

207. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen

4. Mitteilung¹⁾

Homologe Reihen

von **J. Hoigné²⁾** und **T. Gäumann**

(27. VIII. 58)

Die Bestimmung von Dipolmomenten in polaren Lösungsmitteln hat noch wenig Bedeutung erlangt. Die Abschätzung der Möglichkeit solcher Messungen ist jedoch in praktischer wie auch in theoretischer Hinsicht von Interesse. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, theoretische Zusammenhänge zwischen dielektrischem Inkrement und mikroskopischem Aufbau der polaren Mischung auf Grund systematisch angeordneter Versuchsreihen zu prüfen. Die bis jetzt publizierten Beiträge zu diesem Problem können sich u. E. im Verhältnis der vielen unbekanntenen Faktoren meistens auf zu wenig Messdaten stützen, als dass die halbempirischen Beziehungen geprüft werden könnten. Zudem wurden häufig Messungen verschiedener Autoren verglichen und dabei den Messfehlern zu wenig Beachtung geschenkt. Wir haben in dieser Mitteilung einige homologe Reihen als Modellsubstanzen gewählt. Sie erlauben, den Effekt des Lösungsmittels in einen solchen auf die polare Gruppe des Gelösten und einen Volumeneffekt zu zerlegen.

1. Verwendete Symbole

- ϵ = Dielektrizitätskonstante (DK)
 n = Brechungsindex für Na-D-Linie
 d = Dichte
 P = Totalpolarisation
 $P\mu$ = Orientierungspolarisation
 π = P/V = Volumenpolarisation
 R = Molrefraktion
 V = Molvolumen
 M = Molekulargewicht
 N_k = Zahl der Molekeln der Spezies k pro ml
 N_L = LOSCHMIDT'sche Zahl
 w = Konzentration in Gewichtsbrüchen
 x = Konzentration in Molenbrüchen
 b = Steigung in g/g
 δ = dielektrisches Inkrement
 μ = Dipolmoment
 \bullet = Index für Lösungsmittel, wird meist weggelassen
 $\mathbf{1}$ = Index für Gelöstes
 m = Assoziationsgrad

¹⁾ 3. Mitteilung: Helv. **38**, 1352 (1955).

²⁾ Teil der Promotionsarbeit, ETH, Zürich 1958.

2. Experimentelle Angaben

21. *Substanzen.* Bromkane: Handelsprodukt puriss., vorerst über LINDE Molecular Sieves (Typ A4) und hierauf in einer PODBIELNIAK-Kolonnen destilliert, wobei der Druck so gewählt wurde, dass der Sdp. unter 80° lag. Die Fraktionen wurden mit Gas-chromatographie auf den Isomeregehalt geprüft. Für die Messungen wurden nur Fraktionen verwendet, die weniger als 3% Isomere enthielten. Von diesen Fraktionen wurde ausserdem mittels Mikroanalysen der Bromgehalt bestimmt³⁾.

Monocarbonsäuren: Handelsprodukte puriss. der Fa. FLUKA, vor der Verwendung über Molecular Sieves destilliert und das Molekulargewicht mit Hilfe von Mikrotitrationen geprüft⁴⁾. Die Reinigung der Dicarbonsäuren und Cyclanone wurde früher beschrieben⁵⁾.

22. *Lösungsmittel.* Die Reinigung von Dioxan, Methylcellosolve, Aceton und Äthanol wurde anderweitig beschrieben⁷⁾.

Butylcellosolve: Handelsprodukt, in einer PODBIELNIAK-Kolonnen mit Benzol bei 70 Torr destilliert.

Tetraäthylenglykol-di-n-butyläther, im folgenden mit Polyäther abgekürzt: Handelsprodukt 4 Std. mit Salzsäure erhitzt, mit Wasser und Natronlauge ausgeschüttelt und die mit Calciumchlorid getrocknete Substanz über Natrium auf 150° erwärmt. Die abfiltrierte Flüssigkeit mit wenig Natrium versetzt und in einem CLAUSEN-Kolben bei 14 Torr destilliert. Die mittleren 2/3 des Destillats (Sdp. 194–196°) unterschieden sich nicht in Brechungsindex und Dielektrizitätskonstanten. Im Infrarotspektrum traten keine nicht zum Äther gehörenden Banden auf.

Benzol: Durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Phtalsäureanhydrid thiophenfrei gemacht und über Natrium in einer Laborkolonne fraktioniert.

Heptan: Handelsprodukt, über Natrium destilliert und mit Hilfe des Gas-chromatogramms auf Isomeren geprüft.

Die verwendeten Daten der Lösungsmittel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die am Ende der Tab. verwendeten Symbole sind im vierten Abschnitt definiert.

23. *Molvolumen und Molrefraktion.* Die Dichten wurden in u-förmigen Pyknometern von 6–9 ml Inhalt bestimmt. In den Fällen, wo das dielektrische Inkrement konzentrationsweise gemessen wurde, dienten jeweils 5–9 Konzentrationen dieser Reihe zur Bestimmung von Molvolumen und Molrefraktion. In den andern Fällen wurden ebenso viele Konzentrationen speziell eingewogen, wobei womöglich der Konzentrationsbereich erhöht wurde. Die Berechnung des Molvolumens erfolgte nach der Formel

$$V_1 = (M_1/d_0)(1 - b_d/d_0).$$

Die Brechungsindizes massen wir mit einem PULFRICH-Refraktometer für die Na-D-Linie. Die Molrefraktionen sind für diese Linie nach der Formel

$$R_1 = (n_0^2 - 1)/n_0^2 + 2)V_1 + 6 n_0 b_n M_1/d_0 (n_0^2 - 1) (n_0^2 + 2)$$

berechnet worden.

24. *Zwillings-T-Brücke.* Die Dicarbonsäuren und zur Kontrolle einzelne andere Messreihen wurden mit einer Zwillings-T-Brücke eigener Konstruktion gemessen⁸⁾. Die Zellkapazität wurde mit Alkohol bestimmt. Die niedrige Messfrequenz gestattete, auf Korrekturen infolge der Zuleitungsinduktivität zu verzichten. Die Empfindlichkeit für Kapazitätsmessungen war 0,02 pF, für Leitfähigkeitsmessung $0,03 \cdot 10^{-6}/\text{Ohm} \cdot \text{cm}$.

³⁾ Die Bestimmungen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. MANSER) ausgeführt.

⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. W. SIMON für die Titrationsen.

⁵⁾ CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1376 (1958).

⁶⁾ T. GÄUMANN, U. GUGERLI, CL. BÉGUIN & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **39**, 132 (1956).

⁷⁾ J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, noch nicht publ.

⁸⁾ T. GÄUMANN & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **36**, 1736 (1953).

25. *Hochfrequenztitrationsapparatur*. Die Messung der übrigen Reihen erfolgte mit einer halbautomatischen Schwebungsapparatur⁹⁾. Die Daten sind: Frequenzmessung: Zählerablesung alle 0,025 ml; Dosimeter: 1 ml; Vorschubgeschwindigkeit: 0,1 ml/min.

Tabelle 1. *Daten der Lösungsmittel*

	Ä	Ac	MC	BC	PÄ
ϵ_0	24,30	20,40 $\pm 0,04$	16,93 $\pm 0,06$	9,30 $\pm 0,10$	5,15 $\pm 0,05$
d_0	0,7851 $\pm 0,0003$	0,7850 $\pm 0,0004$	0,9606 $\pm 0,0003$	0,8969 $\pm 0,0003$	0,9376 $\pm 0,0003$
n_0	1,3594 $\pm 0,0002$	1,3563 $\pm 0,0005$	1,4003 $\pm 0,0002$	1,4176 $\pm 0,0003$	1,4338 $\pm 0,0005$
V_0	58,7	74,0	79,2	131,8	326,8
R_0	12,93	16,17	19,22	33,18	85,1
P_{μ_0}	233,1	244,1	205,5	168,4	176,9
A	5,284	4,418	3,645	1,944	0,9884
B	40,78	48,57	58,11	105,8	219,8
C	0,9395	0,9282	0,9139	0,8469	0,7336
μ	3,00	3,09	2,80	2,55	2,64
μ_D	1,69G ¹⁵⁾	2,85G ¹⁵⁾	2,04B ²⁸⁾	2,08B ³⁰⁾	
g	3,15	1,18	1,88	1,50	

G: Dipolmoment im Gas

B: Dipolmoment in Benzol

Fehlerangabe: Mittlere quadratische Abweichung

Ä: Äthanol, Ac: Aceton, MC: Methylcellosolve, BC: Butylcellosolve, PÄ: Polyäther

Die übrigen Daten der beiden Apparaturen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die verschiedenen Messanordnungen wurden mit Hilfe des Inkrements von Heptan in Äthanol geprüft⁷⁾.

Tabelle 2. *Daten der verwendeten Zellen und Schwingkreise*

Messreihe	Oscillator- frequenz MHz	Leerkap. der Zelle pF	Parallel- kapazität pF
Alkane und Bromalkane	3,7	0,8	280
Monocarbonsäuren . . .	5,8	0,8	2000
Dicarbonsäuren	5,0*	6,0	600
Ketone	3,7	0,6	280
* Zwillings-T-Messbrücke			

26. *Durchführung der Messungen*. Die Messtemperatur war in allen Fällen $25^\circ \pm 0,05^\circ$. Aus den gemessenen und graphisch auf Linearität geprüften Werten wurden mit Hilfe der Regressionsgeraden die Steigung und der Achsenabschnitt für das reine Lösungsmittel bestimmt. Die in Tab. 1 angeführten Fehler ergeben sich aus den Unterschieden zwischen verschiedenen Messreihen.

⁹⁾ J. HOIGNÉ, Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, noch nicht publ.

3. Gemessene Resultate

31. In Tab. 3 sind die gemessenen Inkremente, die Steigungen der Dichten und Brechungsindizes als Funktion der Konzentration, sowie die daraus berechneten Molvolumina und Molrefraktionen ($V_{\text{exp.}}$, $R_{\text{exp.}}$) angegeben. Für die Konzentrationsabhängigkeiten ergaben sich durchweg Geraden. Das dielektrische Inkrement von Maleinsäure in Aceton bildet die einzige Ausnahme.

Die in der Tab. aufgeführten Molvolumina und Molrefraktionen wurden für die Alkane und Bromalkane aus den Daten der reinen Flüssigkeit berechnet ($V_{\text{ber.}}$, $R_{\text{ber.}}$)¹⁰). Stichproben zeigten für die Bromalkane keinen gesicherten Unterschied zwischen den so berechneten und den in Lösung gemessenen Resultaten. Für die Säurereihen wurde auf Grund der gemessenen Resultate die Regressionsgerade bestimmt und daraus die den einzelnen Gliedern zukommenden Werte berechnet. Es wurden keine signifikanten Abweichungen von der Linearität mit der C-Zahl beobachtet. Die so erhaltenen Volumeninkremente für die einzelnen Gruppen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Das Volumen einer CH_2 -Gruppe ist innerhalb der Fehlergrenzen in allen Lösungsmitteln dasselbe; es stimmt auch mit dem Wert von 17,0 ml/Mol in Dioxan überein⁸). Die Carboxylgruppen besitzen in den verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Molvolumina, die alle kleiner als der Dioxanwert ($2 \text{ COOH} = 52,0 \text{ ml/Mol}$) sind. Dies kann bereits als Hinweis auf eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel aufgefasst werden.

32. *Fehlergrenzen.* Für die Steigung von Dichte und Brechungsindex ergibt sich für die durchgeführten Konzentrationsreihen aus dem Bestimmtheitsmass der Regressionsgeraden für eine Sicherheitsschwelle von 95% im Mittel der folgende Fehler:

$$\Delta b_d = \pm 3 \text{ mg/ml}; \Delta b_n = \pm 0,3 \text{ mg/g.}$$

Aus der quadratischen Abweichung zweier gleicher Messungen berechnet sich ein absoluter Fehler einer Einzelmessung von

$$\begin{aligned} \Delta b_d &= \pm 4,4 \text{ mg/ml (aus 8 Messreihen),} \\ \Delta b_n &= \pm 2,0 \text{ mg/g (aus 4 Messreihen).} \end{aligned}$$

Mit einem Fehler von 0,5 mg/ml in d_0 erhält man:

$$\Delta V_1 = \pm 0,5\% \text{ von } V_1; \quad \Delta R_1 = \pm 0,7\% \text{ von } R_1.$$

Die Fehler der dielektrischen Inkremente sind in Tab. 5 zusammengestellt. In Klammern ist die Zahl n der Messpaare angegeben, aus denen die Standardabweichungen nach der Formel

$$\Delta b_e = t_{95\%} \cdot \left[\frac{\sum (b_{i1} - b_{i2})^2}{2n} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad 1 \dots i \dots n,$$

wo $b_{i1} - b_{i2}$ die Differenz zwischen zwei Messreihen der gleichen Substanz-Lösungsmittel-Kombination bedeuten, berechnet wurde.

33. *Leitfähigkeiten.* Bei den Dicarbonsäuren wurden mit den dielektrischen Inkrementen auch die Leitfähigkeiten gemessen. Malonsäure zeigte in Methylcellosolve und Äthanol eine Leitfähigkeit, die etwa proportional der Wurzel aus der Konzentration zunahm¹¹). Falls diese Leitfähigkeit durch eine Ionisation verursacht wurde, kann daraus geschlossen werden, dass diese sehr klein ist und die Resultate nicht beeinflusst. Eine

¹⁰) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE Research Project 44, Pittsburgh: Selected Values of Properties of Chemical Compounds, The Manufacturing Chemist's Association, Pittsburgh.

¹¹) H. H. BYERS, J. chem. Physics 7, 174 (1939).

Tabelle 3. Gemessene Resultate

Substanz	Lösungsmittel	Konz. mg/g	δ l/Mol	b_e g/g	b_d (g/ml) (mg/g)	b_n mg/g	$V_{exp.}$ ml/Mol	$V_{ber.}$ ml/Mol	$R_{exp.}$ ml/Mol	$R_{ber.}$ ml/Mol
Heptan	Ä	1,5–27	– 3,57	– 28,0	– 136 – 135		149,7 149,6	(147,5)		(34,57)
	Ac	1,5–27	– 3,25 – 3,26	– 25,4 – 25,5	– 152		152,3 152,0	(147,5)		(34,57)
	MC	1,5–26	– 3,18 – 3,15	– 30,5 – 30,2	– 401	– 29,0	147,3	(147,5)	34,5	(34,57)
	PÄ	1,2–22	– 0,76 – 0,74	– 7,09 – 6,95						
Benzol	Ä	1,6–28	– 1,98 – 1,98	– 24,2 – 24,2				(89,4)		(26,20)
	Ac	1,6–28	– 2,03 – 2,06	– 20,4 – 20,7				(89,4)		(26,20)
	MC	1,5–26	– 1,97 – 1,97	– 24,3 – 24,3				(89,4)		(26,20)
1-Br-Propan	Ä	1–25	– 1,43 – 1,42	– 9,18 – 9,07				(91,4)		(23,70)
	Ac	1–25	– 1,20 – 1,20	– 7,66 – 7,65				(91,4)		(23,70)
	MC	1–20	– 0,99 – 1,02	– 7,73 – 7,96				(91,4)		(23,70)
	PÄ	1–20	+ 0,392 + 0,388	+ 2,99 + 2,96				(91,4)		(23,70)
1-Br-Butan	Ä	1–25	– 1,83 – 1,82	– 10,44 – 10,42	305		106,6	(108,0)		(28,34)
	Ac	1–25	– 1,54 – 1,54	– 8,86 – 8,87	299		108,1	(108,0)		(28,34)
	MC	1–20	– 1,37 – 1,37	– 9,62 – 9,64	228		108,8	(108,0)		(28,34)
	PÄ	1–20	+ 0,298	+ 2,04	257		106,1	(108,0)	27,8	(28,34)
1-Br-Pentan	Ä	1–25	– 2,19 – 2,18	– 11,37 – 11,34				(124,7)		(32,98)
	Ac	1–25	– 1,89 – 1,90	– 8,42 – 8,50	278		124,1	(124,7)		(32,98)
	MC	1–20	– 1,69 – 1,69	– 10,80 – 10,76				(124,7)		(32,98)
	PÄ	1–20	+ 0,247	+ 1,53				(124,7)		(32,98)
1-Br-Hexan	Ä	1–25	– 2,63 – 2,67	– 12,46 – 12,69				(141,3)		(37,62)
	Ac	1–25	– 2,23 – 2,23	– 10,63 – 10,63				(141,3)		(37,62)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Substanz	Lösungs- mittel	Konz. mg/g	δ l/Mol	b_e g/g	b_d (g/ml) (mg/g)	b_n mg/g	$V_{exp.}$ ml/Mol	$V_{ber.}$ ml/Mol	$R_{exp.}$ ml/Mol	$R_{ber.}$ ml/Mol
1-Br- Hexan	MC	1-20	-2,07 -2,09	-12,06 -12,14				(141,3)		(37,62)
	PÄ	1-20	+0,173 +0,178	+ 0,96 + 0,99				(141,3)		(37,62)
1-Br- Heptan	Ä	1-25	-3,03 -3,04	-13,25 -13,35	243	+ 60,6	157,4	(157,9)	42,3	(42,27)
	Ac	1-25	-2,60 -2,62	-11,37 -11,44				(157,9)		(42,27)
	MC PÄ	1-20 1-20	-2,37 +0,114	-12,72 + 0,59				(157,9) (157,9)		(42,27) (42,27)
2-Br- Propan	Ä	1-25	-1,26 -1,28	- 8,07 - 8,17	319	+ 14,7	93,1	(94,2)	23,4	(23,94)
	Ac	1-25	-0,93 -0,92	- 5,92 - 5,86	320	+ 36,5	92,8	(94,2)	23,8	(23,94)
	MC	1-20	-0,81 -0,79	- 6,31 - 6,16	253		94,3	(94,2)		(23,94)
	PÄ	1-20	+0,532 +0,529	+ 4,06 + 4,03				(94,2)		(23,94)
2-Br- Butan	Ä	1-25	-1,61 -1,62	- 9,29 - 9,31				(109,5)		(28,54)
	Ac	1-25	-1,17 -1,17	- 2,51 - 2,50				(109,5)		(28,54)
	MC	1-20	-1,02 -1,04	- 7,13 - 7,23				(109,5)		(28,54)
	PÄ	1-20	+0,339 +0,341	+ 4,95 + 4,98				(109,5)		(28,54)
Essig- säure	Ä	1-22	-0,85 -0,84	-11,07 -11,04	218		55,3	55,7		13,01
	Ac	1-22	-0,77 -0,76	-10,12 - 9,93	233		54,4	54,0		13,01
	MC	1-17	-0,30 -0,29	- 4,80 - 4,66	108		55,5	56,0		13,01
Propion- säure	Ä	1-22	-1,34 -1,34	-14,83 -14,81	186	+ 31,9	72,5	72,6	17,6	17,54
	Ac	1-22	-1,22 -1,23	-12,91 -12,97	198		70,5	70,9		17,54
	MC	1-17	-0,79 -0,79	-10,24 -10,25	52	+ 41,6	73,8	73,3	17,6	17,54
Butter- säure	Ä	1-22	-1,77 -1,79	-15,76 -15,92	161		89,7	89,5	22,2	22,20

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Substanz	Lösungs- mittel	Konz. mg/g	δ 1/Mol	b_e g/g	b_d (g/ml) (mg/g)	b_n mg/g	$V_{exp.}$ ml/Mol	$V_{ber.}$ ml/Mol	$R_{exp.}$ ml/Mol	$R_{ber.}$ ml/Mol
Butter- säure	Ac	1-22	-1,67 -1,68	-14,89 -15,02	172		87,7	87,9		22,20
	MC	1-17	-1,18 -1,20	-12,88 -13,13				90,5		22,20
Valerian- säure	Ä	1-22	-2,16 -2,16	-16,60 -16,57	145	+47,9		106,4	26,9	26,84
	Ac	1-22	-1,98 -1,97	-15,26 -15,15				104,9		26,84
	MC	1-17	-1,54 -1,55	-14,53 -14,55				125,1		26,84
Capron- säure	Ä	1-22	-2,54	-17,16	130	+55,8	123,6	123,2	31,6	31,50
	Ac	1-22	-2,36	-15,96	137	+62,8	122,1	121,9	31,8	31,50
	MC	1-17	-1,87	-15,50	-35	+18,4	125,2	142,4	31,8	31,50
Capryl- säure	Ä	1-22	-3,33 -3,39	-18,13 -18,46	119		156,6	157,0		40,76
	Ac	1-22	-3,11 -3,11	-16,96 -16,95				155,8		40,76
	MC	1-17	-2,62 -2,58	-17,48 -17,20	-61 -59		159,7 159,3	159,7		40,76
Benzoe- säure	Ac	5-200	-2,40 -2,39	-15,43 -15,36	309		94,3		33,8	
	MC	3-112	-2,03	-15,95	190 190		101,9 101,9		33,5 33,3	
Malon- säure	Ä	5-170	-1,15 -1,17	-1,65 -1,83	414	+69,5	62,6	61,1	18,9	18,7
	MC	4-120	+0,14 +0,15	+1,29 +1,38	370	+48,1	66,6	65,5	18,9	18,7
Bern- stein- säure	Ä	4-90	-2,18 -2,18 -2,16	-14,55 -14,52 -14,42	377 387	+74,7	77,6 76,8	78,0	23,2	23,4
	Ac	3-30	-1,54 -1,63	-10,23 -10,78	400	+84,0	73,7		23,1	23,4
	MC	4-120	-0,76 -0,78	-5,97 -6,19	322 322	+52,4	81,8 81,8	82,7	23,3	23,4
	BC	7-50	-0,10 -0,12	-0,72 -0,88	336	+35,1	82,3		23,2	23,4
	Ä	7-100	-2,06	-12,26	339	+78,7	95,6	94,8	28,4	28,1
Glutar- säure	MC	4-120	-0,77 -0,76	-5,58 -5,53	267	+52,4	99,3	99,9	27,9	28,1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Substanz	Lösungs- mittel	Konz. mg/g	δ 1/Mol	b_ϵ g/g	b_d (g/ml) (mg/g)	b_n mg/g	$V_{exp.}$ ml/Mol	$V_{ber.}$ ml/Mol	$R_{exp.}$ ml/Mol	$R_{ber.}$ ml/Mol
Adipin- säure	Ä	7-100	-2,54 -2,48	-13,67 -13,34			112,6	111,7	32,3	32,8
	Ac	3-30	-2,02	-10,86	336	+ 95,0	106,6		33,1	32,8
	MC	4-120	-1,12 -1,13	- 7,39 - 7,42	218	+ 54,8	117,5	117,2	32,6	32,8
	BC	5-80	-0,15	- 1,32	254	+ 39,8	116,8		32,8	32,8
Pimelin- säure	Ä	7-100	-2,82	-13,84	293	+ 80,5	127,8	128,5	37,1	37,5
	MC	4-120	-1,40	- 8,42	188	+ 56,1	134,3	134,4	37,6	37,5
Kork- säure	Ä	7-100	-3,01 -3,00	-13,60 -13,56	267	+ 82,4	146,1	145,4	42,3	42,2
	MC	4-120	-1,75 -1,75	- 9,64 - 9,63	155 154	+ 55,2 + 55,2	152,0 152,0	151,7	42,3 42,3	42,2
Azelain- säure	Ä	7-100	-3,31 -3,52	-13,84 -14,70	314	+ 80,4	161,5	162,2	46,8	46,9
	MC	4-120	-2,11 -2,11	-10,76 -10,79	139	+ 56,6	168,3	168,9	46,8	46,9
Sebacin- säure	Ä	3-30	-3,96 -4,00	-15,42 -15,64	239	+ 86,0	179,1	179,1	51,7	51,5
	MC	5-80	-2,54 -2,45	-11,72 -11,65	108 110	+ 56,9 + 56,4	186,8 186,4	186,1	51,8 51,6	51,5 51,5
Fumar- säure	MC	2-60	-0,96	- 7,93	313 314	+ 71,4	81,2 81,4		24,3	
Malein- säure	Ac	5-70	(+1,71	+11,56)	437	+111,4	65,6		23,4	
	MC	1-80	+1,82 +1,77	+15,10 +14,65	354	+ 80,6	77,5		24,0	
Phtal- säure	MC	2-80	-0,86 -0,77	- 4,97 - 4,47	348 343	+138,3 +140,6	111,6 111,2		41,0 40,0	
Isophtal- säure	MC	1-80	-2,14 -2,14	-12,40 -12,36	316	+137,2	116,0		40,9	
Aceton	Ä	2-35	-0,61 -0,59	- 8,2 - 8,0	7		73,2			16,2
	MC	2-33	+0,35 +0,37 +0,36	+ 5,8 + 6,1 + 5,9	-191		72,5			16,2
Cyclo- pentanon	Ä	2-35	-1,25 -1,24	-11,5 -11,5	141	+ 65,7	88,2		23,2	23,2
	Ac	2-40	-0,72 -0,68	- 6,6 - 6,2	144	+ 69,0	87,5		23,2	23,2

Tabelle 3 (Schluss)

Substanz	Lösungs- mittel	Konz. mg/g	δ 1/Mol	b_e g/g	b_d (g/ml) (mg/g)	b_n mg/g	$V_{exp.}$ ml/Mol	$V_{ber.}$ ml/Mol	$R_{exp.}$ ml/Mol	$R_{ber.}$ ml/Mol
Cyclo- pentanon	MC	2-33	-0,35	- 4,0	-21	+ 33,9	89,5		23,2	23,2
			-0,37	- 4,3						
Cyclo- hexanon	Ä	2-35	-1,14	- 9,1				102,7		27,9
			-1,20	- 9,5						
	Ac	2-40	-0,52	- 4,1				102,0		27,9
			-0,51	- 4,0						
MC	2-33	-0,15	- 1,4	104,0	27,9					
		-0,16	- 1,5							
Cyclo- heptanon	Ä	2-35	-1,62	-11,2				117,2		32,3
			-1,62	-11,2						
	Ac	2-38	-0,93	- 6,4				116,5		32,3
			-0,92	- 6,3						
	MC	2-33	-0,57	- 4,9				118,5		32,3
			-0,57	- 4,9						

Tabelle 4. Partielle Molvolumen der Gruppen

Substanz	Gruppe	ml/Mol*)			
		Ä	Ac	MC	reine Fl.
Bromalkane	(-CH ₂ -) (-Br + -H)				16,5 41,9
Monocarbonsäuren	(-CH ₂ -) (-COOH + -H)	16,9 ± 0,2	17,0 ± 0,6	17,3 ± 0,4	
Dicarbonsäuren	(-CH ₂ -)	16,9 ± 0,3	37,0 ± 1,8	38,0 ● 1,8	
	(2. -COOH)	44,2 ± 1,8		48,3 ± 1,1	

*) Fehlerangabe für 95%-Sicherheitsschwelle

Tabelle 5. Fehler der b_e -Messwerte

Lösungs- Substanz	Ä	Ac	MC	PÄ
Bromalkane . . .	0,11 (7)	0,05 (7)	0,12 (6)	0,03 (4)
Monocarbonsäuren	0,17 (5)	0,14 (5)	0,37 (5)	
Dicarbonsäuren .	0,07 (5)	0	0,22 (9)	
Ketone	0,24 (4)	0,39 (3)	0,25 (4)	

analoge Leitfähigkeit zeigt auch Glutarsäure. Die übrigen Dicarbonsäuren zeigten keine Leitfähigkeitsänderungen, die grösser als $0,1 \cdot 10^{-6}$ /Ohm·cm waren. Die Leitfähigkeiten der Monocarbonsäurelösungen waren von derselben Grössenordnung. Die Leitfähigkeit von Maleinsäure in Aceton und Methylcellosolve war bei 50 mg/g in der Grössenordnung von $10 \cdot 10^{-6}$ /Ohm·cm. Damit muss auf eine merkliche Ionisation geschlossen werden, welche die Resultate verfälscht.

4. Beziehungen zwischen Dipolmoment und dielektrischem Inkrement

41. Um eine Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstanten einer Flüssigkeit und ihrem Dipolmoment zu erhalten, stellte ONSAGER folgendes Modell auf¹²⁾: Die Dipolmolekeln sind isotrope Kugeln, in deren Zentrum sich ein mathematischer Dipol μ befindet und die eine Polarisierbarkeit α aufweisen. Die Umgebung dieser Kugeln wird durch ein isotropes Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ dargestellt. Diese Dipole sind im Raum statistisch orientiert und beeinflussen sich gegenseitig nicht. Das Dipolmoment hat ein Reaktionsfeld zur Folge. Der Radius der Kugel wird durch die Gleichung

$$V = 4\pi a^3 N_L / 3$$

definiert. Für ein solches System wird die folgende Beziehung zwischen mikroskopischen und makroskopischen Grössen erhalten:

$$(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)/12\pi\epsilon = \sum_k N_k [\alpha_k + \mu_k^2/3kT(1 - f_k\alpha_k)] / (1 - f_k\alpha_k). \quad (1)$$

Sie wird vielen Fällen gerecht, wenn keine zu grosse Genauigkeit angestrebt wird.

In polaren Lösungsmitteln kommt der Form der Molekel eine erhöhte Bedeutung zu. SCHOLTE¹³⁾ zeigte, dass für Ellipsoidform sich das innere Feld um den Faktor

$$k = (2\epsilon + 1)/3(\epsilon + (1 - \epsilon)\xi_a) \quad (2)$$

ändert, wobei ξ_a der Wert des elliptischen Integrals für bestimmte Achsenverhältnisse ist. Er wurde von ROSS & SACK für den Fall, dass das Dipolmoment in der längsten Hauptachse liegt, ausgerechnet und aufgezeichnet¹⁴⁾¹⁵⁾. FROOD & DEKKER bewiesen, dass eine Verschiebung des Dipols aus dem Zentrum die obigen Beziehungen in erster Näherung nicht beeinflusst¹⁶⁾.

In polaren Flüssigkeiten kommt es häufig vor, dass die Dipole gegeneinander nicht mehr statistisch orientiert sind, m. a. W. dass der Flüssigkeit eine bestimmte Nahstruktur zukommt. Damit fällt eine wesentliche Voraussetzung der ONSAGER'schen Theorie dahin. KIRKWOOD und FRÖHLICH¹⁷⁾ konnten zeigen, dass durch Einführung eines Strukturfaktors g , welcher der Anisotropie der näheren Umgebung Rechnung trägt, Gleichungen vom ONSAGER'schen Typus wieder befriedigende Resultate liefern.

Es hat nicht an z. T. erfolgreichen Versuchen gefehlt, obige Theorien zu verbessern¹⁸⁾. Das Ziel war stets, aus dem Wert der reinen Flüssigkeit das Dipolmoment für den Gaszustand zu berechnen. Wie wir an anderer Stelle zeigten¹⁹⁾, ist ein solches Ansinnen nicht immer zulässig. Ausserdem kann

¹²⁾ L. ONSAGER, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

¹³⁾ T. G. SCHOLTE, *Physica* **15**, 437, 450 (1949); *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **70**, 50 (1951).

¹⁴⁾ I. G. ROSS & R. SACK, *Proc. physic. Soc.* **B 63**, 893 (1950).

¹⁵⁾ J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Scient. Publ., 1955.

¹⁶⁾ D. G. FROOD & A. J. DEKKER, *J. chem. Physics* **20**, 1030 (1952).

¹⁷⁾ J. G. KIRKWOOD, *J. chem. Physics* **7**, 911 (1939); H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, Clarendon Press, 1949.

¹⁸⁾ W. F. BROWN, *Handbuch der Physik*, Bd. 17, Springer, 1956.

¹⁹⁾ CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1971 (1958).

man sich angesichts der Tatsache, dass bereits in unpolaren Lösungsmitteln nicht erklärbare Unterschiede der gemessenen Dipolmomente von bis zu 10% auftreten und dass ausserdem in polaren Flüssigkeiten die Vernachlässigung des Nichtkontinuumcharakters stärker ins Gewicht fällt, fragen, ob es überhaupt sinnvoll sei, eine grössere Genauigkeit als 5–10% für eine allgemein gültige Theorie zu verlangen. Insbesondere ist abzulehnen, dem Zahlenwert des experimentellen Korrelationsparameters, in den alle Unbekannten hineinsteckt werden, eine allzu grosse Bedeutung beizumessen.

42. Wir stellten uns die Frage, inwiefern auf Grund obiger einfacher Beziehungen Dipolmomente in polaren Gemischen bestimmt werden können und welcher Art allfällige Korrekturen sind, falls das Dipolmoment als bekannt vorausgesetzt wird. Löst man kleine Mengen eines Stoffes in einem Lösungsmittel, so findet man in den meisten Fällen folgende Beziehungen, die im folgenden stets vorausgesetzt werden:

$$\begin{aligned}d &= d_0 + b_d w_1 \\n &= n_0 + b_n w_1 \\ \epsilon &= \epsilon_0 + b_\epsilon w_1\end{aligned}\quad (3)$$

Leitet man Gleichung (1) für ein Zweikomponentensystem nach w_1 ab, so erhält man für den Grenzwert $w_1 \rightarrow 0$ ²⁰⁾:

$$\begin{aligned}P_1 &= [R_1 + N_L 4\pi\mu_1^2/9kT(1 - CR_1/V_1)]/(1 - CR_1/V_1) = A(V_1 + B\delta); \\A &= (\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)/9\epsilon_0; C = (2\epsilon_0 - 2)/(2\epsilon_0 + 1); \\B &= [V_0/(2\epsilon_0^2 + 1)/\epsilon_0(\epsilon_0 - 1) - 12R_0[1 - 9\epsilon_0R_0/2(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)(1 - \alpha_0 f_0)V_0] \\ &\quad \cdot / (2\epsilon_0 + 1)(1 - \alpha_0 f_0)V_0].\end{aligned}\quad (4)$$

Daraus berechnet sich das Dipolmoment:

$$\begin{aligned}\mu_k &= 0,2212 \left[(1 - CR_1/V_1) (A(1 - CR_1/V_1) (V_1 + B\delta) - R_1) \right]^{\frac{1}{2}}, \\ P_\mu &= A(1 - CR_1/V_1) (V_1 + B\delta) - R_1 \quad (25^\circ C).\end{aligned}\quad (5)$$

Die Konstanten sind nur vom Lösungsmittel abhängig. Das nach (5) berechnete Dipolmoment muss noch nach Gleichung (2) für die Ellipsoidform korrigiert werden:

$$\mu_E^2 = k\mu_k^2. \quad (6)$$

43. Für die Herleitung der Gleichung (4) wurden keine Wechselwirkungen zwischen den Molekeln berücksichtigt. In polaren Gemischen sind diesen aber Rechnung zu tragen. Da auf die Konzentration Null des Gelösten extrapoliert wird, spielen die Wechselwirkungen der Lösungsmittelmolekeln untereinander keine Rolle, denn in der Ableitung wird nicht auf ihre mikroskopische Struktur eingegangen. Voraussetzung ist, dass diese nicht durch die gelösten Molekeln gestört werden. Die Wechselwirkungen zwischen diesen können *per definitionem* vernachlässigt werden. Diese Wechselwirkungen, die von Fuoss für unpolare Lösungsmittel berechnet wurden²¹⁾, werden bei der Verwendung polarer

²⁰⁾ Da immer mit diesem Grenzwert gerechnet wird, lassen wir im folgenden den Index ₀ für das Lösungsmittel weg.

²¹⁾ R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1031 (1934), Chem. Reviews **17**, 27 (1935).

Lösungsmittel kleiner. Eine starke Eigenstruktur des Lösungsmittels kann jedoch zu einer «passiven Assoziation» der darin gelösten Substanz führen, wie sie durch Ergebnisse der RAMAN-Spektroskopie von WOLFF am System Alkan-Aceton nahegelegt wird²²⁾.

Für die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekeln einerseits und gelöster Substanz andererseits kann der Korrelationsparameter g verwendet werden. Dieser ergibt sich in diesem Fall aus dem Verhältnis von experimentell bestimmter zu berechneter Orientierungspolarisation.

Die Voraussetzung, dass die Lösungsmittelstruktur durch die gelöste Molekel nicht gestört werde, dürfte in polaren Gemischen in den wenigsten Fällen zutreffen und ist u. E. eine der Hauptschwierigkeiten für die Interpretation solcher Messungen. Sowohl Molvolumen und Molrefraktion wie auch die Molpolarisation des Lösungsmittels hängen von der Konzentration der gelösten Substanz ab und täuschen falsche Grössen für diese vor. Der Einfluss auf die ersteren beiden darf wohl vernachlässigt werden, für die letztere muss aber eine Korrektur angebracht werden, die der folgenden Relation Rechnung trägt:

$$P_{\mu 1 \text{ exp}} = P_{\mu 1} + (\partial P_0 / \partial w_1)_{w_1} = 0. \quad (7)$$

SMITH versucht den durch (7) formulierten Fehler abzuschätzen und stellt dafür die folgende Beziehung auf¹⁵⁾:

$$\partial P_0 / \partial w_1 = (\partial P_0 / \partial \pi) \cdot (\partial \pi / \partial \varepsilon) \cdot (\partial \varepsilon / \partial w_1) = (\partial P_0 / \partial \pi) \cdot (\partial \varepsilon / \partial w_1) \cdot 3 / (\varepsilon + 2)^2,$$

worin für $\lim w_1 \rightarrow 0$ $\varepsilon = \varepsilon_0$ wird. Er macht die Voraussetzung, dass $\partial P_0 / \partial \pi$ über den ganzen Konzentrationsbereich konstant sei und bestimmte diesen Wert durch Messung am reinen Lösungsmittel ($w_1 = 0$) und an einer verdünnten Lösung des Lösungsmittels in einer unpolaren Flüssigkeit ($w_0 = 0$). Dass eine solche Korrektur nur qualitativ zutreffen kann, geht aus einer Arbeit von OSTER hervor, der die Strukturfaktoren als Funktion der Mischungsverhältnisse organischer Flüssigkeiten berechnet und dabei für Systeme polarer in unpolaren Stoffen Minima für die g -Faktoren erhält²³⁾. Ähnliche Untersuchungen allerdings ohne ein Minimum des Korrelationsfaktors zu finden, führten JOERGES, NIKURADSE & ULBRICH durch²⁴⁾.

BUCKINGHAM korrigiert den Einfluss des Gelösten auf die Lösungsmittelstruktur mit einem $\partial P_0 / \partial x_1$ -Wert, den er mit Hilfe einer unpolaren Substanz für jedes Lösungsmittel bestimmt²⁵⁾. Er macht dabei die Voraussetzung, dass dieser Wert unabhängig von der gelösten Substanz sei. Auf die Zulässigkeit solcher Korrekturen wird im fünften Abschnitt eingegangen. Sowohl SMITH wie BUCKINGHAM gebrauchen die Vereinfachung, dass für den Reaktionsfeldterm der Wert für die Dielektrizitätskonstanten des reinen Lösungsmittels eingesetzt wird. Dies kann *per definitionem* nicht richtig sein, da die gelöste Molekel ja die nähere Umgebung verändert. Es ist aber gerade diese nähere Umgebung, die den Reaktionsfeldterm bestimmt.

²²⁾ H. WOLFF & K. BERNSTORFF, Z. physikal. Chem. **14**, 208 (1958).

²³⁾ G. OSTER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2036 (1946).

²⁴⁾ M. JOERGES-HEIDEN, A. NIKURADSE & R. ULBRICH, Z. Naturforsch. **9a**, 38 (1954).

²⁵⁾ A. D. BUCKINGHAM, Austral. J. Chemistry **4**, 323 (1953).

Unter der Voraussetzung, dass sich Molvolumen und Molrefraktion additiv verhalten, kann man die Gleichung (2) für ein Assoziat ableiten, bei dem sich eine Molekel des Gelösten mit m Molekeln des Lösungsmittels verbindet. In erster Näherung erhält man wieder Gleichung (4), wobei aber das Molvolumen und die Molrefraktion durch diejenigen des Komplexes ersetzt werden müssen:

$$V_1 \longrightarrow V_1 + mV; R_1 \longrightarrow R_1 + mR.$$

Für das dielektrische Inkrement wird der Wert der unassoziierten Molekeln eingesetzt. Damit macht man die Annahme, dass ein Komplex gebildet wird, der sich innerhalb des Lösungsmittels als Ganzes orientiert und dessen Lebensdauer lang gegenüber einer Messperiode ist, was beispielsweise für Fettsäuren in Benzol beobachtet werden kann, wo zwei Fettsäuren dimerisieren.

5. Diskussion

51. Äthanol, Aceton und Methylcellosolve sind drei grundsätzlich verschiedene Lösungsmitteltypen. Von Äthanol ist bekannt, dass es in reinen Flüssigkeit Ketten bildet²⁶⁾ 27). Aceton darf als unspezifisch assoziierte Flüssigkeit betrachtet werden, für die keine Wasserstoffbrücken festgestellt wurden. Über Methylcellosolve ist u. W: nichts bekannt; der Strukturfaktor und seine funktionellen Gruppen lassen aber vermuten, dass eine dreidimensionale Struktur gebildet wird, wobei Wasserstoffbrücken zwischen Äther- und Alkoholgruppen eingegangen werden. Die vorzüglichen Lösungseigenschaften sind ein Hinweis auf seinen amphoteren Charakter; potentiometrische Titrations lassen sich in Cellosolve gut ausführen²⁸⁾, wobei für die Autoprotolysekonstante ein Wert von 16 abgeschätzt werden kann. Butylcellosolve besitzt ähnliche Eigenschaften, nur ist seine Dielektrizitätskonstante kleiner. Polyäther hat vermutlich ähnlich wie Aceton keine ausgesprochene Eigenstruktur.

52. Mit Ausnahme der niedersten Dicarbonsäuren besitzen alle Glieder der homologen Reihen praktisch dasselbe Dipolmoment. Es ist nicht anzunehmen, dass einzelne Glieder dieser Reihen spezielle Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eingehen, da die Lösungsmittelstruktur im Gegensatz zu der von Festkörpern nicht so starr ist, dass spezielle Dimensionen bevorzugt würden. Von den Bromiden kann erwartet werden, dass sie ähnlich wie Kohlenwasserstoffe keine Komplexe mit dem Lösungsmittel bilden. Allfällige Korrekturen sind daher auf einen Volumeneffekt zurückzuführen. Die Fettsäuren besitzen an einem Ende der Molekel eine funktionelle Gruppe, von der bekannt ist, dass sie mit allen von uns verwendeten Lösungsmitteln Wasserstoffbrücken eingehen kann. Das andere Ende ist ein Kohlenwasserstoffrest, d. h. es ist zu erwarten, dass ähnliche Volumenkorrekturen wie für die Bromide gelten, wozu noch eine für die ganze Reihe gleiche Korrektur für die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kommt. Die Dicarbonsäuren bilden eine Erweiterung, indem beide Enden der Molekel mit Wasserstoffbrücken-bildenden funktionellen Gruppen besetzt sind. Da bei Glutarsäure und länger-kettigen Säuren nahe-

²⁶⁾ Mme DALBERT, M. MAGAT & A. SURDUT, Bull. soc. chim. France **16**, D345 (1949).

²⁷⁾ C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, 1955.

²⁸⁾ T. GÄUMANN, Diplomarbeit ETH, 1948.

zu freie Rotation auftritt⁵⁾, sollte die Orientierungspolarisation für die Dicarbonsäuren fast die Doppelte der Monocarbonsäuren sein. Falls die Volumenkorrekturen unabhängig vom Kohlenwasserstoffcharakter des Gelösten und nur von seiner Raumerfüllung abhängig sind, sollte jenes auch in polaren Lösungsmitteln zutreffen. Zur gleichen Kontrolle dienen einige andere gemessene Substanzen, die nicht in die homologen Reihen gehören.

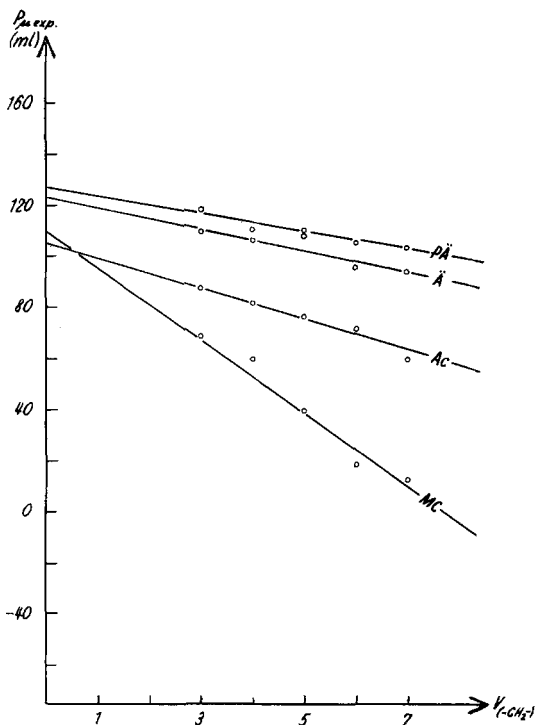


Fig. 1 a). Bromalkane
Polarisation als Funktion des Alkanrest-Volumens

Die nach Gleichung (5) berechneten Orientierungspolarisationen $P_{\mu_{exp}}$ sind in der Tab. 7 und in Fig. 1 zusammengestellt. Der Messfehler lässt sich für die verwendeten Lösungsmittel zu ungefähr

$$\Delta P \cong 100 \Delta \delta + 3 \Delta V$$

abschätzen, wobei der zweite Term durch die Verwendung ausgeglichener Werte überbewertet wird. Mit den Zahlenwerten des dritten Abschnitts ergibt sich so ein Fehler in der Polarisation von ca. 6 ml/Mol. Aus der Fig. geht hervor, dass die Polarisationen der homologen Reihen nicht wie in den unpolaren Lösungsmitteln konstant, sondern innerhalb der Fehlergrenzen lineare Funktionen der Volumina sind. Dies besagt, dass Korrekturen nach der im vierten Abschnitt erwähnten Art angewendet werden müssen.

53. Das Dipolmoment ist innerhalb einer homologen Reihe konstant. Mit wachsender Kettengliederzahl ändern sich nur Volumen und Form der Molekel.

Eine elegante, wenn auch rein empirische Art der Korrektur besteht darin, die Polarisation für das Volumen der funktionellen Gruppe mit Hilfe der Regressionsgeraden auszurechnen. Dies setzt voraus, dass der Volumeneffekt unabhängig von den Atomen sei, die dieses Volumen ausmachen. Diese Voraussetzung muss nicht richtig sein, die Methode hat aber den Vorteil, dass sie ein für alle funktionellen Gruppen genau definiertes Extrapolationsverfahren

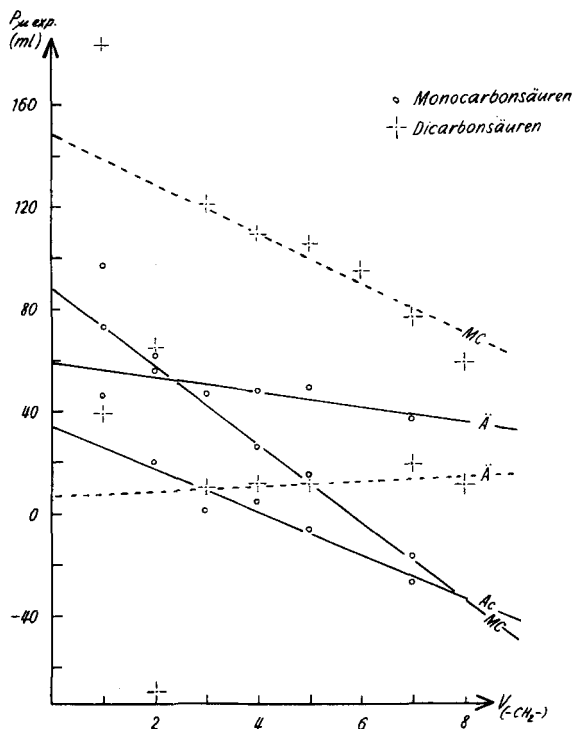


Fig. 1 b). Carbonsäuren

Polarisation als Funktion des Alkanrest-Volumens

darstellt. Diese Zerlegung ist ähnlich derjenigen, wie sie von WORK & TRÉHU für Hochpolymere vorgeschlagen wurde²⁹⁾. Die extrapolierten Polarisationen mit ihren Fehlern, sowie ihre Steigungen als Funktion des Volumens pro CH_2 -Gruppe sind in Tab. 6 zusammengestellt. Der Abfall pro CH_2 -Gruppe ist für die Dicarbonsäuren kleiner als für die monosubstituierten Reihen. Eine Substitution an beiden Enden erniedrigt offenbar den Einfluss des unpolaren Rests. Dessen Einfluss ist am grössten in Methylcellosolve und am kleinsten in Äthanol. Die postulierte dreidimensionale Eigenstruktur des ersteren wird offenbar durch die gelösten Molekeln gestört, so dass die Polarisation des Lösungsmittels und damit scheinbar die Polarisation der Substanz verkleinert wird. In Äthanol kann die Substanz ohne Zerstörung der Kettenstruktur des Alkohols gelöst werden.

²⁹⁾ R. N. WORK & Y. M. TRÉHU, J. appl. Physics **27**, 1003 (1956).

Tabelle 6. *Partielle Polarisationen der Gruppen*

Substanz	Gruppe	ml/Mol			
		Ä	Ac	MC	PÄ
Bromalkane .	(-CH ₂ -)	-4,2 ± 4,2	-6,0 ± 0,8	-14,3 ± 3,0	-3,5 ± 1,1
	(-Br + -H)	123,1 ± 14	105,7 ± 5,5	109 ± 15	126,8 ± 4,7
Monocarbon- säuren . . .	(-CH ₂ -)	-3,0 ± 1,9	-8,5 ± 3,9	-15,4 ± 1,7	
	(-COOH + -H)	60 ± 14	35 ± 15	89,7 ± 8,2	
Dicarbonsäuren	(-CH ₂ -)	+0,7 ± 1,9		-11,8 ± 2,6	
	(2 -COOH)	8 ± 11		159 ± 15	
Monocarbon- säuren + 1 Lsgm.-Mol.	(-CH ₂ -)	-5,3 ± 2,5	-9,4 ± 4,0	-16,2 ± 2,6	
	($\left[\begin{array}{c} -\text{COOH} \\ +\text{L} \end{array} \right] + -\text{H}$)	252 ± 19	276 ± 23	299 ± 18	
Dicarbonsäuren + 1 Lsgm.- Mol.	(-CH ₂ -)	-		-11,3 ± 1,8	
	($2 \left[\begin{array}{c} -\text{COOH} \\ +\text{L} \end{array} \right]$)	466 ± 53		439 ± 10	

Neben den Polarisationen der funktionellen Gruppen sind auch die Dipolmomente angegeben, die sich unter Verwendung der Werte der Tab. 4 berechnen lassen. Für die Bromide erhält man eine gute Übereinstimmung mit dem Wert in unpolaren Lösungsmitteln. Dies bestätigt die Vermutung, dass diese Substanzklasse keine Komplexe mit Wasserstoffbrückenbildnern eingeht. Die Polarisationen für die Säuren in Alkohol ergeben Dipolmomente, die nicht mit den bekannten Werten übereinstimmen. Das Moment der Monocarbonsäuren lässt sich damit erklären, dass eine Wasserstoffbrücke zu einer Alkoholmolekel gebildet wird, deren Moment demjenigen der Carboxylgruppe teilweise entgegengerichtet ist. Dasselbe trifft auch auf die Lösungen in Aceton zu. Die ausserordentlich kleine Polarisation für die Dicarbonsäurereihe in Äthanol ist nur auf Grund unserer Messungen nicht erklärbar. Die Dipolmomente der Säuren in Methylcellosolve stimmen erstaunlicherweise ausserordentlich gut mit dem Wert in Dioxan überein. Man kann sich aber fragen, wieweit dieser Wert zufällig ist, da eine Wasserstoffbrücke mit dem Lösungsmittel als nahezu sicher erscheint. Das Moment der Cellosolvemolekel, zu der eine Wasserstoffbrücke gebildet wird, ist offenbar so gerichtet, dass der richtige Wert der Carboxylgruppe vorgetäuscht wird. Messungen an Harnstoffen, über die wir in einer späteren Mitteilung berichten werden, zeigen, dass diese Übereinstimmung der Momente keine allgemeine Erscheinung ist.

Am Schluss der Tab. 6 sind die Werte für eine Assoziatbildung aufgeführt. Das Lösungsmittel übt einen dominanten Einfluss aus, so dass richtigerweise die Polarisation der Dicarbonsäuren nahezu das Doppelte derjenigen der Monocarbonsäuren beträgt. Das zu erwartende Dipolmoment eines solchen Komplexes ist nicht bekannt. Nur weitere Untersuchungen können zeigen, ob eine solche Annahme den Tatsachen zu entsprechen vermag.

54. Von verschiedenen Autoren wird eine Korrektur für die Polarisation so bestimmt, dass ihr Fehlbetrag für eine bestimmte Modellsubstanz gemessen und dieser Wert als Referenzwert, sei es pro Molekel, sei es pro Volumeneinheit, verwendet wird. Die Ergebnisse der homologen Reihen zeigen, dass erstere Methode nicht

Tabelle 7

Substanz	ml/Mol												D μ_{Lit}
	Ä			Ac			MC			PÄ			
	$P_{\mu\text{exp.}}$	$P_{\mu\text{korr.}}$	$P_{\mu\text{ber.}}$	$P_{\mu\text{exp.}}$	$P_{\mu\text{korr.}}$	$P_{\mu\text{ber.}}$	$P_{\mu\text{exp.}}$	$P_{\mu\text{korr.}}$	$P_{\mu\text{ber.}}$	$P_{\mu\text{exp.}}$	$P_{\mu\text{korr.}}$	$P_{\mu\text{ber.}}$	
<i>Alkane</i>													
n-Heptan	-18,0	0		-55	0		-139	0		-49	0		0
Benzol	-5,5	0		-59	0		-93	0					
<i>Bromalkane</i>													
1-Br-Propan	109	120	125	88	112	125	68	154	125	118	148	115	2,15G ³⁰⁾
1-Br-Butan	106	119	125	81	121	125	49	150	125	110	145	117	2,15G ³⁰⁾
1-Br-Pentan	108	123	126	76	122	125	39	158	125	110	151	117	(2,15G)
1-Br-Hexan	95	112	126	71	122	126	18	152	125	105	151	117	(2,15G)
1-Br-Heptan	94	113	126	59	122	126	12	162	125	103	155	118	2,15G ³¹⁾
2-Br-Propan	146		129	143		128	110		128	145		121	2,19G ³⁰⁾
2-Br-Butan	145		131	148		131	109		131	139		130	2,20G ³⁰⁾
<i>Monocarbonsäuren</i>													
Essigsäure	73	80	74	46	67	74	97	150	73				1,68B ¹⁵⁾
Propionsäure	56	65	72	20	47	61	62	131	74				1,68B ¹⁵⁾
Buttersäure	47	58	73	1	34	73	86	137	72				1,65B ¹⁵⁾
Valeriansäure	48	61	73	5	43	73	26	128	74				(1,65B)
Capronsäure	49	64	73	-6	40	73	15	133	72				(1,65B)
Caprylsäure	37	56	74	-27	31	74	-17	133	73				(1,65B)
Benzoessäure				-98		74	-75		76				1,61B ¹⁵⁾
<i>Dicarbonsäuren</i>													
Malonsäure	39	47	190				184	245	183				2,58D ⁵⁾
Bernsteinsäure	-69	-59	132	-33	-3	124	76	152	128	81		124	2,15D ⁵⁾
Glutarsäure	10	22	165				121	212	160				2,41D ⁵⁾
Adipinsäure	12	26	150	-6	36	146	109	213	149	117		147	2,33D ⁵⁾
Pimelinsäure	12	28	163				106	230	159				2,41D ⁵⁾
Korksäure	48	66	162				95	235	158				2,40D ⁵⁾
Azelainsäure	19	39	156				77	233	154				2,37D ⁵⁾
Sebacinsäure	11	33	163				59	250	159				2,41D ⁵⁾
Fumarsäure							43		169				2,46D ⁵⁾
Maleinsäure							452		286				3,18D ⁵⁾
Phthalsäure							115		207				2,60D ⁵⁾
Isophthalsäure							-62		156				2,27D ⁵⁾
<i>Ketone</i>													
Aceton	192		213	244		208	255		209				2,85G ¹⁵⁾
Cyclopentanon	126		222	155		221	158		219				2,86B ³²⁾
Cyclohexanon	189		260	266		259	234		257				3,08B ³²⁾
Cycloheptanon	168		255	202		254	201		252				3,04B ³²⁾

³⁰⁾ L. G. GROVES & S. SUGDEN, J. chem. Soc. **1937**, 158.³¹⁾ C. P. SMYTH & K. B. McALPINE, J. chem. Physics **3**, 347 (1935).³²⁾ HS. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **34**, 39 (1951).

richtig sein kann. Letztere kann auch keine Allgemeingültigkeit beanspruchen, wie beispielsweise die Polarisierungen der sekundären Bromide oder der Ringketone zeigen. Die Form der Molekel hat einen Einfluss auf die Grösse der Korrektur.

Für die homologen Reihen wurde aus dem Wert für Heptan die Volumenspolarisation bestimmt und für jede Substanz entsprechend ihrem Molvolumen eine Korrektur berechnet. Die so bestimmten Polarisierungen $P_{\mu\text{korrr}}$ sind in Tab. 7 den nach den bekannten Dipolmomenten zu erwartenden Polarisierungen $P_{\mu\text{ber}}$ gegenübergestellt. Angesichts des Fehlers in den Polarisierungen ist die Übereinstimmung gut, wobei sich ähnliche Aussagen wie in Abschnitt 53 machen lassen. Es fällt jedoch sofort auf, dass die Korrekturen nur für die langgestreckten Ketten gelten, d. h. für Molekeln, deren Form derjenigen von Heptan ähnlich ist. Es ist demzufolge möglich, mit Hilfe einer für einen Kohlenwasserstoff bestimmten Korrektur Polarisierungen in polaren Lösungsmitteln zu bestimmen, wobei aber die Molekel dieses Kohlenwasserstoffes eine ähnliche Form wie die zu messende Molekel haben muss.

Der kleine Gang der korrigierten Polarisierungen mit der Kettengliederzahl kann mit der variablen Ellipsoidform erklärt werden. Der Ellipsoidcharakter ändert sich in einer homologen Reihe nicht so stark, wie dies Messungen an Kalottenmodellen annehmen lassen, da die Molekeln in Lösung nicht ausgestreckte Ketten bilden. Nach EYRING³³⁾ ändert sich die Molekellänge proportional der Wurzel aus der Anzahl der Kohlenstoffatome, welche die Kette bilden. Da die Molekeln annähernd Rotationsellipsoide darstellen, ist das Achsenverhältnis der Ellipse proportional der vierten Wurzel aus dem Verhältnis des Molekelvolumens zu dem hypothetischen Volumen einer Kette, die so kurz ist, dass sie Kugelgestalt besitzt. Dieses Volumen ist unbekannt; für eine bestimmte Molekel kann das Achsenverhältnis nicht ohne weiteres abgeschätzt werden. Nimmt man für die Bromide einen Wert von 25 ml/Mol als Volumen an, bei der die hypothetische Bromidmolekel Kugelgestalt besitzen würde, so erhält man für Brompropan einen Korrekturfaktor k von 0,89 und für Bromheptan einen solchen von 0,87. Dieses Kugelvolumen beeinflusst nur die absolute Grösse dieses Faktors, aber nicht den relativen Unterschied zwischen zwei Gliedern dieser Reihe.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD für sein Interesse. Diese Arbeit wurde in verdankenswerter Weise durch Kredite zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung des Eidg. Volkswirtschaftsdepartements und des Schweiz. Nationalfonds unterstützt.

SUMMARY

The dielectric increments of homologous series of bromides, fatty and dicarboxylic acids in different solvents are measured. The possibility of calculating the dipole moments is examined. It is necessary to apply corrections which depend on the volume of the solute molecules and on their geometric form as well. The possibility of determining these corrections is discussed.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

³³⁾ H. EYRING, *Physical Rev.* **39**, 746 (1932).