

Beitrag zur Frage der Eichung von Flüssigkeitskondensatoren für DK-Messungen.

(Zugleich IV. Mitteilung zur Berechnung der
Molpolarisation¹.)

Von

E. Treiber, J. Schurz und H. Koren.

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

(Eingelangt am 3. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Bei Klärung von Strukturproblemen mit Hilfe der Bestimmung des Dipolmomentes aus DK-Messungen ist man — besonders bei nicht oder nur schwach assoziierenden Stoffen — im allgemeinen mit einer Sicherheit in der dritten Stelle der Dielektrizitätskonstante ϵ ausgekommen. In neuerer Zeit verlagert sich der Schwerpunkt der Problemstellungen bei Polarisationsmessungen jedoch auf Fragen nach den zwischenmolekularen Kräften, freier Drehbarkeit, Beweglichkeit langgestreckter Moleküle, Momente dipolarer Ionen und der Molekülstruktur in Lösungen. Bei diesen Fragestellungen wird eine besonders hohe Anforderung an die absolute und relative Genauigkeit der Messung vorausgesetzt.

So wurde z. B. in eigenen Experimenten versucht, über die Assoziation von p-Dichlorbenzol über seine Partialmomente etwas auszusagen. Derartige Probleme sind deswegen nicht uninteressant, weil beim Monomeren wie bei allen Assoziaten höherer Zähligkeit z das Gesamtmoment Null ist und somit derartige Fälle mathematisch besonders leicht behandelbar wären. Nachdem es nicht sehr wahrscheinlich ist, daß die Polarisation eines Assoziates genau z -mal der Polarisation des Monomeren ist², könnte unter Umständen bei höheren Konzentrationen ein Effekt erwartet werden.

¹ I. Mittlg., *E. Treiber* und *G. Porod*, *Mh. Chem.* **80**, 481 (1949). — II. Mittlg., *E. Treiber* und *H. Koren*, *ibid.* **81**, 627 (1950). — III. Mittlg., *E. Treiber*, *H. Koren* und *J. Schurz*, *Z. Naturforsch.* **5 a**, 208 (1950).

Wie nun die Messung an p-Dichlorbenzol in CCl_4 zeigte³, tritt nahe der Sättigungskonzentration in der Tat eine geringfügige Abweichung ein, doch ist der Effekt so klein, daß er bei einer Meßgenauigkeit von $\leq \pm 3$ Einheiten der vierten Dezimale in ε nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. Eine mathematische Auswertung wäre erst bei einer genauen Erfassung der fünften Dezimale möglich (P_S wurde in CCl_4 bei 20°C zu 37,01 ccm gefunden).

Genauigkeiten, wie sie hier oder in ähnlichen Fällen gefordert werden, können zweifelsohne in den modernen Schaltungen der Gegenwart bei entsprechendem Aufwand erreicht werden; die Schwierigkeit wird jedoch im wesentlichen in der Eichung des Flüssigkeitskondensators liegen sowie in der Präzision des Meßkondensators.

Eine Absolutbestimmung der DK geeigneter Eichsubstanzen — für niedrigere DK-Werte zweckmäßigerweise die üblichen, leicht reinigbaren Lösungsmittel — kann bekanntlich nach folgendem Schema erfolgen⁴:

Im Meßkreis liegen zwei Kondensatoren, und zwar der Flüssigkeitskondensator CF und der Meßkondensator CM . Die Kapazität des ersteren im Vakuum betrage CF [pF], die Kapazität des Meßkondensators CM_x [pF]. Bei drei Meßschritten — nämlich Einstellung auf Resonanz (Resonanzkapazität = $C = \text{konst.}$) bei abgeschaltetem Flüssigkeitskondensator (1), bei zugeschaltetem, mit Luft gefülltem Flüssigkeitskondensator (2) bzw. mit Substanz gefülltem (3) — ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} CM_1 &= C, \\ CM_2 + \varepsilon_L \cdot CF &= C, \\ CM_3 + \varepsilon_S \cdot CF &= C. \end{aligned}$$

Ist der Meßkondensator so ausgebildet, daß er einen streng linearen Kapazitätsgang aufweist, so daß die Differenzen der Skalenwerte proportional den Kapazitätsunterschieden sind (die im folgenden mit $\Delta CM_{X-X'}$ bezeichnet werden sollen), ergibt sich sofort:

$$\varepsilon_S = \varepsilon_L \left(1 + \frac{\Delta CM_{2-3}}{\Delta CM_{1-2}} \right).$$

[ε_L = DK der trockenen Luft; Mittelwert für 760 mm Hg und 0°C : $1,00057_7 \pm 1,6 \cdot 10^{-5}$, — $\Delta\varepsilon/\Delta t = 1,3_{37} \cdot 10^{-6}$ (pro Grad), $\Delta\varepsilon/\Delta p = 6,5_7 \cdot 10^{-7}$ (pro mm Hg)]. Das Zu- und Abschalten kann bei entsprechender kapazitäts- und induktionsarmer Umschalerausführung unter Verwendung von Langwellen ($\lambda \geq 2000 \text{ m}$) zur Messung fehlerfrei erfolgen. Die Schwierigkeit liegt in der Hauptsache in der erforderlichen strengen Linearität des Meßkondensators. Nachdem der Flüssigkeitskondensator zur Erreichung großer Genauigkeit eine hohe Kapazität besitzen soll, muß auch der Meßkondensator

² Vgl. dazu G. Briegleb in „Zwischenmolekulare Kräfte“ von H. Friedrich-Freksa, B. Rajewsky und H. Schön. Karlsruhe. 1949.

³ Siehe H. Koren, Dissertation Univ. Graz, 1950.

⁴ Vgl. z. B. auch G. Mönch, Z. physik. Chem., Abt. B **16**, 438 (1932).

⁵ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Berlin. 1935.

einen großen Kapazitätsumfang besitzen. Die bisherigen Zylinderkondensatoren mit Luft als Dielektrikum würden weder den geforderten Kapazitätsumfang bei vernünftigen Dimensionen besitzen, noch zufolge des notwendigen geringen Zylinderabstandes hinreichende Linearität gewährleisten. Eine Lösung erscheint uns ein Zylinderkondensator mit weitem Rohrmantelabstand (wodurch Fehler in der Zentrierung sich weniger auswirken) und Füllung mit einem (höheren) Alkohol u. dgl.

Schließlich können zur Eichung neben den reinen Substanzen auch geeignete Lösungen herangezogen werden. So wurden bereits von *Waldschmidt*⁶ Lösungen von Naphthalin in Benzol für Eichzwecke vorgeschlagen und solche auch in unserer Apparatur¹ mit der zur Verfügung stehenden Genauigkeit bei 20 und 25° C gemessen. Tabelle 1 bringt die Meßergebnisse.

Tabelle 1. Naphthalin in Benzol
(vgl. auch *A. Parts*).⁷

x_S	ϵ_{20}	ϵ_{25}
0,0134	2,2888	2,2789
0,0392	2,3001	2,2915
0,0726	2,3181	2,3077
0,0921 = 1 Mol.	2,3275	2,3175
0,1088	2,3344	2,3252
0,1568	2,357	2,349
0,1622	2,361	2,352
0,1915 = 2 Mol.	2,378	2,366

(Benzol: $\epsilon_{20} = 2,2825$; $P_S = 44,69$ ccm.)

Wie notwendig und wünschenswert eine neue Absolutbestimmung der DK von Eichsubstanzen wäre, zeigt als Beispiel Tabelle 2. Für die bis vor kurzem praktisch einzige Eichflüssigkeit, nämlich Benzol, deren DK von einer Reihe von Autoren in den letzten 20 Jahren mehr oder minder exakt bestimmt wurde, ist nur die zweite Stelle in ϵ gesichert. Wenn man besonderes Gewicht auf die Präzisionsmessungen von *Hartshorn* und *Oliver*⁸, *Fouquet*⁹, *Yakshin*¹¹ und *Darmois*¹³ legt, bzw. nur den wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes berücksichtigt, kann noch die 3. Stelle als exakt angesehen werden.

Bei den anderen Flüssigkeiten, die gelegentlich als Eichsubstanzen herangezogen werden, ist der Absolutwert noch unsicherer, da viele Messungen unter Zugrundelegung der Benzolwerte von *Hartshorn* und *Oliver* ausgeführt wurden. Lediglich Tetrachlorkohlenstoff scheint sich in letzterer Zeit noch einen bevorzugten Platz als Eichsubstanz erobert zu haben (s. Tabelle 3).

⁶ *E. Waldschmidt*, Dissertation Univ. Würzburg, 1933.

⁷ *A. Parts*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 227 (1929); hinsichtlich Naphthalin in Benzol vgl. auch: *ibid.* **10**, 264 (1930).

⁸ *L. Hartshorn* und *D. A. Oliver*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **123**, 664 (1929); Nat. phys. Lab. **22**, 325 (1930).

⁹ *L. M. Fouquet*, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1970 (1948).

¹¹ *M. M. Yakshin*, Ann. secteur platine, Inst. chim. gen. (USSR) **18**, 77 (1945).

¹³ *E. Darmois*, Electricité **24**, 1 (1940).

Tabelle 2. DK von Benzol.

Autoren	Jahr	$t^{\circ}\text{C}$	ϵ	ϵ umgerechnet auf 20°	$-\Delta\epsilon/\Delta t \cdot 10^{-2}$
Hartshorn und Oliver ⁸	1929	15	2,2915 ± 5	2,2825	1,98 ± 3
Koren ³	1950				1,99
Fouquet ⁹	1948	20	2,28289	2,28289	1,83
Seyer und Barrow ¹⁰	1948	20	2,289	2,289	
Yakshin ¹¹	1945	25	2,2725	2,2825	
Clay, Dekker und Hemel- riyk ¹²	1943	20	2,2863	2,2863	1,63
Darmois ¹³	1940	20	2,282	2,282	1,97
Vaughan ¹⁴	1939	20	2,2818	2,2818	2,80
Le Fevre ¹⁵	1938	25	2,2725	2,2825	2,00
Hadamard ¹⁶	1937	20,1	2,284	2,284 ₂	1,77
Kaftanow, Wassiliew und Syrkin ¹⁷	1937	25	2,2713	2,2822	2,18
Rau und Narayanaswamy ¹⁸	1934	20	2,2822	2,2822	2,00
Marrow ¹⁹	1934				1,93 ± 1,6%
Pyle ²⁰	1931	22,9	2,279	2,284 ₈	
Parts ⁷	1929				2,16
Mittelwert nach Parts aus älteren Messungen ⁷ bis 1929		20	2,2860	2,2860	
Matsuike ²¹	1929	25	2,267	2,277	2,01
Smyth und Stoops ²²	1929				2,05
Stranathan ²³	1928	20	2,279	2,279	2,05
Mittelwert aus den Lite- raturangaben nach Lan- dolt-Börnstein ⁵ bis 1928 .		20	2,2694 ₅	2,2694 ₅	1,737
Sayce und Briscoe ²⁴	1926	25,5	(2,2389 ± 5?)		

Mittelwert: $\epsilon_{20} = 2,2821_4 \pm 0,0011$, $-\Delta\epsilon/\Delta t = 1,99_2 \pm 0,06_2$.¹⁰ F. Seyer und G. M. Barrow, J. Amer. chem. Soc. **70**, 802 (1948).¹² J. Clay, A. J. Dekker und J. Hemelriyk, Physica **10**, 768 (1943).¹⁴ W. C. Vaughan, Philos. Mag. J. Sci. **27**, 661 (1939).¹⁵ R. J. W. Le Fevre, Trans. Faraday Soc. **34**, 1127 (1938).¹⁶ J. Hadamard, C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 1234 (1937).¹⁷ S. W. Kaftanow, W. Wassiliew und J. Syrkin, Acta Physicochim. USSR **52**, 75 (1937).¹⁸ M. A. G. Rau und B. N. Narayanaswamy, Z. physik. Chem. **26**, 23 (1934).¹⁹ J. A. Marrow, Bull. Ann. Phys. Soc. **9**, 13 (1934).²⁰ W. R. Pyle, Physic. Rev. (2) **38**, 1057 (1931).²¹ Y. Matsuike, Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 29 (1929).²² C. P. Smyth und W. N. Stoops, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3312 (1929).²³ J. D. Stranathan, Physic. Rev. **31**, 653 (1928).²⁴ L. A. Sayce und H. V. A. Briscoe, J. chem. Soc. London **1933**, 768.

Tabelle 3. DK von Tetrachlorkohlenstoff.

Autor	Jahr	$t^{\circ}\text{C}$	ϵ	$-\Delta\epsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$
Miller ²⁵	1942	15	$2,24718 \pm 6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,976 \pm 0,013$
Treiber und Koren ¹ ..	1950	20	2,2360	1,99
Mecke, Reuter und Schupp ²⁶	1949	20	2,2363	1,88
Weith, Hobbs und Cross ²⁷	1948	30	2,216	
Clay, Dekker und Hemelriyk ¹²	1943	20	(2,2445	1,56)
Audsley und Goss ²⁸ ...	1942	20	2,2364	
Rodebush, Eddy und Eubank ²⁹	1940	20	2,2355	
Le Fevre ¹⁵	1938	25	2,2270	1,77
Davies ³⁰	1936	20	2,2360	1,86 ₅
Morgan und Lowry ³¹ ..	1930	21,1	2,2364	1,9 ₈

Mittelwert: $\epsilon_{20} = 2,2365 \pm 0,0004$ | $1,91_0 \pm 0,03_6$

Die übrigen, als Lösungsmittel für DK-Messungen häufig benutzten Substanzen sind zum Teil zur Eichung selbst weniger geeignet. Die handelsüblichen Paraffinkohlenwasserstoffe z. B. sind kaum hinreichend einheitlich, Dekalin stellt zumeist ein Gemisch aus cis- und trans-Form dar, Schwefelkohlenstoff erweist sich als zu zersetzlich¹ usw. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 4 noch neuere Meßergebnisse (die allerdings vielfach auf Benzoeichung nach *Hartshorn* und *Oliver* basieren) häufig benutzter Lösungsmittel zusammengestellt.

Noch dürftiger ist unsere derzeitige Kenntnis von DK-Werten bei ultrahohen Frequenzen (s. Tabelle 5). Es ist jedoch gerade durch die enorme Weiterentwicklung der UKW-Technik zu hoffen, daß in Bälde die sehr wichtigen Meßergebnisse vorliegen werden.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß die neuzeitlichen Richtungen der dielektrischen Polarisationsuntersuchungen durch den Mangel an zuverlässigen Eichwerten und Temperaturkoeffizienten behindert werden und daß es wünschenswert sei, Absolutmessungen mit entsprechender Präzision

²⁵ J. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. **64**, 117 (1942).

²⁶ R. Mecke, A. Reuter und R. Schupp. Z. Naturforsch. 4 a, 182 (1949).

²⁷ A. J. Weith, M. F. Hobbs und P. M. Cross, J. Amer. chem. Soc. **70**, 805 (1948).

²⁸ A. Audsley und F. R. Goss, J. chem. Soc. London **1942**, 358.

²⁹ W. H. Rodebush, C. R. Eddy und L. D. Eubank, J. chem. Physics **8**, 889 (1940).

³⁰ R. M. Davies, Philos. Mag. J. Sci. (7) **21**, 1008 (1936).

³¹ S. O. Morgan und H. H. Lowry, J. physic. Chem. **34**, 2385 (1930).

Tabelle 4. DK einiger Lösungsmittel.

Substanz	ϵ_{20}	$-\Delta\epsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$	Quellen- angabe (Fußnote)
n-Hexan	1,919		32
	1,8971	1,63	15
	1,888 (Literatur-Mittelwert)	1,5	1
n-Heptan	1,938 (Literatur-Mittelwert)	1,3	1
	1,926		33
	1,920		27
Cyclohexan		1,43	19
	2,052		10
	2,0274	1,5	15
	2,023	1,59	16
	2,021		35
	2,020		37
	2,0192		34
Dekalin, cis trans	2,016	2	36
		1,6	38
	2,219	1,03	} 10
	2,184	1,13	
	2,162 ₅ (eigene Messung)	1,3 ₄	—
2,1599	1,25	39	
Schwefelkohlenstoff	2,158		35
	2,106	1,43	15
	2,642 ₇		40
	2,6424		34
	2,6338		1
	2,6318	1,4 ₄	15
1,4-Dioxan	2,630		39
	2,314	3,38	41
	2,286 ₉		1
Chloroform	2,233		34
	2,218 (bei 30°)		27
	4,822		31
	4,813		15
	4,806		42
	4,7964	17,50	30

³² A. Chretien, C. R. Acad. Sci. Paris **192**, 1385 (1931).³³ C. P. Smith, S. O. Morgan und J. C. Boyce, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 (1928).³⁴ R. Mecke und A. Reuter, Z. Naturforsch. **4 a**, 368 (1949).³⁵ R. E. Wood und R. G. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3259 (1939).³⁶ J. Errera, Bull. Acad. roy. Belg. (Cl. d. sci. 5) **12**, 327 (1926).³⁷ C. A. Kraus und G. S. Hooper, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2265 (1934).³⁸ Internat. Critical Tables, New York-London. (1933).³⁹ M. Wolfke und J. Mazur, Z. Physik **74**, 110 (1932).⁴⁰ P. W. Golubkow, Ber. Savatower Naturforscherges. **1**, 37 (1925).⁴¹ W. C. Vaughan, Philos. Mag. J. Sci. **27**, 669 (1939).⁴² F. R. Goss, J. chem. Soc. London **1940**, 752, 888.

Tabelle 5. DK bei ultrahohen Frequenzen.

Substanz und Autoren	Jahr	Wellenlänge λ in cm	$t^\circ\text{C}$	ϵ	$-\Delta\epsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$
Benzol:					
<i>Reder und Hafner</i> ⁴³	1950	14	23,2	$2,2817 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	} 1,1
			24	$2,2826 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	
<i>Bleaney, Loubser und Penrose</i> ⁴⁴ ...	1946	3,2	20	2,2780	} $2,0 \pm 0,1$
			1,35	20	
<i>Roberts und Hippel</i> ⁴⁵	1946	6	25	2,25	
<i>Elle</i> ⁴⁶	1937	4	18	$2,19 \pm 0,06$	
Tetrachlorkohlenstoff:					
<i>Reder und Hafner</i> ⁴³ ; <i>Bleaney, Loubser und Penrose</i> ⁴⁴	1950	14	22	$2,236 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	}
		1,35	20	2,2390	

Ferner wurden von *Bleaney, Loubser* und *Penrose*⁴⁴ bei 20°C noch folgende Lösungsmittel gemessen:

Substanz	bei $\lambda = 3,2$ cm	bei $\lambda = 1,35$ cm	$-\Delta\epsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$
n-Hexan	1,9016	1,9016	1,5
n-Heptan.....	1,9220	1,9223	1,3
Cyclohexan	2,0244	2,0244	1,6
Schwefelkohlenstoff.....	2,6476	2,6477	2,6

durchzuführen. Einige Vorschläge diesbezüglich werden mitgeteilt. Schließlich wird an Hand eines reichen Literaturmaterials (zum Teil auch eigene Messungen) gezeigt, daß beispielsweise von Benzol lediglich die zweite, unter Umständen noch die dritte Dezimale von ϵ heute als sicher bekannt bezeichnet werden kann.

Als Mittelwert wurde erhalten: Benzol $\epsilon_{20} = 2,2821_4 \pm 0,0011$,
 $-\Delta\epsilon/\Delta t = 1,99_2 \pm 0,06_2$; Tetrachlorkohlenstoff $\epsilon_{20} = 2,2365 \pm 0,0004$,
 $-\Delta\epsilon/\Delta t = 1,91_0 \pm 0,03_6$.

⁴³ *F. Reder* und *E. Hafner*, Acta Physica Austriaca (1951, im Druck).

⁴⁴ *B. Bleaney, J. H. N. Loubser* und *R. P. Penrose*, Proc. physic. Soc. **59**, 185 (1947).

⁴⁵ *S. Roberts* und *A. Hippel*, J. appl. Physics **17**, 610 (1946).

⁴⁶ *D. Elle*, Ann. Physik **30**, 354 (1937).