε_0 , dann kann man aus (11) und (12) noch keine sicheren Schlüsse auf die Relaxationszeit ziehen, da man für ε_∞ einen geschätzten Wert einsetzen muss. In diesem Falle kann man jedoch zum Ziele kommen, indem man eine weitere Extrapolation vornimmt. Die Gleichung von *Debye* für die Frequenzabhängigkeit von ε' beim Vorliegen einer einzigen Relaxationszeit kann in die folgende Form gebracht werden:

$$\varepsilon' = (\varepsilon_\infty \omega^2 \tau_M^2 + \varepsilon_0) / (1 + \omega^2 \tau_M^2). \quad (3.235-19)$$

Die erste Näherung einer Binomialentwicklung liefert

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 - 4 \pi^2 \tau_M^2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \nu^2. \quad (3.235-20)$$

Trägt man ε' gegen das Quadrat der Frequenz auf, dann ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $b_{\varepsilon'}$. Die Abweichung von der Linearität kann aus der zweiten Näherung abgeschätzt werden. Durch Vergleich von (20) und (17) ergibt sich für die Relaxationszeit die folgende einfache Formel:

$$\tau_M = - (C_L b_{\varepsilon'}) / (\varepsilon_0 \cdot b_{G, \varepsilon'}). \quad (3.235-21)$$

Gleichung (21) lässt sich allerdings nur dann verwenden, wenn die recht schwache Abhängigkeit des Realteiles der DK von der Frequenz genügend genau gemessen werden kann.

3.3. Werte der Konstanten. Für die DK von Aceton wurde bei 25° $\varepsilon_0 = 20,70$ verwendet¹²⁾. Die DKK der restlichen Eichsubstanzen bestimmten wir mit Hilfe einer *Wheatstone*-Brücke (siehe I) und diesem Eichwert.

4. Zusammenstellung der Messergebnisse.

4.1. Die zur Messung von ε' und ε'' verwendeten Frequenzen waren die folgenden:

1, 2, 4, 9, 15, 30, 48, 69, 83, 97, 110, 130, 150, 170, 190, 200, 210, 220, 230, 240 MHz
relativer Fehler in der Frequenz: 1%.

¹²⁾ A. A. Maryott & E. R. Smith, Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, NBS Circular 514 (1951).

4.12. Tabellarische Übersicht über die Resultate. Im Rahmen der mit dem RX-Meter unter den gegebenen Bedingungen erreichbaren Genauigkeit erwies sich im ganzen Frequenzbereich der Realteil der DK als frequenz-unabhängig, d. h. $\varepsilon' = \varepsilon_0$. Die Relaxationsparameter τ_M wurden mittels der Gleichungen (3.232–13) und (3.232–14) aus der Messung der Leitfähigkeit und deren Frequenzabhängigkeit bestimmt. Da zur Berechnung von α und τ_M mittels dieser näherungsweise gültigen Beziehung ($\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$) bekannt sein muss, für die fünf untersuchten Cyclanone jedoch noch nicht gemessen werden konnte, setzten wir willkürlich $\varepsilon_\infty = 2,6$ für alle fünf Ketone.

Der Cole-Parameter α erwies sich bei allen Cyclanonen mit $n = 5, 6, 7, 8, 10$ als nicht signifikant von Null verschieden:

$$\alpha = 0.$$

Tabelle 1.

Statische DK und Relaxationszeit der flüssigen Cyclanone mit 5, 6, 7, 8 und 10 Kohlenstoffatomen.

Temp. °C	C ₅ H ₈ O		C ₆ H ₁₀ O		C ₇ H ₁₂ O		C ₈ H ₁₄ O		C ₁₀ H ₁₈ O	
	ε_0	τ_M	ε_0	τ_M	ε_0	τ_M	ε_0	τ_M	ε_0	τ_M
15	14,21	1,12	16,77	1,71	13,83	1,26				
20	14,03	1,02	16,35	1,64	13,42	1,33				
25	13,83	1,00	16,06	1,54	13,29	1,25				
30	13,78	1,00	15,89	1,51	13,08	1,26			11,91	1,41
35			15,50	1,43	12,62	1,22			11,61	2,13
45							13,71	3,16		

Einheit für τ_M in Tab. 1: 10^{-11} s.

Wie weiter oben angegeben, wurde als Eichsubstanz u. a. Aceton verwendet, d. h. dass die in Tab. 1 aufgeführten Werte für ε_0 auf denselben Standard bezogen sind, wie die in I mit einer Schering-Brücke gemessenen ε' -Werte. Im allgemeinen differierten die Messungen bei I und die jetzigen Werte, soweit ein Vergleich möglich ist, um max. 2%. Der relative Gesamtfehler in ε_0 dürfte ca. 3–4% betragen, derjenige in τ_M ca. 20%. Des grossen Fehlers in τ_M wegen muss bei der Diskussion der Relaxationszeiten und ihrer Temperaturabhängigkeit Vorsicht geübt werden. Allerdings sind die zufälligen Fehler der Einzelmessungen beträchtlich kleiner als 20%. Aus dem Vergleich der Daten einer Messreihe gezogene Schlüsse unterliegen daher weniger der durch den grossen Gesamtfehler verursachten Unsicherheit.

5. Diskussion.

Die Cyclanone mit 5, 6, 7, 8 und 10 Kohlenstoffatomen scheinen im flüssigen Zustand, den unter 4. angegebenen Resultaten nach zu schliessen, Debye'sches Relaxationsverhalten zu zeigen. Alle untersuchten Ketone besitzen zwischen 15° und 45° C Relaxationszeiten

in der Grössenordnung 10^{-11} s, wie sie bei polaren Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität meist angetroffen werden¹³). Beim 5-, 6- und 7-gliedrigen Ringketon nimmt die Relaxationszeit mit steigender Temperatur ab. Beim Cyclodekanon ist τ_M eher höher als bei den niedrigeren Ketonen und scheint zudem mit steigender Temperatur zu steigen. Wenn diese Zahlen einen reellen Anstieg der Relaxationszeit mit der Temperatur wiedergeben, dürfte er wohl mit der Tatsache im Zusammenhang stehen, dass die beiden höheren Ringe eine weit grössere Zahl von Konstellationen besitzen¹⁴). Mit steigender Temperatur dürfte sich das thermische Gleichgewicht zwischen den Konstellationen ändern, wobei sich sowohl Viskosität als auch Relaxationszeit ändern werden und Anlass zu einem Temperaturgang der beobachteten Art geben könnten.

Die Relaxationszeit des Cyclohexanons ist merklich höher als die von Cyclopentanon und -heptanon. Nimmt man die beobachtete Temperaturabhängigkeit von τ_M bei allen drei Ketonen als mit demselben systematischen Fehler behaftet an, so ergibt sich mittels der Eyring'schen Gleichung¹⁵⁾¹⁶⁾

$$\tau = \frac{h}{kT} \cdot e^{4H^\ddagger/RT} e^{-\Delta S^\ddagger/R} \quad (5.22)$$

für Cyclohexanon eine fast dreimal so grosse Aktivierungsenthalpie als für die beiden andern Ketone.

Es scheint schwierig, diesen Unterschied mit der Struktur der Molekeln erklären zu wollen.

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

SUMMARY.

The dielectric behaviour of liquid cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone, cyclooctanone and cyclodecanone in the radio frequency band 1 ... 250 Mcps at temperatures between 15° and 45° C has been investigated. The real part of the dielectric constant was found to be independent of frequency. From loss measurements the Cole parameter was found to be zero and the relaxation time to be noticeable higher for cyclooctanone than for the other ketones.

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

¹³) Aceton: $\tau_M = 0,33 \cdot 10^{-11}$ s in Bzl., siehe z.B. *F. J. Cripwell & G. B. B. M. Sutherland*, *Trans. Faraday Soc.* **42A**, 151 (1946).

¹⁴) Wir hoffen, in absehbarer Zeit auf die Frage der Konstellationen bei den Cyclanonen auch vom Standpunkt der Infrarotspektroskopie und magnetischen Kernresonanz zurückkommen zu können.

¹⁵) *H. Eyring*, *J. chem. Physics* **4**, 283 (1936).

¹⁶) *S. Glasstone, K. Laidler & H. Eyring*, *Theory of Rate Process* (New York 1941).