

208. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen

5. Mitteilung¹⁾

Relaxationszeiten der Dicarbonsäuren in Methylcellosolve

von Cl. Béguin und T. Gäumann

(27. VIII. 58)

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe berichteten wir u. a. über die Messung der statischen dielektrischen Inkremente der Dicarbonsäuren in Methylcellosolve. Wir zeigten, dass die Ergebnisse analog den Dipolmomentmessungen in Dioxan²⁾ mit der Auffassung freier Rotation für die länger-kettigen Säuren verträglich sind. In dieser Arbeit ergänzen wir diese Messungen durch die Bestimmung der Relaxationszeit dieser Säuren in Methylcellosolve.

1. Verwendete Symbole

ϵ	= Dielektrizitätskonstante = $\epsilon' - j\epsilon''$
ϵ_∞	= Dielektrizitätskonstante für optische Frequenzen = 2,5
ω	= $2\pi\nu$ = Kreisfrequenz
τ	= Relaxationszeit
C	= Kapazität
G	= Leitfähigkeit
w	= Konzentration in g/g
b	= Steigung in Gewichtsbrüchen
σ_0	= Index für das Lösungsmittel
σ_1	= Index für Gelöstes

2. Experimentelle Angaben

21. *Substanzen.* Die Dicarbonsäuren wurden mehrmals umkristallisiert oder sublimiert und mit Hilfe der Elementaranalyse auf Reinheit geprüft²⁾. Heptan wurde über Natrium destilliert und Gas-chromatographisch auf Reinheit geprüft³⁾.

22. *Lösungsmittel.* Vgl. 4. Mitteilung dieser Reihe¹⁾.

23. *RX-Meter.* Die Bestimmung der Relaxationszeit erfolgte über die Messung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit. Verwendet wurde ein RX-Meter der Fa. BOONRON; Messfrequenzen waren 10, 80, 120, 180, 220 und 250 MHz⁴⁾. Über die Art des Zellanschlusses, der Bestimmung der Korrekturen usw. berichteten wir an anderer Stelle⁵⁾. Zur Messung gelangten jeweils 4–5 Konzentrationen. Die Konzentrationsreihe wurde bei jeder Frequenz einmal durchgemessen und hierauf die nächste Frequenz eingestellt. Im Gegensatz zu den früheren Messungen konnte bei dieser Messart der Nullabgleich für jede Frequenz separat erfolgen. Nachteilig ist der grössere Zeitaufwand. Für jede Frequenz wurde über die Regressionsgerade der Anstieg der Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration bestimmt (b_G).

¹⁾ 4. Mitteilung: Helv. **41**, 1933 (1958).

²⁾ CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, Helv. **41**, 1376 (1958).

³⁾ Wir verdanken Herrn Dr. E. KOVÁTS die Gas-Chromatogramme.

⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. F. TANK, Institut für Hochfrequenztechnik an der ETH, für die Ausleihe des Instruments.

⁵⁾ T. GÄUMANN, U. GUGERLI & HS. H. GÜNTHARD, Helv. **39**, 145 (1956).

3. Berechnung der Resultate

Über die Relaxationszeitmessung in polaren Gemischen ist noch relativ wenig bekannt. SCHALLAMACH⁶⁾ stellte die Hypothese auf, dass je nach dem Vorhandensein von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Komponenten die Relaxationszeiten der beiden Komponenten verschmelzen oder getrennt auftreten. Seine Messresultate können diese Aussage aber nicht unbedingt unterstützen, da neben dem Auftreten eines Maximums in der Leitfähigkeits-Frequenzkurve auch noch das Auflösungsvermögen berücksichtigt werden muss, das bei den dielektrischen Relaxationen sehr klein ist. Daher können Relaxationszeiten, die um eine Dekade voneinander getrennt sind, in der dielektrischen Messung eine einzige, allerdings verbreiterte Absorption vortäuschen. Vollends unübersichtlich werden die Tatsachen, wenn die Relaxationszeit über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt wird, da dies gleichzeitig eine Veränderung des Wechselwirkungsgleichgewichts zur Folge haben kann. Untersuchungen von KADABA und WÜRSTLIN bestätigen diese Überlegungen⁷⁾.

Die Erfahrung zeigt, dass die DEBYE'sche Theorie der Dielektrika für die Betrachtung der Relaxationsvorgänge ausreichend ist, wie das häufige Auftreten von COLE-Kreisen bestätigt. Es zeigt sich auch, dass in vielen Fällen mit einer einzigen Relaxationszeit gerechnet werden kann. Der ONSAGER'sche oder KIRKWOOD-FRÖHLICH'sche Ansatz, der für statische dielektrische Messungen herangezogen werden muss, sowie die Erweiterung auf Ellipsoidform der Molekel, ergeben keine reinen COLE-Kreise, wie POLEY nachwies⁸⁾. Die Abweichungen von der Kreisform sind jedoch meist so gering, dass sie innerhalb der Messfehler für Relaxationsvorgänge liegen. Dies gilt insbesondere auch für Messungen an verdünnten Lösungen.

Aus diesem Grunde haben wir uns für die Anwendung eines sehr einfachen Modells entschlossen, um die experimentellen Zahlen zu erklären. Dies um so mehr, als uns die Frequenzlage unserer Messungen nicht erlaubt, Aussagen über das allfällige Auftreten mehrerer Relaxationszeiten zu machen. Das Ersatzschema der Fig. 1a eignet sich sehr gut zur Darstellung der Verhältnisse bei

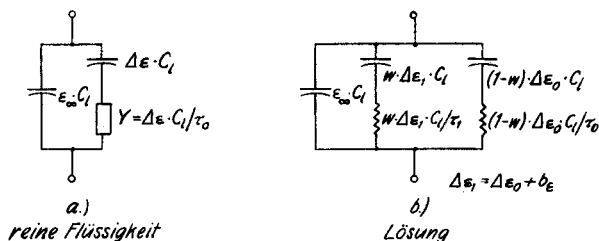


Fig. 1

Ersatzschemata für Dielektrika

⁶⁾ A. SCHALLAMACH, Trans. Farad. Soc. **42A**, 180 (1946).

⁷⁾ P. K. KADABA, Bull. Amer. physical Soc. II **1**, Nr. 5; (1956); vgl. F. WÜRSTLIN & H. THURN, in H. A. STUART, Physik der Hochpolymere, 4. Bd., Springer, 1956.

⁸⁾ J. PH. POLEY, J. chem. Physics **22**, 1456 (1954).

Dielektrika. Falls mehrere, näher beieinander liegende Relaxationszeiten oder ein ganzes Spektrum von solchen auftritt, so wird die Admittanz Y komplex⁹⁾. Andernfalls ist sie eine reine Leitfähigkeit. Wir haben für das Lösungsmittel nur eine einzige Relaxationszeit angenommen. Da sie klein ist, gestatten unsere Messungen keinen genaueren Entscheid. Aus der DEBYE'schen Beziehung

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \Delta\epsilon / (1 + j\omega\tau) \quad j = (-1)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

und den gemessenen Grössen

$$\begin{aligned} C &= \epsilon' C_1 = C_1(\epsilon'_0 + b_{\omega\epsilon}\omega^2 + \dots) \\ G &= \omega\epsilon'' C_1 = G_s + b_{\omega G}\omega^2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

erhält man durch Reihenentwicklung nach der Frequenz und Vernachlässigung der Glieder, die höher als quadratisch in der Frequenz sind, für die Relaxationszeit die Beziehungen

$$\tau_G = b_{\omega G} / C_1 \Delta\epsilon \quad (3)$$

$$\tau_C = (-b_{\omega\epsilon} / C_1 \Delta\epsilon)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Gleichung (4) ist zur Bestimmung der Relaxationszeit weniger geeignet, da eine kleine Änderung einer grossen Zahl gemessen und korrigiert werden muss, während die Gleichstromleitfähigkeit G_s vernachlässigbar klein ist. Obwohl die Bestimmung der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen weniger genau ist als die Messung einer Kapazitätsdifferenz, ist die Gleichung (3) zur Bestimmung der Relaxationszeit trotzdem vorzuziehen.

Für das Gemisch wählten wir das analoge Ersatzschema der Fig. 1b. Dabei mussten die folgenden Voraussetzungen gemacht werden:

1. Die optische Dielektrizitätskonstante ist für beide Substanzen dieselbe. Diese Annahme ist falsch, sie beeinflusst jedoch das Messresultat nicht wesentlich.

2. Die Änderung der Dielektrizitätskonstanten ist eine lineare Funktion der Konzentration. Wie wir in der 4. Mitteilung dieser Reihe zeigten, ist dies weitgehend richtig.

3. Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist proportional seiner Konzentration. Diese Voraussetzung ist sicher falsch. In erster Näherung müsste dies von der Polarisation angenommen werden. Wie wir in der letzten Mitteilung zeigten, gilt auch dies nicht unbeschränkt. Der dadurch begangene Fehler ist aber für alle Säuren nahezu derselbe.

Diese Voraussetzungen, zusammen mit einem inhärenten systematischen Messfehler, haben zur Folge, dass Relaxationszeiten in polaren Gemischen primär Vergleichszahlen sind, deren absoluter Fehler schwer abschätzbar ist. POWLES grenzt in einer Arbeit über den Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und innerem Feld die Voraussetzungen für einen Ansatz der obigen Art von der theoretischen Seite noch enger ab¹⁰⁾. Die DEBYE'sche Gleichung lässt sich unter diesen Voraussetzungen wie folgt schreiben:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \Delta\epsilon_1 w / (1 + j\omega\tau_1) + \Delta\epsilon_0 (1 - w) / (1 + j\omega\tau_0). \quad (5)$$

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

¹⁰⁾ J. G. POWLES, J. chem. Physics **21**, 633 (1953).

Die Konzentrationsabhängigkeit für konstante Frequenz lässt sich wie folgt darstellen:

$$\epsilon' = \epsilon'_0 + b_{\epsilon} w_1; \quad G' = G'_0 + b_G w_1. \quad (6)$$

ϵ'_0 und G'_0 sind die Werte für das reine Lösungsmittel. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Relaxationszeit des Gelösten ist bei kleinen Konzentrationen eine praktisch unmessbar kleine Grösse. Für die Leitfähigkeit ergibt sich aus (5):

$$G = C_1 \omega^2 [\tau_0 \Delta \epsilon_0 / (1 + \omega^2 \tau_0^2) + w [\tau_1 \Delta \epsilon_1 / (1 + \omega^2 \tau_1^2) - \tau_0 \Delta \epsilon_0 / (1 + \omega^2 \tau_0^2)]] . \quad (7)$$

Potenzreihenentwicklung in der Frequenz und Abbruch nach dem zweiten Glied ergibt, zusammen mit (6):

$$b_G / \omega^2 C_1 = b_{\epsilon''} = b_{\epsilon''_0} + \omega^2 b_{\omega \epsilon''} \quad (8)$$

und daraus die Relaxationszeit

$$\tau_1 = (b_{\epsilon''_0} + \Delta \epsilon_0 \tau_0) / \Delta \epsilon_1, \quad (9)$$

$$\tau'_1 = [(\Delta \epsilon_0 \tau_0^2 - b_{\omega \epsilon''}) / \Delta \epsilon_1]^{1/2}. \quad (9')$$

Eine Übereinstimmung der Relaxationszeiten, nach (9) und (9') berechnet, ergibt bereits eine gewisse Kontrolle über die Gültigkeit der Voraussetzungen. Es ist aber zu beachten, dass in (9') mit $b_{\omega \epsilon''}$ bereits eine Veränderung zweiter Ordnung auftritt, so dass sich die Fehler stark summieren. Wir geben daher im folgenden der Relaxationszeit τ_1 den Vorzug.

4. Diskussion

41. *Methylcellosolve*. Für Methylcellosolve berechnet sich eine Relaxationszeit von 34 μs . Dieser Wert ist kleiner als derjenige für Äthanol, aber grösser als der von unassozierten Flüssigkeiten gleichen Molekulargewichts, wie z. B. Cyclobutanon (12 μs), das ein noch grösseres Dipolmoment besitzt. Aus den statischen Messungen geht hervor, dass Methylcellosolve eine spezifische Lösungsmittelstruktur zukommen muss. Die Grösse der Relaxationszeit ist nicht direkt massgebend für die Stärke einer Wasserstoffbrücke, insbesondere auch, weil die komplizierte Struktur von Methylcellosolve das Auftreten mehrerer Relaxationszeiten vermuten lässt, wie dies bereits bei den einfacheren Alkoholen beobachtet werden kann¹¹⁾. Dies hätte aber eine Verkleinerung von $\Delta \epsilon$ in Gleichung (3) und damit eine Vergrösserung der Relaxationszeit zur Folge.

42. *Heptan*. Die Messung einer inerten, unpolaren Substanz in Methylcellosolve ergibt eine Kontrolle für die Gültigkeit des Ansatzes (5), indem $b_{\omega G} / C_1$ der reinen Substanz und $-b_{\epsilon''_0}$ für das Gelöste denselben Wert ergeben sollten. Die Steigung ist für Heptan in Äthanol absolut etwas zu klein, in Methylcellosolve hingegen viel zu negativ. Dies bestätigt die in der letzten Mitteilung geäusserte Vermutung, wonach eine dreidimensionale Struktur von Methylcellosolve durch das Gelöste rasch gestört wird, was auch die zu negativen dielektrischen Inkremente der Kohlenwasserstoffe erklärt. Dies ist aber auch ein Hinweis darauf, dass die Relaxationszeiten für die Dicarbonsäuren in erster Linie nur eine relative Genauigkeit besitzen.

¹¹⁾ J. A. SAXTON, Proc. Roy. Soc. A **213**, 473 (1952); CL. BROT, M. MAGAT & L. REINISCH, Koll. Z. **134**, 101 (1953).

43. *Dicarbonsäuren*. Es ist *a priori* zu erwarten, dass die Relaxationszeit proportional der Kettenlänge ansteigt¹²⁾. Die Relaxationszeiten, die in der Tab. und in Fig. 2 dargestellt sind, zeigen, dass diese Voraussetzung nicht

Relaxationszeiten der Dicarbonsäuren

	$\Delta\varepsilon$	$b\varepsilon''$ $\mu\mu s$	$b\varepsilon''\omega$ $\mu\mu s^3$	τ_1 $\mu\mu s$	τ'_1 $\mu\mu s$
Methylcellosolve	14,9	(0,514)		34	
Heptan in Methylcellosolve		-1,25			
Äthanol	22,9	(3,36)		150	
Heptan in Äthanol		-2,34			
Malonsäure	16,2	2,7	-0,17	190	220
Bernsteinsäure	9,0	1,65	-0,075	230	200
Glutarsäure	9,3	2,9	-0,6	360	390
Adipinsäure	7,3	1,7	-0,15	290	270
Pimelinsäure	6,5	2,2	-0,4	410	390
Korksäure	5,27	1,45	-0,15	360	300
Azelainsäure	4,14	1,7	-0,3	510	420
Sebacinsäure	3,25	1,3	-0,2	530	400
Maleinsäure	32	7,9	-0,65	260	270

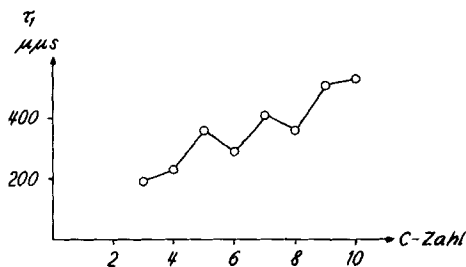


Fig. 2

Relaxationszeiten in Funktion der Kettenlänge

zutritt. Im Gegensatz zu den dielektrischen Inkrementen und den Dipolmomenten, die keinen Unterschied zwischen geradzahigen und ungeradzahigen Ketten zeigten, tritt bei den Relaxationszeiten eine Alternanz auf. Der Verlauf der Relaxationszeit mit der Kettenlänge ist bis in Einzelheiten dem analogen Verlauf der Alkohole in reinem Zustand sehr ähnlich¹³⁾. Der einzige Unterschied besteht im langsameren Anstieg der Relaxationszeit mit der Kettenlänge. Die absolute Grösse der Relaxationszeiten ist bedeutend grösser als diejenige unassoziierter Verbindungen. Dies bestätigt die auf Grund der statischen Messungen aufgestellte Hypothese, dass die Carboxylgruppe – mutmasslich über eine Wasserstoffbrücke – mit dem Lösungsmittel einen Komplex eingeht. Eine freie Hydroxylgruppe besitzt die Möglichkeit eigener Rotation

¹²⁾ C. P. SMYTH, Bull. Soc. chim. France **16**, D 336 (1949).

¹³⁾ Mme DALBERT, M. MAGAT & A. SURDUT, Bull. Soc. chim. France **16**, D 345 (1949).

und damit eine sehr kleine Relaxationszeit, wie dies beispielsweise von GOSH für Phenole gezeigt wurde¹⁴). Der langsame Anstieg der Kettenlänge deutet darauf hin, dass bei längeren Ketten eine gewisse Möglichkeit der freien Orientierung der beiden Carboxylgruppen gegeneinander besteht, so dass die Relaxationszeit einem konstanten Wert zustrebt. Wie wir bereits bei der Besprechung der Dipolmomente dieser Verbindungsklasse andeuteten, bedeutet der Ausdruck «freie Rotation» nicht unbedingt eine vollkommen ungehinderte Bewegungsmöglichkeit. Dies zeigt sich deutlich durch die Alternanz der Relaxationszeiten, wobei ein solcher Effekt eventuell durch die Eigenstruktur des Lösungsmittels noch verstärkt werden könnte.

Die Relaxationszeit von Maleinsäure ist niedriger, als auf Grund ihres grossen Dipolmoments zu erwarten wäre. Dies könnte als Hinweis auf eine innere Ringbildung aufgefasst werden, wobei nur eine Carboxylgruppe einen Komplex mit dem Lösungsmittel bildet. Wir glauben aber nicht, dass die vorliegenden Messergebnisse eine solche Schlussfolgerung zwingend zulassen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD für sein Interesse und dem *Schweiz. Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The frequency dependence of the conductivity of dicarboxylic acids in methylcellosolve is measured, and by means of a simplified model a relaxation time calculated. This relaxation time is discussed in relation to free rotation.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹⁴) D. K. GOSH, *Indian J. Physics* **29**, 450, 581 (1955).

209. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen

6. Mitteilung¹⁾

Harnstoffe

von Tino Gäumann

(27. VIII. 58)

In den vorhergehenden zwei Mitteilungen dieser Reihe haben wir über Versuche berichtet, anhand homologer Reihen Auskunft über das dielektrische Verhalten in polaren Lösungsmitteln zu erhalten. Die Verwendung homologer Reihen, deren Glieder alle dasselbe Dipolmoment besitzen, gestattete, den Einfluss des Volumens der gelösten Molekel auf die Polarisierung zu erfassen. Gelöstes, wie auch das Lösungsmittel, besaßen grössenordnungsmässig dieselben Polarisierungen und damit ähnliche Dielektrizitätskonstanten, so dass

¹⁾ 5. Mitteilung: CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1951 (1958).