

Die Bestimmung der Orientierungspolarisation.

Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei Dipolmomentmessungen, seine Ultraviolettabsorption und sein Ultrarotglied.

Von

E. Treiber.

Experimentell mitbearbeitet von **H. Koren.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 28. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Die Berechnung der Orientierungspolarisation.

Dipolmomente von Substanzen können am einfachsten aus ihrer Molpolarisation P_s , extrapoliert auf unendliche Verdünnung, errechnet werden. Dazu ist noch die Kenntnis der Molrefraktion R_s , bezogen auf unendlich lange Wellen, sowie des Ultrarotgliedes P_{UR} '' der Substanz notwendig¹. Nachdem eine exakte Bestimmung des letzteren meist nicht ohne weiteres möglich ist, faßt man zweckmäßigerweise Orientierungspolarisation P_s' und Ultrarotglied $P_{UR,s}$ '' zusammen zur direkt berechenbaren „unkorrigierten Orientierungspolarisation“ \mathfrak{P}_s' , die ein unkorrigiertes Dipolmoment

$$\mu' = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{\mathfrak{P}' k T}{\pi \cdot N_L}} = 0,012813 \cdot \sqrt{\mathfrak{P}'_s' \cdot T} \cdot 10^{-18} \text{ }^2$$

ergibt.

Eine weitere Voraussetzung dieser Methodik ist die Anwendbarkeit der *Debye-Clausius-Mosottischen* Formel auf verdünnte Lösungen. Es

¹ Vgl. *K. L. Wolf* und *O. Fuchs* in *Stereochemie* von *K. Freudenberg*. Leipzig. 1933.

² Faktor, berechnet aus den neuen internationalen Werten für k und N_L [vgl. auch *U. Stille*, *Z. Physik* **121**, 133 (1943), ferner *W. de Groot*, *Nederl. Tijdschr. Natuurkunde* **9**, 497 (1942)].

ist heute hinreichend bekannt, daß auch für den Fall der unendlich verdünnten Lösungen diese Formel nicht das gesuchte Grenzgesetz darstellt³. Trotzdem ist man heute im allgemeinen noch immer gezwungen, mit dieser Formel das Auslangen zu finden.

Nach *Fuchs* und *Donle* kommen von dipolmomentslosen Lösungsmitteln zwei Gruppen in Frage:

1. Solche mit kleinem Lösungsmiteleinfluß, wie Hexan bzw. Heptan,

2. solche mit zwar größerem Lösungsmiteleinfluß, jedoch mit einer stärkeren entassoziierenden Wirkung: Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff kann als das dritthäufigste Lösungsmittel^{3a} angesprochen werden, für das übrigens *Goss*⁴ eine empirische Beziehung aufzeigete, die es gestattet, bei der Berechnung von P den Lösungsmiteleinfluß auszuschalten und direkt zu Gaswerten zu kommen.

An Lösungsmittelkonstanten muß für die Berechnung bekannt sein:

a) Bei der am meisten benutzten Formel von *Wolf*¹

$$\mathfrak{F}'_S \Big|_{x_S} = \frac{P_i - R_i - x_L \cdot P_{UR,L}''}{x_S}$$

das Ultrarotglied des Lösungsmittels $P_{UR,L}''$ [der Index S bezieht sich auf die Substanz, der Index L auf das dipolmomentslose Lösungsmittel und der Index i auf die jeweiligen Mischungen bei den entsprechenden Molenbrüchen x_S bzw. x_L ($x = \text{Molenbruch}$)].

b) Bei einer von *Treiber* und *Porod*⁵ mitgeteilten Formel

$$\mathfrak{F}'_S = \frac{\frac{d\varepsilon_i}{dx_S} + a(V_S - V_L)}{b} + P_L - R_S \text{ }^6,$$

— die in exakter und einfacher Weise auf unendliche Verdünnung extrapoliert und zugleich die jeweilige Dichtebestimmung umgeht — V_L , ε_L und R_S .

³ Vgl. *W. Hückel*, Z. Naturforsch. **3** b, 140 (1948). — *W. H. Rhodebush* und *D. R. Eddy*, J. chem. Physics **8**, 424 (1940). — *L. Onsager*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936). — *J. G. Kirkwood*, J. chem. Physics **7**, 911 (1938).

^{3a} CCl_4 als Lösungsmittel gewinnt dadurch noch an Bedeutung, daß in demselben spektrographische Paralleluntersuchungen im Ultrarotgebiet möglich sind (*Mecke*, *Rodebush* u. a.).

⁴ *F. G. Goss* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1937**, 1915; **1940**, 752, 888.

⁵ *E. Treiber* und *G. Porod*, Mh. Chem. **80**, 481 (1949).

⁶ Aus einer Reihe von Einzelmessungen bei verschiedenen (*kleinen*) Molenbrüchen x_S ergibt sich der Mittelwert nach der Ausgleichsrechnung von

$$\frac{d\varepsilon_i}{dx_S} \text{ zu } \frac{\sum x_S (\varepsilon_i - \varepsilon_L)}{\sum x_S^2}$$

$$\left(V = \text{Molvolumen} = \frac{M}{\rho}, \quad a = \frac{(\epsilon_L - 1) \cdot (\epsilon_L + 2)}{3V_L}, \quad b = \frac{(\epsilon_L + 2)^2}{3V_L} \right)$$

Die Bestimmung von R_S , extrapoliert auf unendliche Verdünnung und unendliche Wellenlänge, erfolgt analog

$$R_S = \frac{\frac{dn^2}{dx_S} + c(V_S - V_L)}{d} + R_{L\infty},$$

$$\left(c = \frac{(n^2_{L\infty} - 1) \cdot (n^2_{L\infty} + 2)}{3V_L}, \quad d = \frac{(n^2_{L\infty} + 2)^2}{3V_L} \right),$$

wobei diese Gleichung neben der Umgehung einer Dichtebestimmung den Vorzug hat, daß man nur $R_{L\infty}$ und $n_{L\infty}$ zu kennen braucht, während man praktisch ohne Fehler die Messungen der Brechungsindizes der einzelnen Gemische n_i mit Natriumlicht (D -Linie) ausführen kann. (Es ergibt sich so für *kleine* x_S -Werte aus einer Reihe von Meßwerten das Mittel nach der Ausgleichsrechnung zu:

$$\frac{dn^2}{dx_S} = \frac{\sum x_S (n_{D_i}^2 - n_{D_L}^2)}{\sum x_S^2}$$

Dielektrizitätskonstante und Dichte von Tetrachlorkohlenstoff.

Die DK von CCl_4 bei 25° wird in den Tabellenwerten zu $2,219 \pm 0,002$ bzw. bei 20° zu $2,2355$ (*Davies*: $2,2360$) angegeben. Bei 20° finden *Goss* und Mitarbeiter⁴ $2,2364$. Eigene Messungen ergaben: ϵ_{20° in guter Übereinstimmung mit *Goss* $2,2360 \pm 0,0003$, $\epsilon_{25^\circ} = 2,2260 \pm 0,0003$, $\epsilon_{30^\circ} = 2,2161$, $\epsilon_{40^\circ} = 2,1962$, $\epsilon_{50^\circ} = 2,1762$ ⁷.

Eine Bestimmung der DK im Zentimetergebiet ($\lambda \sim 14$ cm) ergab bei Zimmertemperatur, berechnet aus der Eigenwertgleichung eines Hohlraumresonators, $\epsilon = 2,29 \pm 0,05$, korrigiert: $\epsilon = 2,23 \pm 0,05$.

Die Dichte ρ wird z. B. von *Goss* zu $1,5940$ angegeben; wir finden $1,5941$ bei 20° und $1,5846$ bei 25° .

⁷ *R. Mecke, A. Reuter und R. Schupp, Z. Naturforsch. 4 a, 182 (1949)*, finden folgende Werte: $\epsilon_{10^\circ} = 2,2553$, $\epsilon_{20^\circ} = 2,2363$, $\epsilon_{30^\circ} = 2,2175$, $\epsilon_{40^\circ} = 2,1990$, $\epsilon_{50^\circ} = 2,1802$, $\epsilon_{60^\circ} = 2,1615$. In guter Übereinstimmung mit unseren Werten stehen die Daten von *W. H. Rodebush, C. R. Eddy und L. D. Eubank [J. chem. Physics 8, 889 (1940)]*: $\epsilon_{10^\circ} = 2,2556$, $\epsilon_{20^\circ} = 2,2355$, $\epsilon_{30^\circ} = 2,2155$, $\epsilon_{40^\circ} = 2,1955$, $\epsilon_{50^\circ} = 2,1755$. Unser Temperaturkoeffizient von CCl_4 steht ferner noch in sehr guter Übereinstimmung mit den Angaben von *S. O. Morgan und H. H. Lowry [J. physic. Chem. 34, 2385 (1930)]*.

Daraus ergeben sich folgende Werte für die Konstanten:

t	V_L	a	b	P_L
20°	96,504	0,01808	0,06198	28,158
25°	97,083	0,01779	0,06132	28,165

Brechungsindex, UV-Absorption und UR-Glied von CCl_4 .

Die Extrapolation des Brechungsindex n von CCl_4 auf unendlich lange Wellen erfolgt in Anlehnung an die *Ketteler-Helmholtzsche* Dispersionsformel, nach einer bereits hinreichend beschriebenen Methode⁵. Voraussetzung ist die Kenntnis der Brechungsindizes bei einer Reihe von Wellenlängen sowie der Absorptionsmaxima im Ultraviolett- und Ultrarotgebiet. Diese Rechenansätze führen auch zu einer mathematischen Abschätzung des Ultrarotgliedes⁵.

Brechungsindizes wurden bereits unter anderen von *Timmermans*⁸ für das sichtbare, von *Stiefelhagen*⁹ für das sichtbare und ultraviolette Gebiet und von *Marvin*¹⁰ für das ultrarote gemessen.

Eigene Messungen gemeinsam mit *G. Porod* nach der Prismenmethode ergaben gute Übereinstimmung mit den Werten von *Stiefelhagen* im

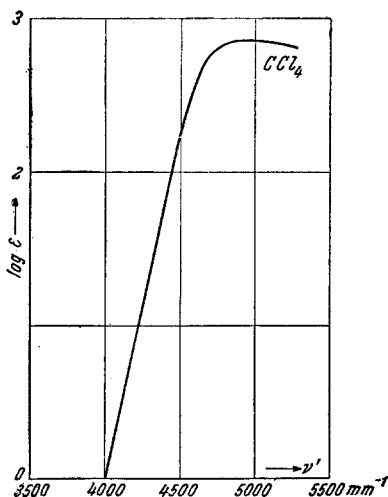


Abb. 1. Absorptionsspektrum von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff im Ultraviolett.

Ultraviolettgebiet. Wir fanden n bei der Quecksilberlinie $0,3126 \mu$ zu 1,5010, und bei $0,2652 \mu$ ein n von 1,5278.

Die Lage der stärksten Absorptionsdoppelbande im Ultrarot gibt *Schaefer*¹¹ mit $12,66$ und $13,14 \mu$ an.

Das Maximum der UV-Absorption ist bisher nicht gemessen worden, obwohl mehrere Autoren die unteren ansteigenden Äste vermessen haben¹².

In einem Zeiß-Quarzspektrographen wurde daher unter Zuhilfenahme der für das äußere UV-Gebiet empfindlichen Platte „Ilford Q 3“ sowie der Zeißschen Mikroküvetten das Absorptionsspektrum von reinem

⁸ *J. Timmermans* und *F. Martin*, *J. Chim. physique* **23**, 747 (1927).

⁹ *A. Stiefelhagen*, Dissertation Rostock (1905).

¹⁰ *H. H. Marvin*, *Physic. Rev.* **34**, 161 (1912).

¹¹ *C. Schaefer* und *R. Kern*, *Z. Physik* **78**, 609 (1932). — Vgl. auch *C. Schaefer* und *F. Matossi*, *Das ultrarote Spektrum*. Berlin. 1930.

CCl_4 aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte nach der von *Halban*, *Kortüm* und *Szigeti*¹³ beschriebenen Methode unter Verwendung rotierender Sektorblenden nach *Pohl*. Abb. 1 zeigt die Absorptionskurve in der üblichen Darstellung, Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten ε^{14} gegen ν' ($= 1/\lambda$) in mm^{-1} aufgetragen. Das Maximum wurde bei $\nu' \sim 4920 \text{ mm}^{-1}$ zu $\log \varepsilon = 2,86 \pm 0,07$ gefunden.

Auf Grund der angeführten Meßwerte ergeben sich folgende Konstanten:

t	20°	25°
n_D	1,46036	1,4577
$n_{L\infty}$	1,445 \pm 0,0015	
$R_{L\infty}$	25,684 ¹⁵	25,74 korr.
c	0,01536	0,0152
d	0,05772	0,0572

Das Ultrarotglied von CCl_4 wurde auf rechnerischem Wege⁵ zu 2,1 cm bestimmt, während die Differenz $P - R_{\infty}$ 2,4 ergibt (die in der Literatur angegebenen Werte schwanken zwischen 1,2 und 3,0⁵).

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Übersicht über die Berechnung der Orientierungspolarisation werden für das Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff alle erforderlichen Werte mitgeteilt. Zwecks Berechnung von n_{∞} und P_{UR} mußte auch das ultraviolette Absorptionsspektrum von CCl_4 ausgemessen werden. Die Absorptionskurve wird wiedergegeben.

Zum Schlusse danke ich Herrn Prof. Dr. O. *Kratky* für das Interesse an vorliegender Arbeit, ferner Herrn Dozent Dr. E. *Ledinegg* für DK-Messungen im Zentimetergebiet und Herrn Dr. G. *Porod* für experimentelle Unterstützung.

Die Arbeit wurde im Rahmen der DK-Messung an Fadenmolekülen durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung bin ich der Österr. Gesellschaft für Holzforschung zu größtem Dank verpflichtet.

¹² H. W. *Melville* und H. J. *Walls*, Trans. Faraday Soc. **29**, 1255 (1933). — G. *Scheibe*, F. *Backenhöhler* und A. *Rosenberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2617 (1926).

¹³ H. v. *Halban*, G. *Kortüm* und B. *Szigeti*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 628 (1936).

¹⁴ Nicht zu verwechseln mit der Dielektrizitätskonstante ε !

¹⁵ $R_{L\infty}$ nach einer der bisher üblichen Näherungsformeln $\frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\frac{\lambda_1^2}{R_1} - \frac{\lambda_2^2}{R_2}} =$
 $= 25,78 \text{ cm}^3$. Vgl. L. *Tiganik*, Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 425 (1931). — C. P. *Smyth* und W. N. *Stoops*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 (1928); ferner: E. *Treiber*, H. *Koren* und I. *Schurz*, Z. Naturforsch. **5a** (1950) [im Druck].