

und damit eine sehr kleine Relaxationszeit, wie dies beispielsweise von GOSH für Phenole gezeigt wurde<sup>14)</sup>. 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

---

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

---

## 209. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen

6. Mitteilung<sup>1)</sup>

### 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

---

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

sich ein solcher Effekt stark auswirken musste. In der vorliegenden Mitteilung haben wir eine Substanzklasse gewählt, deren Polarisation stets gross ist gegenüber der Lösungsmittelpolarisation. Volumeneffekte spielen nur eine sekundäre Rolle, in erster Linie werden rein dielektrische Effekte erfasst. Ein Nachteil dieser homologen Reihe, deren Dipolmomente wir früher bestimmten<sup>2)</sup>, ist, dass das Dipolmoment mit dem Substituenten ändert. Die Dipolmomente sind aber noch nicht so gross, dass sie in Lösung als Zwitterionen mit getrennten Ladungen vorliegen würden, deren starkes elektrostatisches Feld den Lösungsmittelleffekt sehr stark beeinflussen würde.

### 1. Verwendete Symbole

$\epsilon$	= $\epsilon' - j \epsilon''$ = Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_\infty$	= Dielektrizitätskonstante für optische Frequenzen = 2,5
$n$	= Brechungsindex für die Na-D-Linie
$d$	= Dichte in g/ml
$M$	= Molgewicht
$P$	= Totalpolarisation, ml/Mol
$P_0$	= Orientierungspolarisation ml/Mol
$R$	= Molekularrefraktion für Na-D-Linie, ml/Mol
$V$	= Molvolumen, ml/Mol
$T$	= absolute Temperatur
$f$	= Reaktionsfeldfaktor $\alpha f = (2 \epsilon - 2) R / (2 \epsilon + 1) V$
$x$	= Konzentration in Gewichtsbrüchen
$o$	= Lösungsmittel
$l$	= Gelöstes
$\delta$	= dielektrisches Inkrement, 1/Mol
$b$	= Steigung in g/g
$C$	= Kapazität
$C_1$	= Zellkapazität für Luft
$L$	= Induktivität
$G$	= Leitfähigkeit
$D$	= Verlustfaktor = $G/C$
$\omega$	= $2 \pi \nu$ = Kreisfrequenz
$\tau$	= Relaxationszeit
$n$	= COLE'Scher Parameter, $\epsilon = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / (1 + j \omega \tau)^n$
$\mu$	= Dipolmoment, DEBYE
$\xi_D$	= Korrelationsparameter, auf Dipolmoment in Dioxan bezogen
$A, B, C$	= Konstanten der Gleichung (1)

### 2. Experimentelle Angaben

21. *Substanzen.* Über die Reinigung der Substanzen berichteten wir in einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup>.

22. *Lösungsmittel.* Die Reinigung von Dioxan, Polyäther (Tetraäthylenglykol-di-n-butyläther), Butylcellosolve, Methylcellosolve, Aceton und Äthanol sowie ihre Daten sind in einer früheren Mitteilung beschrieben<sup>2) 3)</sup>. Methanol puriss. Analar wurde in einer Umlaufapparatur über Sikkon getrocknet. Wasser, das mit einem Ionenaustauscher elektrolytfrei gemacht worden war, wurde durch Auskochen von gelöster Luft befreit. Die Dielektrizitätskonstanten von Heptan (1,9170), Äthanol (24,30), Methanol (32,63),

<sup>2)</sup> CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1971 (1958).

<sup>3)</sup> J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1933 (1958).

Wasser (78,54) und von Wasser-Dioxangemischen<sup>4)</sup> wurden als Eichwerte für die Messzellen verwendet. Die verwendeten Daten von Methanol und Wasser sind:

	d	R	A	B	C
Methanol . . . . .	0,7876	8,23	7,134	30,46	0,955
Wasser . . . . .	0,9904	3,74	17,34	12,70	0,981

23. *Molvolumen und Molrefraktion.* Die Dichten wurden in u-förmigen Pyknometern von 1,5 ml und 6 ml Inhalt gemessen. Zur Dichtebestimmung von wässrigen Lösungen wurde ein Pyknometer mit einem Einbrennack auf Silikonbasis lyophobisiert. Die Bestimmung des Brechungsindex erfolgte mit einem PULFRICH-Refraktometer für die Na-D-Linie bei 25°. Im allgemeinen liessen sich Molvolumen und Molrefraktion in einem bestimmten Lösungsmittel genügend genau aus andern Werten extrapolieren, so dass nicht von allen Messreihen Dichte und Brechungsindex gemessen wurden, was oft auch durch die geringen Konzentrationen verunmöglicht wurde.

Für Dimethyl-diäthylharnstoff, Tetramethylharnstoff und Methylcellosolve lassen sich die Dichten als Funktion der Temperatur durch die folgenden Geraden darstellen<sup>5)</sup>:

Asym. Dimethyl-diäthylharnstoff . . . . .	d = 0,9499 - 0,895 · 10 <sup>-3</sup> · t
Tetraäthylharnstoff . . . . .	d = 0,9201 - 0,848 · 10 <sup>-3</sup> · t
Methylcellosolve . . . . .	d = 0,9845 - 0,943 · 10 <sup>-3</sup> · t

Der Messbereich erstreckte sich in allen Fällen von 10° bis 50°.

24. *Schwebungsapparatur.* Die dielektrischen Inkremente in Polyäther wurden mit einer bereits früher beschriebenen Schwebungsapparatur bei einer Frequenz von 1 MHz gemessen<sup>2)</sup>). Da nur wenig Lösungsmittel zur Verfügung stand, konnten pro Substanz nur vier Messpunkte gemessen werden.

25. *Hochfrequenztitrationsapparatur.* In einer andern Publikationsfolge beschreiben wir eine Schwebungsapparatur zur kontinuierlichen Messung der Dielektrizitätskonstanten<sup>7)</sup>. Die Inkremente der tetrasubstituierten Harnstoffe in Aceton wurden mit dieser Apparatur bestimmt<sup>8)</sup>. Die Daten der Messung sind: Temperatur: 25,0°; Frequenz: 3,7 MHz; Zellkonstante: 166,23 · 10<sup>-6</sup> Hz/Hz = 0,7 pF pro Einheit der Dielektrizitätskonstante; Durchmesser: 1 ml; Vorschub: 0,1 ml/min.

26. *SCHERING-Brücke.* Eine früher beschriebene Anordnung gestattete die Messung der Dielektrizitätskonstanten und der spezifischen Leitfähigkeit im Frequenzbereich von 400 Hz bis 400 kHz für Temperaturen zwischen - 200° und + 150°. Auf Grund des Ersatzschemas der Fig. 1 und der Bezeichnungen

$\Delta C'_x$	= zugefügte Kapazität = Kapazität der Zelle
$\Delta C_x$	= abgelesene Kapazitätsdifferenz
$\Delta D$	= abgelesene Differenz des Verlustfaktors
N	= Index für Werte mit leerer Zelle
$D_x$	= Verlustfaktor mit voller Zelle
D	= apparaturbedingte Korrektur = 0,034 $\nu/\nu_0$
$\nu_0$	= Eichfrequenz für Verlustfaktorskala

lassen sich die folgenden allgemein gültigen Korrekturformeln berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta C'_x &= \Delta C_x - \Delta D [G_N/\omega + C_N(D_x + D)] / (1 + D^2 - D_x^2) = \\ &= \Delta C_x - \Delta DC_N(D_N + D_x + D) / (1 + D^2 - D_x^2); \\ G_x &= \omega C_N \Delta D [1 - (D + D_x)^2 - D_N(D_x + D)] / (1 + D^2 - D_x^2). \end{aligned}$$

<sup>4)</sup> F. E. CRITCHFIELD, J. A. GIBSON JR. & J. L. HALL, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1991 (1953).

<sup>5)</sup> Diese Dichten wurden in kugelförmigen Pyknometern von 1 ml Inhalt von Herrn V. JAACKS im Rahmen seiner Diplomarbeit, ETH 1957, bestimmt, was wir hier bestens verdanken.

<sup>6)</sup> Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **33**, 1985 (1950).

<sup>7)</sup> J. HOIGNÉ, Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **42**, noch nicht publ.; J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, Helv. **42**, noch nicht publ.

<sup>8)</sup> Ich danke Herrn Dr. J. HOIGNÉ für die Ausführung dieser Messungen.

Diese Formeln gestatten, die garantierte Genauigkeit eines 100-pF-Messkondensators (GENERAL RADIO Typ 722-ME) von 0,1% stets voll auszunützen. Die Schwankungen der Messung der Dielektrizitätskonstanten über den Frequenzbereich waren zwischen 0,05 und 0,4%, diejenigen der spezifischen Leitfähigkeit im Mittel 1%. Darin sind Schwankungen von Temperatur und Oszillatorfrequenz inbegriffen. Die Leerkapazität  $C_1$  der Zelle war 4,26 pF bei  $-74^\circ$  mit einem Temperaturkoeffizienten von  $-0,0012 \text{ pF}/^\circ\text{C}$ .

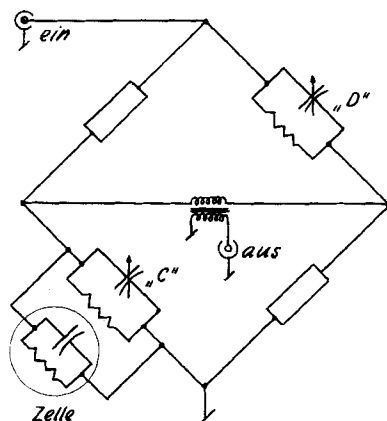


Fig. 1

## Ersatzschema der Schering-Brücke

27. *Zwillings-T-Brücke*. Der grösste Teil der Messungen wurde wie die in der ersten Mitteilung dieser Reihe publizierten Reihen mit einer Zwillings-T-Brücke eigener Konstruktion bei  $25^\circ$  ausgeführt. Die verwendete Zellkapazität  $C_1$  von 6 pF und die auftretenden Leitfähigkeiten waren so klein, dass sie eine Messfrequenz von 5,0 MHz bzw. 7,6 MHz gestatteten, so dass auf eine Korrektur für die Zuleitungsinduktivität der Messzelle (5 NHy) oder des Messkondensators (6 NHy) verzichtet werden konnte.

28. *RX-Meter*. Ein Teil der Messungen bei  $25^\circ$  wurde über das Frequenzgebiet von 1–250 MHz ausgeführt. Konstruktion der Messzelle und Thermostatierung der Apparatur wurden bereits beschrieben<sup>9)</sup>. 20 Frequenzen wurden so über das Frequenzgebiet verteilt, dass ihre Quadrate eine arithmetische Reihe bildeten. Dies erleichterte Ausführung und Kontrolle der Korrekturen und gestattete die Anwendung orthogonaler Polynome zur Bestimmung der Relaxationszeit.

Die Genauigkeit der Messung hängt in grossem Masse vom Ersatzschema für die Messzelle, ihrer Zuleitung und dem Messkondensator ab, da die Korrekturen für eine Zuleitungsinduktivität von 5 NHy bis zu 23% der Kapazität und 50% der Leitfähigkeit betragen. Infolge der kleinen Kapazitätsänderungen über den gemessenen Konzentrationsbereich bei Lösungsmessungen kompensieren sich bei der Differenzbildung gegenüber dem reinen Lösungsmittel gewisse Vernachlässigungen. Die absolute Genauigkeit für eine Differenzmessung ist daher grösser als sich auf Grund der Genauigkeit für reine Substanzen erwarten lässt. Die verwendeten Korrekturformeln sind:

$$\Delta C' \cong (\Delta C - LG^2)/[1 - \omega^2 \cdot LC(\epsilon + 1)/(\epsilon - 1)];$$

$$G' \cong G/[1 - \omega^2 \cdot L \cdot \Delta C \cdot \epsilon/(\epsilon - 1)];$$

$\Delta C_x$  = bereits korrigiert für die Induktivität des Messkondensators (0,5 NHy);

$\Delta C'_x$  = wahre Kapazitätsdifferenz;

G = abgelesene Leitfähigkeit;

G' = wahre Leitfähigkeit;

L = 5,44 NHy = Induktivität der Zuleitung.

<sup>9)</sup> T. GÄUMANN, U. GUGERLI & HS. H. GÜNTARD, Helv. **39**, 145 (1956).

Tabelle 1. Zusammenstellung der gemessenen Grössen

Substanz	Lösungsmittel	$\epsilon$	Konz.-Bereich mg/g	$\delta$ l/Mol	$b_e$ g/g	$b_d$ g/ml·g/g	$b_h$ g/g	V ml/Mol	R ml/Mol
Harnstoff	Polyäther . . . . .	5,13	0,7-1,4	3,85 ± 0,34	60,2			41	13
	Butyrcellosolve . . . . .	9,30	3-16(-40)*	7,20 ± 0,14	107,5	0,347		41	13
	Methylcellosolve . . . . .	16,93	2-40(-150)*	6,80 ± 0,22	108,8	0,324	0,111	41	12,7
	Aceton . . . . .	20,40	2-4	3,12 ± 0,08	40,8			38	13
	Äthanol . . . . .	24,30	5-50	2,87 ± 0,07	37,6			42	13
	Methanol . . . . .	32,63	9-120	4,16 ± 0,06	54,5	0,393		38	13
	85% Dioxan-Wasser	8,58	1-15	4,50 ± 0,05	77,1			44	13
	55% Dioxan-Wasser	31,26	3-40	4,97 ± 0,71	85,6			44	13
	48% Dioxan-Wasser	37,55	4-20	5,42 ± 0,31	93,2			44	13
Äthylharnstoff	Methylcellosolve . . . . .	16,93	2-98	7,07 ± 0,07	77,1	0,128		79	23
	Aceton . . . . .	20,40	9-59	4,63 ± 0,12	41,2			76	23
	Methanol . . . . .	32,63	2-30(-56)**	4,70 ± 0,39	42,0			77	23
t-Butylharnstoff	Aceton . . . . .	20,40	0,6-19	2,84 ± 0,19	19,2	0,192		112	31
Sym. Dimethylharnstoff	Polyäther . . . . .	5,13	1,9-5,1	6,16 ± 0,20	65,6			79	23
	Methylcellosolve . . . . .	16,93	3-120	8,40 ± 0,27	91,6	0,113	0,071	81	22,1
	Aceton . . . . .	20,40	1-16	6,14 ± 0,21	54,6	0,257	0,106	75	23,1
	Äthanol . . . . .	24,30	2-7(-19)**	4,75 ± 0,40	42,4	0,225		80	23
	Methanol . . . . .	32,63	4-35	5,18 ± 0,17	46,7	0,245	0,121	77	23,0
	Wasser . . . . .	78,54	6-45(-65)**	1,54 ± 0,19	17,5	0,104	0,137	79	23,0
	92% Dioxan-Aceton	3,58	0,7-7	3,21 ± 0,62	36,6			79	23
	84% Dioxan-Aceton	5,10	0,3-9	3,88 ± 0,43	43,1			79	23
	66% Dioxan-Aceton	8,44	0,1-8	5,5 ± 1,1	62			79	23
85% Dioxan-Wasser	8,58	1-38	6,41 ± 0,09	74,8			79	23	

72% Dioxan-Wasser	17,87	2-38	7,04 ± 0,25	82,8			79	23
51% Dioxan-Wasser	34,40	6-29	5,89 ± 0,18	69,2			79	23
25% Dioxan-Wasser	57,95	2-71	4,03 ± 0,09	46,6			79	23
asym. Diäthylharnstoff	Aceton . . . . .	1-10	1,80 ± 0,16	12,1	0,213		108	32
sym. Diphenylharnstoff	Methylcellulose . . . . .	1-11	7,14 ± 0,10	32,3		0,210	171	59
	Aceton . . . . .	1-17	5,55 ± 0,50	20,5	0,317	0,212	161	67
	Äthanol . . . . .	1-8	5,00 ± 0,41	18,5		0,206	169	68
	Methanol . . . . .	0,5-6	2,62 ± 0,45	9,7	0,284		172	68
asym. Diphenylharnstoff	Methylcellulose . . . . .	1-22	1,71 ± 0,06	7,8	0,218	0,183	171	57
	Aceton . . . . .	1-16	0,31 ± 0,27	1,2		0,187	161	63
	Äthanol . . . . .	2-13	-0,64 ± 0,18	-2,4	0,293	0,172	169	63
	Methanol . . . . .	0,6-12	-1,08 ± 0,26	-4,0	0,309	0,209	164	64
Tetramethylharnstoff	rein . . . . .	-	-	-	-	-	120,6	32,4
asym. Dimethyl-diäthylharnstoff	Methylcellulose . . . . .	3-30(-400)*	1,15 ± 0,13	7,6	-0,034		155	42
	Aceton . . . . .	1-25	-0,29 ± 0,02	-1,6			153	42
	Äthanol . . . . .	2-28	-0,66 ± 0,02	-3,6	0,131	0,079	153	42
	rein . . . . .	-	-	-	-	-	155,5	41,6
Tetraäthylharnstoff	Aceton . . . . .	1-27	-1,05 ± 0,06	-4,8			191	51
	Äthanol . . . . .	1-14	-1,48 ± 0,20	-6,8	0,110	0,076	188	51
	rein . . . . .	-	-	-	-	-	191,7	51,0
Tetraäthylharnstoff	rein . . . . .	-	-	-	-	-	324,3	87,4
sym. Dimethyl-diphenylharnstoff	Äthanol . . . . .	1-16	-3,07 ± 0,49	-10,1	0,246		210	73

\*  $\epsilon$ - $w_1$ -Kurve nach unten gekrümmt (Konzentrationseffekt)      \*\*  $\epsilon$ - $w_1$ -Kurve nach oben gekrümmt (Assoziation)

## 3. Auswertung der Messungen

Zur Berechnung des Dipolmoments der reinen Flüssigkeiten diente die ONSAGER'sche Formel. Die Relaxationszeit wurde für einen einfachen DEBYE'schen Relaxationsprozess aus der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit berechnet.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten liess sich immer durch eine Regressionsgerade darstellen. Einzelne Konzentrationsreihen, die in Tab. 1 mit Sternchen markiert sind, wurden bis zu dem in Klammern angegebenen Konzentrationswert gemessen; die Regressionsgerade wurde aber nur für das nicht eingeklammerte Konzentrationsintervall berechnet, da sich auf Grund der graphischen Aufzeichnung Abweichungen von einer Geraden ergaben. Wie wir in einer früheren Arbeit zeigten<sup>3)</sup>, lässt sich die Polarisierung des Gelösten dann durch die Gleichung

$$P_1 = [R_1 + N_L \cdot 4\pi \cdot \mu_1^2 / 9kT(1 - CR_1/V_1)] / (1 - CR_1/V_1) = A(V_1 + B \cdot \delta);$$

$$A = (\epsilon_0 - 1) \cdot (2\epsilon_0 + 1) / 9\epsilon_0, \quad C = (2\epsilon_0 - 2) / (2\epsilon_0 + 1), \quad (1)$$

$$B = [V_0 / (2\epsilon_0 + 1)] \cdot [(2\epsilon_0^2 + 1) / \epsilon(\epsilon - 1) - 12 R_0 [1 - 9\epsilon_0 \cdot R_0 / 2(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)(1 - \alpha_0 f_0) \cdot V_0] \cdot / (2\epsilon_0 + 1)(1 - \alpha_0 f_0) V_0]$$

ausrechnen. Im Sinne von KIRKWOOD<sup>10)</sup> und FRÖHLICH<sup>11)</sup> lässt sich ein Korrelationsparameter

$$g_D = \mu^2 / \mu_D^2$$

definieren. Da das Dipolmoment im Gaszustand nicht bekannt ist, verwenden wir als Referenzwert das Moment  $\mu_D$  in Dioxan und führen dafür den Index  $D$  ein. Für diejenigen Messungen, die sich bis zu höheren Konzentrationen erstreckten und damit von der Linearität abwichen, lässt sich die Polarisierung ähnlich wie von OSTER<sup>12)</sup> berechnen.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Tetraäthylharnstoff

T °C . . .	138,2	119,2	98,2	78,4	55,1	40,5	23,6	
$\epsilon$ . . . .	8,46	9,24	10,19	11,11	12,34	13,23	14,29	
T °C . . .	8,2	-10,6	-23,0	-23,5	-24,1	-24,4	-34,4	-74,8
$\epsilon$ . . . .	15,36	16,83	19,94	4,88	3,17	2,82	2,71	2,64
T °C . . .	-30,2*	-50,4*	-57,1*	-64,6*	-68,2*			
$\epsilon$ . . . .	18,54	20,64	21,41	22,24	22,68			
$\tau, \mu s$ . .		0,062	0,144	0,213	0,333			
n . . . .		1,00	0,97	1,02	1,01			
* unterkühlte Flüssigkeit								

<sup>10)</sup> J. G. KIRKWOOD, J. chem. Physics **7**, 911 (1939).

<sup>11)</sup> H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford 1949.

<sup>12)</sup> G. OSTER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2036 (1946).

Für das vereinfachte Modell eines Dielektrikums, wie wir es in der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe gewählt haben, lässt sich die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit durch die Formel

$$\begin{aligned} G/C_1 &= G_0/C_1 + \omega^2 \tau_0 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) (1 - \omega^2 \tau_0^2 + \dots) + w_1 [\omega^2 \tau_1 (\epsilon_0 + b_\epsilon - \epsilon_\infty) \cdot \\ &\cdot (1 - \omega^2 \tau_1^2 + \dots) - \omega^2 \tau_0 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) (1 - \omega^2 \tau_0^2 + \dots)] = \\ &= G_0/C_1 + \nu^2 b_{\epsilon''_0} + w_1 (\nu^2 b_{\epsilon''_{\nu^2}} - \nu^4 b_{\epsilon''_{\nu^4}} + \dots) \end{aligned} \quad (2)$$

ausdrücken. Aus dem Koeffizienten für das Quadrat der Frequenz bestimmt sich die Relaxationszeit zu

$$\begin{aligned} \tau_0 &= b_{\epsilon''_0} / 4\pi^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty), \\ \tau_1 &= (b_{\epsilon''_{\nu^2}} + b_{\epsilon''_0}) / 4\pi^2 (\epsilon_0 + b_\epsilon - \epsilon_\infty). \end{aligned} \quad (3)$$

Bei grösseren Relaxationszeiten erwies es sich als notwendig, mit Hilfe orthogonaler Polynome noch höhere Koeffizienten zu berücksichtigen<sup>13)</sup>. Aus dem nächsthöheren berechnet sich die Relaxationszeit zu

$$\tau_1^3 = [b_{\epsilon''_{\nu^4}} / 16\pi^4 + \tau_0^3 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)] / (\epsilon_0 + b_\epsilon - \epsilon_\infty).$$

Noch höhere Koeffizienten waren nie signifikant.

Aus der DEBYE'schen Gleichung lässt sich ableiten, dass die Steigung der Geraden, die sich beim Auftragen von C gegen G für reine Flüssigkeiten ergibt, direkt die Relaxationszeit ergibt<sup>14)</sup>. Mit den Bezeichnungen

$$\Delta\epsilon' = \epsilon' - w_1 \epsilon'_0, \quad \Delta\epsilon'' = \epsilon'' - w_1 \epsilon''_0, \quad (4)$$

die *implicite* voraussetzen, dass Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit des Lösungsmittels lineare Funktionen seiner Konzentration sind, ergibt sich die Gleichung

$$\Delta C(\nu) = \Delta\epsilon' \cdot C_1 = w_1 (\epsilon_0 + b_\epsilon) - \tau_1^2 \cdot G(\nu).$$

Die Relaxationszeiten, die mit Hilfe dieser Beziehung ausgerechnet wurden, stimmten innerhalb recht weiter Fehlergrenzen, die durch die geringe Variation der Kapazität über den Frequenzbereich gegeben waren, überein.

Aus der logarithmischen Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit lässt sich der COLE-Parameter  $n$ <sup>15)</sup> berechnen<sup>9)</sup>, der sich aber innerhalb der Fehlergrenzen gleich 1 erwies.

#### 4. Diskussion

41. *Reine Harnstoffe*. Die Orientierungspolarisationen, Dipolmomente und Korrelationsparameter der vier gemessenen tetrasubstituierten Harnstoffe sind am Schluss der Tab. 3 zusammengestellt. Obwohl die Dielektrizitätskonstante über einen Bereich von 1:2,5 variiert, liegen die Dipole in der erwarteten Reihenfolge. Sie sind gesamthaft höher als die Werte in Dioxan. Da diese Harnstoffe schon in Dioxan grosse Schwankungen zwischen den Lösungsmitteln zeigen<sup>8)</sup>, ist es nicht sicher, ob der Korrelationsparameter von 1,24 ein Hinweis auf eine spezifische Flüssigkeitsstruktur ist. Die Variation des Dipolmoments von Tetraäthylharnstoff von nur 0,18 D über einen weiten Temperaturbereich zeigt, dass die experimentellen Dipolmomente nicht nur

<sup>13)</sup> R. L. ANDERSON & T. A. BANCROFT, *Statistical Theory in Research*, McGraw-Hill, 1952.

<sup>14)</sup> R. H. COLE, *J. chem. Physics* **23**, 493 (1955).

<sup>15)</sup> K. S. COLE & R. H. COLE, *J. chem. Physics* **9**, 341 (1941).



zufällig mit den Werten in unpolaren Lösungsmitteln übereinstimmen. In der unterkühlten Phase dieser Substanz lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit bestimmen. Unter Annahme eines «rate-process» errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 7 kcal/Mol. Dieser Wert, zusammen mit den Relaxationszeiten von 31 bzw. 64  $\mu\text{s}$  für Tetramethyl- und Dimethyl-diäthylharnstoff bei 25°, lässt eine relativ starke Dipol-Dipol-Kopplung vermuten.

Der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten und des Dipolmoments, berechnet nach der ONSAGER'schen Formel, sind in Fig. 2 dargestellt. Das Auftreten eines Maximums für das Dipolmoment ist nicht ohne weiteres erklärbar. In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> haben wir der Vermutung Ausdruck gegeben, dass die grosse Variation des Moments in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln durch Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Konstellationen der Alkylgruppe durch das Lösungsmittel verursacht werde.

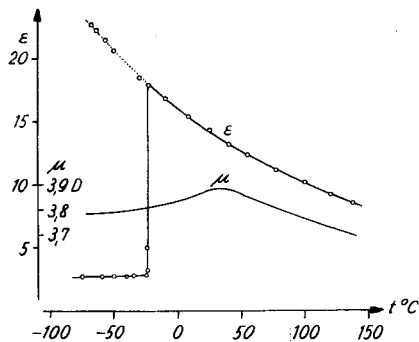


Fig. 2

Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Tetraäthylharnstoff

Im reinen Zustand besteht ausserdem noch die Möglichkeit einer Dipol-Dipol-Kopplung, wie sie für Ketone auf Grund des Ramanspektrums postuliert worden ist<sup>16)</sup>. Ein Zusammenwirken aller dieser Effekte könnte eventuell diesen Temperaturgang von 5% des Dipolmoments verursachen. Alle diese Wechselwirkungen verlangen eine Abnahme des Dipolmoments bei genügend hohen Temperaturen, was dem experimentellen Befund entspricht.

42. *Messungen in Lösung.* In einer früheren Mitteilung haben wir am Beispiel homologer Reihen gezeigt<sup>3)</sup>, dass bei Verwendung der ONSAGER'schen Formel Korrekturen für die Raumerfüllung der Molekel angebracht werden müssen, um korrekte Momente zu erhalten. Diese Korrekturen sind neben dem Volumen auch von der Geometrie der Molekel abhängig. Im Gegensatz zu den homologen Reihen jener Arbeit ist es hier nicht möglich, auf das Volumen der funktionellen Gruppe zu extrapolieren, da sich innerhalb der Reihe sowohl das Dipolmoment als auch die geometrische Form der Molekel ändern. Die Polarisierungen der Harnstoffe sind aber so gross, dass diese Vernachlässigungen kaum einen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse ausüben dürften.

<sup>16)</sup> A. W. BAKER, J. physical Chemistry **60**, 1660 (1956).

Tabelle 3. *Polarisationen und Dipolmomente*

Lösungsmittel	Substanz	P ml/Mol	$\mu$ D	g
Dioxan	Harnstoff . . . . .		4,56	
	Äthylharnstoff . . . . .		4,40	
	t-Butylharnstoff . . . . .		4,25	
	sym. Dimethylharnstoff . . . . .		4,60	
	asym. Diäthylharnstoff . . . . .		4,08	
	sym. Diphenylharnstoff . . . . .		4,41	
	asym. Diphenylharnstoff . . . . .		4,11	
	Tetramethylharnstoff . . . . .		3,49	
	asym. Dimethyl-diäthylharnstoff . . . . .		3,46	
	Tetraäthylharnstoff . . . . .		3,45	
	Tetrabutylharnstoff . . . . .		3,43	
sym. Dimethyl-diphenylharnstoff . . . . .		3,27		
Polyäther	Harnstoff . . . . .	880	4,66	1,1
	sym. Dimethylharnstoff . . . . .	1420	5,88	1,6
Butylcellosolve	Harnstoff . . . . .	1560	6,38	2,0
Methylcello- solve	Harnstoff . . . . .	1590	6,30	1,9
	Äthylharnstoff . . . . .	1780	6,81	2,4
	sym. Dimethylharnstoff . . . . .	2070	7,42	2,6
	sym. Diphenylharnstoff . . . . .	2150	6,94	2,5
	asym. Diphenylharnstoff . . . . .	1000	4,74	1,3
	asym. Dimethyl-diäthylharnstoff . . . . .	800	4,63	1,8
Aceton	Harnstoff . . . . .	850	4,38	0,9
	Äthylharnstoff . . . . .	1330	5,75	1,7
	t-Butylharnstoff . . . . .	1100	5,40	1,6
	sym. Dimethylharnstoff . . . . .	1640	6,37	1,9
	asym. Diäthylharnstoff . . . . .	870	4,62	1,3
	sym. Diphenylharnstoff . . . . .	1950	5,92	1,8
	asym. Diphenylharnstoff . . . . .	790	3,84	0,9
	asym. Dimethyl-diäthylharnstoff . . . . .	620	3,97	1,3
	Tetraäthylharnstoff . . . . .	620	4,00	1,3
Äthanol	Harnstoff . . . . .	830	4,51	1,0
	sym. Dimethylharnstoff . . . . .	1440	6,08	1,7
	sym. Diphenylharnstoff . . . . .	1970	6,02	1,9
	asym. Diphenylharnstoff . . . . .	760	3,88	0,9
	asym. Dimethyl-diäthylharnstoff . . . . .	690	4,07	1,3
	Tetraäthylharnstoff . . . . .	690	4,08	1,3
	sym. Dimethyl-diphenylharnstoff . . . . .	499	3,24	1,0
Methanol	Harnstoff . . . . .	1170	5,06	1,2
	Äthylharnstoff . . . . .	1570	6,22	2,0
	sym. Dimethylharnstoff . . . . .	1680	6,44	2,0
	sym. Diphenylharnstoff . . . . .	1810	5,77	1,7
	asym. Diphenylharnstoff . . . . .	950	4,18	1,0
Wasser	sym. Dimethylharnstoff . . . . .	1690	6,48	2,0
	Harnstoff . . . . .	1370	5,68	1,5
Keines	Tetramethylharnstoff rein . . . . .	630	3,92	1,3
	asym. Dimethyl-diäthylharnstoff rein . . . . .	630	3,89	1,3
	Tetraäthylharnstoff rein . . . . .	615	3,83	1,3
	Tetrabutylharnstoff rein . . . . .	705	3,90	1,3

In Tab. 3 sind die Orientierungspolarisationen nach ONSAGER, die Dipolmomente und die Korrelationsparameter zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass letztere eine Einteilung der Harnstoffe in zwei Gruppen gestatten: Harnstoff, asymmetrisch disubstituierte und tetrasubstituierte Harnstoffe besitzen generell kleinere  $g_D$ -Werte als mono- oder symmetrisch disubstituierte Harnstoffe. Dies ist besonders schön am Beispiel der asymmetrisch und symmetrisch substituierten Diphenylharnstoffe zu sehen. Entsprechend dieser Einteilung kann auch eine Assoziationstendenz festgestellt werden: in Tab. 1 sind diejenigen Inkremente mit einem Stern bezeichnet, die bei höherer Konzentration kleiner werden. Dies kann teilweise als Konzentrationseffekt gedeutet werden, indem beispielsweise die Polarisation von Tetramethylharnstoff in Methylcellosolve bis zum Molenbruch 0,3 annähernd konstant bleibt. Die mit zwei Sternchen bezeichneten Werte, die durchwegs zu Substituenten der zweiten Gruppe gehören, zeigen einen Anstieg der Inkremente bei höherer Konzentration. Dies kann nur durch eine Assoziation verursacht werden, bei der sich die Dipole parallel stellen.

Die Tatsache, dass die zweite Gruppe in allen Lösungsmitteln einen  $g_D$ -Wert von mindestens 1,6 besitzt, lässt die Frage aufkommen, ob evtl. der Dioxan-Wert dieser Substanzklasse durch die Bildung einer Wasserstoffbrücke verfälscht wurde. Durch den einseitigen Ersatz eines Protons an der Aminogruppe könnte das zweite aktiviert werden. Nimmt man an, dass der Substituent *cis*-Stellung zur C=O-Gruppe einnimmt, was aus sterischen Gründen wahrscheinlich ist, so würde eine Wasserstoffbrücke zum Dioxan dem Harnstoffmoment entgegengesetzt gerichtet sein. Dies würde für Dimethylharnstoff beispielsweise ein Moment von mindestens 6 D für die Substanz und 1,4 D für die Wasserstoffbrücke verlangen. Solch grosse Momente für Wasserstoffbrücken sind aber nur bei stark koordinativen Bindungen anzutreffen<sup>17)</sup>, was im vorliegenden Fall unwahrscheinlich ist<sup>18)</sup>.

Wenig substituierte Harnstoffe lösen sich nur in Flüssigkeiten, mit denen sie potentiell eine Wasserstoffbindung eingehen können. Es ist daher anzunehmen, dass eine solche auch gebildet wird. Die *cis*-Stellung zur C=O-Gruppe wird wahrscheinlich bevorzugt. Falls bereits ein Substituent an der Aminogruppe sitzt, so wird er diese einnehmen. Eine Wasserstoffbrücke kann sich bei mono- und symmetrisch disubstituierten Harnstoffen demzufolge nur noch zum Proton in *trans*-Stellung ausbilden. Dann addiert sich das Moment des Lösungsmittels zum Moment des Harnstoffs und ergibt einen grösseren  $g_D$ -Wert. Falls eine Aminogruppe nicht substituiert ist, stehen beide Stellungen offen. Nach dem obengesagten wird logischerweise die *cis*-Stellung bevorzugt, was einen geringeren Einfluss auf den Korrelationsparameter hat.

In Polyäther, Aceton und Äthanol erhält man für die erste Gruppe einen  $g_D$ -Wert in der Nähe von 1. Nach obiger Darstellung muss eine Assoziation angenommen werden, so dass dieser Wert nur wegen der speziellen Geometrie

<sup>17)</sup> L. E. SUTTON, Z. Elektrochem. **60**, 1122 (1956).

<sup>18)</sup> I. SOBСZYK, Ann. Soc. chim. polon. **29**, 1081 (1955).

der Harnstoffe auftritt. Dies zeigen auch die Korrelationsparameter der tetra-substituierten Harnstoffe, die durchweg etwas grösser als 1 sind, obwohl sie beispielsweise in Aceton kaum eine Wasserstoffbrücke bilden. Der grössere  $g_D$ -Wert dürfte durch die fehlende Volumenkorrektur verursacht sein. In Methanol und Wasser steigt der Korrelationsparameter an. Für letzteres Lösungsmittel wurde von IKEDA gezeigt<sup>19)</sup>, dass Harnstoff mit dem Lösungsmittel assoziiert ist. Der  $g$ -Faktor ist für Harnstoff in Methyl- und Butylcellosolve gleich, obwohl sich die Dielektrizitätskonstanten wie 1:2 verhalten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der  $g$ -Faktor im wesentlichen durch die Struktur einer oder mehrerer Wasserstoffbrücken verursacht wird, die nur von den funktionellen Gruppen abhängt. Die dielektrischen Werte besitzen aber allein nicht genügend Aussagewert, diese Struktur zu bestimmen.

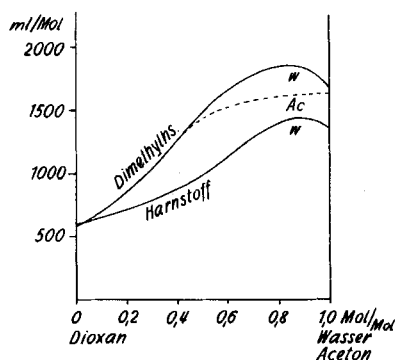


Fig. 3

Polarisationen in Lösungsmittelgemischen

Für Harnstoff und Dimethylharnstoff wurden die Polarisationen auch für Gemische von Dioxan mit Wasser und für letzteres mit Aceton bestimmt. Sie sind in Fig. 3 aufgezeichnet. Es zeigt sich, dass die Polarisation mit dem Ersatz der unpolaren Komponente durch die polare im Fall von Wasser sehr rasch, im Fall von Aceton etwas langsamer ansteigt. Aus dem Verlauf kann die relative Stärke der Wasserstoffbrücke abgeschätzt werden. Das Maximum für die Dioxan-Wassergemische wird durch den Einfluss der Solvatation auf das innere Feld verursacht<sup>20)</sup>.

Asymmetrischer Diphenylharnstoff besitzt in allen Lösungsmitteln den kleinsten Korrelationsparameter. Dies wird mutmasslich dadurch verursacht, dass bei *trans*-Stellung des Protons an der nicht substituierten Aminogruppe die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke durch die Phenylkerne sterisch gehindert wird. Dies kann als Hinweis darauf dienen, dass verschiedene Solvatstrukturen möglich sind, was eine genaue Interpretation des Korrelationsparameters weiter erschwert.

<sup>19)</sup> T. IKEDA, Repts. Liberal Arts Fac., Shizuoka Univ. Ser. A, Nat. Sci. No. 1, S. 41 (1950); Chem. Abstr. **48**, 11881 (1954).

<sup>20)</sup> Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **37**, 971 (1954); **38**, 1352 (1955).

43. *Relaxationszeiten.* Von einzelnen Messreihen wurde auch die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit und daraus mit Hilfe der Gleichung (3) die Relaxationszeit berechnet. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 4 zusammengestellt. Es ist ausserordentlich schwierig, den absoluten Fehler abzuschätzen, da sich systematische Fehler in verdünnten Lösungen sehr stark auswirken können. Da alle Messreihen gleich durchgeführt wurden, ist die Relativgenauigkeit grösser. Der in der Tab. angegebene Fehler ist für eine Sicherheitsschwelle von 95% berechnet.

Tabelle 4. *Relaxationszeiten der Harnstoffe*

Substanz	Lösungsmittel	$b_{\epsilon}'' \cdot 10^8$ s	$b_{\epsilon}'' \nu \cdot 10^8$ s · g/g	$\tau$ $\mu\text{s}$
Harnstoff	Butylcellosolve . .	1,892	158 ± 6	350*
	Methylcellosolve . .	1,946	83,1 ± 2,3	170*
	Aceton . . . . .	0,394	6,5 ± 2,7	29
	Äthanol . . . . .	13,04	13,8 ± 1,5	110
	Methanol . . . . .	6,134	23,4 ± 0,4	90
	48% Dioxan-Wasser	2,377	29,8 ± 1,9	64
Äthylharnstoff	Methylcellosolve** .	1,954	76 ± 3	220*
	Methanol . . . . .	6,139	24,6 ± 1,8	110*
sym. Dimethylharnstoff	Methylcellosolve***	1,993	84 ± 6	210*
asym. Dimethyl- diäthylharnstoff	Methylcellosolve . .	2,041	9,60 ± 0,55	130****
	rein . . . . .	3,89 ± 0,05	—	64
Tetramethylharnstoff	rein . . . . .	2,50 ± 0,04	—	31
<p>Die Konzentrationen sind dieselben wie in Tab. 1.  Die Fehler sind für eine Sicherheitsschwelle von 95% angegeben.  * Die Relaxationszeit steigt an mit höherer Konz. (Assoziation?).  ** Nur bis 20 mg/g linear.  *** Nur bis 30 mg/g linear.  **** Die Relaxationszeit sinkt mit höherer Konz. (Vernachlässigung höherer Konz.-terme?).</p>				

In Aceton besitzt Harnstoff eine kleine Relaxationszeit, die vergleichbar ist mit derjenigen reiner Harnstoffe. Der grosse Anstieg zu Äthanol zeigt, dass offenbar auch in Äthanol eine relativ starke Wasserstoffbrücke gebildet wird, ohne dass dies im Korrelationsfaktor zum Ausdruck käme. Dies zeigt erneut, dass dieser nicht allein zur Beurteilung des Assoziationszustandes einer Flüssigkeit herangezogen werden darf. Äthylharnstoff hat in Methanol eine dem Harnstoff vergleichbare Relaxationszeit. Damit ist wahrscheinlich, dass die Art der Solvatbildung für beide dieselbe ist, obwohl sie verschiedene Korrelationsparameter besitzen. In den Cellosolven steigt die Relaxationszeit erneut um einen Faktor 2–3 an. Damit wird auch mit der Relaxationszeit bewiesen,

dass die Solvatstruktur in dieser Lösungsmittelklasse ausgeprägt ist. Der Anstieg ist für Dimethyl-diäthylharnstoff bedeutend geringer. Hier besteht nurmehr die Möglichkeit, mit der Oxogruppe der Harnstoffe eine Wasserstoffbrücke zu bilden. Die entsprechende Solvatstruktur ist offenbar grundsätzlich anders. Darauf lässt auch der kleinere Korrelationsparameter schliessen.

Man kann sich fragen, ob der DEBYE'sche Ansatz zweier Relaxationszeiten, wie er der Gleichung (2) zugrunde liegt, überhaupt haltbar ist. Eine Möglichkeit zur Prüfung besteht darin, weitere Glieder zu berechnen. Für die Konzentration von 38,7 mg/g Harnstoff in Butylcellosolve ergibt die Polynomregression die Gleichung

$$G/C_1 = 3,57 \cdot 10^6 + 1,892 \cdot 10^{-8}\nu^2 + w_1(151,9 \cdot 10^6 + 188,3 \cdot 10^{-8}\nu^2 - 10,2 \cdot 10^{-2}\nu^4)$$

[mho/F, g/g, Hz].

Für den zweitletzten Koeffizienten ergibt sich nach dem FISHER-Test ein F von 844, für den letzten von 314 bei total 20 Messpunkten. Weitere Koeffizienten sind nicht mehr signifikant von Null verschieden. Daraus lässt sich für den ersten Koeffizienten eine Relaxationszeit von 423  $\mu$ s, für den zweiten eine solche von 450  $\mu$ s berechnen. In Anbetracht der Tatsache, dass die Relaxationszeit von Butylcellosolve 70  $\mu$ s und die Konzentration des Harnstoffs kleiner als 4% ist, kann die Übereinstimmung als gut bezeichnet werden. Die Relaxationszeit ist grösser als die in Tab. 4 angegebene, da sie mit steigender Konzentration etwas ansteigt.

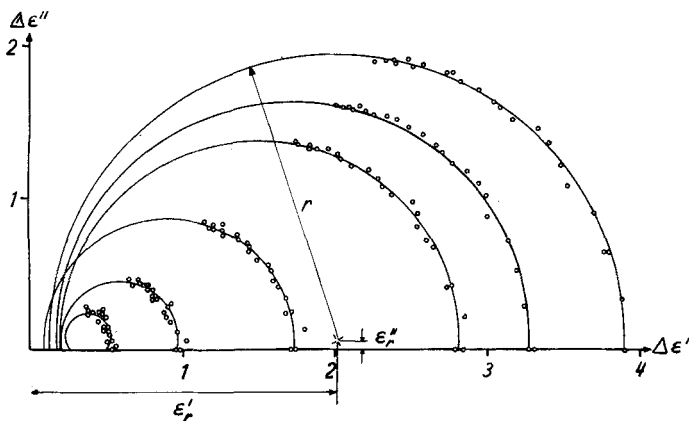


Fig. 4  
Harnstoff in Butylcellosolve

Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung besteht in der Auftragung der COLE-Kreise, wie dies in Fig. 4 gezeigt ist. Die gezeichneten Werte wurden mit Hilfe einer früher angegebenen Methode berechnet<sup>9)</sup>. In Tab. 5 sind die Daten zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Kreismittelpunkte alle oberhalb der Abszisse liegen. Da u. W. noch keine COLE-Kreise in polaren Gemischen gemessen wurden, ist diese Tatsache nicht ohne weiteres erklärbar. Wir vermuten

aber, dass es sich um einen systematischen Fehler in der Messung handelt, da dieser Abschnitt mit steigender Konzentration konstant bleibt. Der hochfrequente Schnittpunkt des Kreises fällt nicht mit dem Nullpunkt zusammen, wie dies zu erwarten wäre, wenn  $\epsilon_{\infty 0} = \epsilon_{\infty 1}$  und Gleichung (2) erfüllt wären. Die Extrapolationsfehler sind aber für die sehr verdünnten Lösungen zu gross, als dass wir mit Sicherheit irgendwelche Schlüsse auf das Auftreten einer zweiten Relaxationszeit oder eine Veränderung des Relaxationsverhaltens des Lösungsmittels ziehen könnten. COLE-Kreise können auch für die andern Harnstoffe in Methylcellösolve beobachtet werden.

Tabelle 5. Daten der COLE-Kreise für Harnstoff in Butylcellösolve

$w_1$ mg/g	$\epsilon'_r$	$\epsilon''_r$	$r$	$r$ $w_1 \rightarrow 1$	$\epsilon'_r$ $w_1 \rightarrow 1$	$\epsilon'_r - r$ $w_1 \rightarrow 1$
5,0	0,38	0,10	0,17	34	75	—
9,0	0,59	0,07	0,44	49	66	17
16,2	0,91	0,04	0,83	51	56	5
26,9	1,50	0,07	1,32	49	56	7
32,1	1,73	0,09	1,56	48	54	6
38,7	2,01	0,07	1,88	49	52	3

Ich danke Herrn Prof. Dr. HS. H. GÜNTARD für sein Interesse und dem *Schweiz. Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY

The dielectric increments of substituted ureas in polar solvents are measured. The dipole moments and the correlation parameters are calculated and discussed. It is shown that the results are only explainable if *cis*-conformation of the alkyl substituent to the carbonyl group and a hydrogen bridge to the solvent are assumed. The frequency dependence of some solutions is measured and the relaxation times are calculated. It is possible to construct COLE-arc-plots for the solute from the real and the imaginary part of the increment. Measurements of the temperature dependence of the dielectric constant of tetraethyl-urea shows the normal behaviour of a liquid without hydrogen bridges and without free rotation in the solid.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich