

## Untersuchungen über Dipolmomente und Relaxationszeiten von Cu(II)-Stearat in Benzollösung

Von

**Leela Pardeshi und Ramesh A. Bhobe**

Department of Chemistry, Marathwada University, Aurangabad,  
Maharashtra, Indien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Juni 1976)

### *Dipole Moments and Relaxation Times of Cu(II) Stearate in Benzene Solution*

In our previous communication<sup>1</sup>, we have reported the dipole moment of Cu(II) oleate evaluated by the method given by *Dasgupta* and *Smyth*<sup>2</sup>. In this paper the dielectric constants  $\epsilon'$  and dielectric losses  $\epsilon''$  of Cu(II) stearate in benzene, have been reported and the dipole moment values of the salt have been calculated by the methods described by *Gopal Krishna*<sup>3</sup> and *Dasgupta* and *Smyth*. The dipole moment of Cu(II) stearate by the former method comes out to be  $\mu_{34}$  2.71,  $\mu_{50}$  2.14,  $\mu_{70}$  2.26 and by the latter method  $\mu_{34}$  2.27,  $\mu_{50}$  1.74,  $\mu_{60}$  2.57, and  $\mu_{70}$  2.73 D. The reliability of the Multi-Dekameter, DK-06 used was tested by measuring the dipole moment of nitrobenzene according to the method of *Gopal Krishna*<sup>3</sup>.

Bei unserer Untersuchung der dielektrischen Relaxation ( $\tau$ ) und der thermodynamischen Größen  $\Delta H\epsilon$ ,  $\Delta F\epsilon$  und  $\Delta S\epsilon$  einiger Salze von Übergangsmetall-ionen mit Fettsäuren lieferte die graphische Darstellung von  $\epsilon'$  gegen  $\epsilon''$  nach *Cole—Cole* (Abb. 1) Werte für  $\epsilon_0$  und  $\epsilon_\infty$ , die hier zur Berechnung der Dipolmomente eines speziellen Salzes, nämlich von Cu(II)-stearat, verwendet werden. Die Verlässlichkeit des DK-06-Dekameters wurde geprüft, indem man die  $\epsilon'$ - und  $\epsilon''$ -Werte von Nitrobenzol in Benzol bei 0,26 MHz und 25 °C genau bestimmte. Diese Werte sind in Tab. 1 aufgeführt.

### Experimenteller Teil

#### Herstellung des Salzes

Cu(II)-stearat wurde durch doppelte Umsetzung von Natriumstearat mit  $\text{CuCl}_2$  hergestellt, wobei beide Ausgangsstoffe von höchster Reinheit

waren. Um die Hydrolyse des entstehenden Salzes zu verhüten, wurde ein geringer Überschuß von Natriumstearat angewendet. Das reinste Cu(II)-stearat wurde jedoch erhalten, indem man das Pyridinaddukt des Salzes herstellte, dieses umkristallisierte und anschließend einer kontrollierten Pyrolyse unterwarf, wobei die Pyridinmoleküle abgespalten wurden und sehr reines Cu(II)-stearat entstand, wie aus seiner Analyse hervorging. Bereits früher hatten wir beobachtet<sup>4</sup>, daß bei manchen Salzen der Fettsäuren unterschiedliche Ergebnisse für die Dipolmomente auf die Messung an unreinen Salzen zurückzuführen waren, die nach dem sehr alten Verfahren der doppelten Umsetzung erhalten worden waren. Das aus dem Pyridinaddukt erhaltene Kupfer(II)-stearat wurde zur Sicherheit durch Umkristallisieren aus Benzol weiter gereinigt, bei 110 °C getrocknet; es war dann analysenrein.

$\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  Ber. C 69,44, H 10,48, N 1,97, Cu 8,96.  
Gef. C 69,16, H 9,98, N 1,86, Cu 8,94.

$\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$  Ber. C 68,52, H 11,10, Cu 10,07.  
Gef. C 68,12, H 11,03, Cu 10,04.

#### Apparatur

Die für die Messungen der Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon'$ ) und der dielektrischen Verluste ( $\epsilon''$ ) verwendete Vorrichtung haben wir schon beschrieben<sup>1</sup>.

#### Ergebnisse und Diskussion

Das DK-06-Dekameter ergab außerordentlich zufriedenstellende Ergebnisse, wie aus dem Wert von 3,71 D für das Dipolmoment  $\mu$  von Nitrobenzol hervorgeht. Die in Tab. 1 aufgeführten Werte für  $X$  und  $Y$  wurden nach dem in unserer früheren Veröffentlichung<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren berechnet. Die Dipolmomente von Cu(II)-stearat bei 34, 50, 60 und 70 °C wurden nach dem Verfahren von *Gopal-krishna* unter Verwendung nachstehender Gleichung berechnet:

$$\mu^2 = \text{Neigungswinkel} \times \left( \frac{9k}{4\pi N} \right) \times \frac{TM(1 + \omega^2\tau^2)}{d_0}$$

worin  $d_0$  = Dichte des Lösungsmittels, und der Neigungswinkel der graphischen Darstellung von  $Y$  gegen  $X$  entnommen wurde<sup>1</sup>.

Hierin sind:

$$X = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{4\pi N \mu^2}{9kTM} \cdot w d_{12} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Hierin sind:

$w$	Gewicht der gelösten Substanz
$d_{12}$	Dichte der Lösung $\approx d_0$
$M$	Molekulargewicht des Salzes
$k$	Boltzmannkonstante
$N$	Avogadro'sche Zahl
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$\tau$	dielektrische Relaxationszeit
$T$	Temperatur (K)

Tabelle 1. *Dielektrizitätskonstante und dielektrische Verluste.* Gelöste Substanz: Nitrobenzol; Lösungsmittel: Benzol. Messungen bei der Frequenz 0,26 MHz, Temp. 25 °C

Gewicht des C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	$\epsilon'$	$\epsilon''$	X-Werte	Y-Werte
0,00280	2,3105	0,0220	0,30404	0,00354
0,00550	2,3370	0,0440	0,30834	0,00702
0,00840	2,3660	0,0675	0,31303	0,01062
0,01080	2,3900	0,0865	0,31689	0,01345
0,01250	2,4065	0,1050	0,31957	0,01621
0,01420	2,4224	0,1135	0,32207	0,01740
0,01510	2,4325	0,1220	0,32369	0,01862

Tabelle 2. *Parameter  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$  und  $\alpha$ .* Gelöster Stoff: Cu(II)-stearat; Lösungsmittel: Benzol. Messungen bei der Frequenz 0,26 MHz

Temp., °C	$\epsilon_0$	$\epsilon_\infty$	$\alpha$
34	2,2705	2,2624	0,0956
	2,2663	2,2570	0,1280
50	2,2450	2,2324	0,0700
	2,2228	2,2137	0,1420
60	2,2245	2,2131	0,1900
	2,2197	2,2085	0,0456

und

$$Y = \omega \tau X - \omega \tau \left( \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right).$$

Die Werte von  $\epsilon_0$  und  $\epsilon_\infty$  (Tab. 2) wurden nach Cole—Cole durch graphische Darstellung von  $\epsilon'$  gegen  $\epsilon''$  für das Cu(II)-stearat—Benzol-system erhalten.

In unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> wurden für X und Y nachstehende Gleichungen angegeben (Verfahren von Gopalkrishna):

$$X = (\epsilon'^2 + \epsilon' + \epsilon''^2 - 2)/(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2$$

und

$$Y = 3 \epsilon''/(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2.$$

Für die Berechnung der Dipolmomente von Cu(II)-stearat bei verschiedenen Temperaturen wurde nach dem Verfahren von Dasgupta und Smyth<sup>2</sup> nachstehende Gleichung angewendet:

$$\mu^2 = \frac{27 kT}{4 \pi N} \cdot \frac{(C_1 M_1 + C_2 M_2)}{C_2 d} \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(\epsilon_0 + 2)(\epsilon_\infty + 2)} \right)$$

Tabelle 3. *Verfahren von Gopalkrishna*. Gelöster Stoff: Cu(II)-stearat; Lösungsmittel: Benzol. Messungen bei der Frequenz 0,26 MHz

Temp., °C	$0,000164 \times 10^{-36} \times T / \rho_{\text{C}_6\text{H}_6}$	Neigungswinkel, graph. Auftrag. von $W$ gegen $X$	$1 + \omega^2 \tau^2$ aus der graph. Auftrag. von $X$ gegen $Y$
34	0,058403	0,0830	1,3376
50	0,062593	0,0233	2,0016
60	0,065363	*	*
70	0,068254	0,0196	2,2478

Berechnete Dipolmomente in  $10^{-18}$  elektrostatischen Einheiten ( $\text{cm} \cdot \text{g} \cdot \text{sec-System}$ ):  $\mu_{34}$  2,71;  $\mu_{50}$  2,14;  $\mu_{70}$  2,26.

\* Konnte nicht bestimmt werden.

Tabelle 4. *Verfahren von Dasgupta und Smyth*. Gelöster Stoff: Cu(II)-stearat; Lösungsmittel: Benzol. Messungen bei der Frequenz 0,26 MHz

Temp., °C	$\epsilon_0$	$\epsilon_\infty$	$(\epsilon_0 + 2)(\epsilon_\infty + 2)$	$(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / ((\epsilon_0 + 2)(\epsilon_\infty + 2))$
34	2,2705	2,2624	18,2200	0,718
50	2,2450	2,2324	17,9564	0,276
60	2,2228	2,2137	17,7987	0,573
70	2,2197	2,2085	17,7586	0,631

Dipolmomente in  $10^{-18}$  elektrostatischen Einheiten ( $\text{cm} \cdot \text{g} \cdot \text{sec-System}$ ):  $\mu_{34}$  2,75;  $\mu_{50}$  1,74;  $\mu_{60}$  2,57; and  $\mu_{70}$  2,74.

Hierin sind  $M_1$ ,  $M_2$  und  $C_1$ ,  $C_2$  die Molekulargewichte und Molenbrüche des Lösungsmittels bzw. der gelösten Substanz.

In Tab. 2 sind die Werte für  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$  und  $\alpha$  bei 34, 50, 60 und 70 °C zusammengestellt, die durch graphische Darstellung nach *Cole—Cole* erhalten wurden. In den Tab. 3 und 4 sind die wichtigsten Daten aufgeführt, die zur Berechnung der Dipolmomente von Cu(II)-stearat nach den Verfahren von *Gopalkrishna* und von *Dasgupta* und *Smyth* verwendet wurden.

Es wurde berichtet<sup>5</sup>, daß die nach dem Verfahren von *Halverstadt* und *Kumler*<sup>6</sup> bei verschiedenen Verdünnungen bestimmten Dipolmomente von Cu(II)-palmitat deutliche Unterschiede aufwiesen, wahrscheinlich infolge der Depolymerisation der Moleküle bei der stufenweisen Verdünnung mit Benzol. *Ikeda* und *Sueoka*<sup>7</sup> berichteten über eine ähnliche Beobachtung bei ihren Untersuchungen an Cu(II)-acetat-

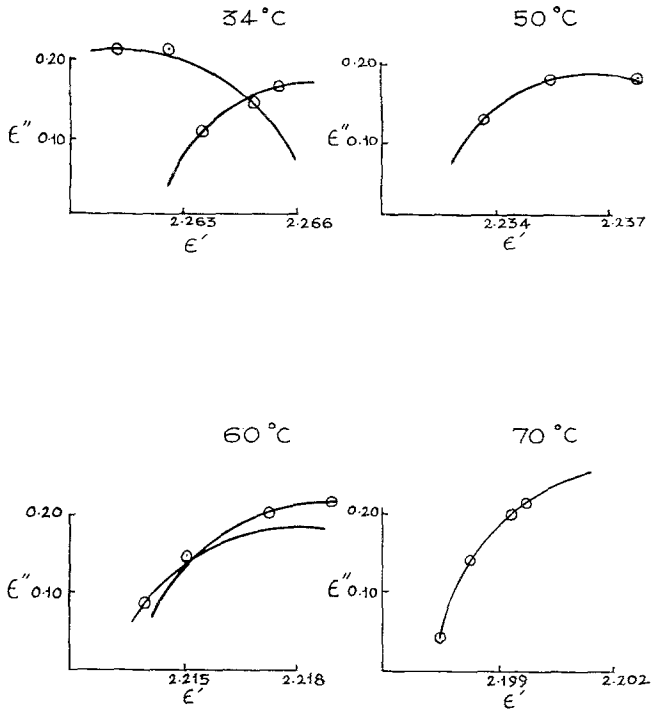


Abb. 1

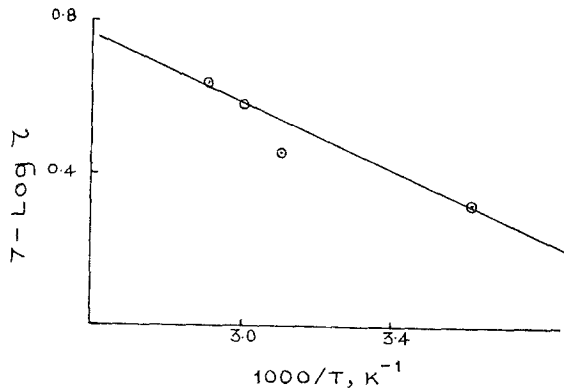


Abb. 2.  $\log \tau$  vs.  $1/T$

lösungen in Benzol. Bei unserer Untersuchung der dielektrischen Verluste und Dielektrizitätskonstanten von Cu(II)-oleat<sup>1</sup> erhielten wir makroskopische Relaxationszeiten ( $\tau$ ) von 4,54 bei 34 °C, 3,19 bei 50 °C, 1,71 bei 60 °C und 2,07 ( $\times 10^{-7}$  sec) bei 70 °C. In dieser Arbeit

wurde auch festgestellt, daß die Moleküle der Cu(II)-Verbindung bei niedrigeren Temperaturen langsam relaxieren, daß jedoch die  $\tau$ -Werte beim Ansteigen der Temperatur um nahezu 50% abfielen, was darauf hindeutet, daß infolge der Verminderung der Viskosität der Cu(II)-oleatlösung in Benzol die Moleküle soviel Energie erhalten, daß sie etwas rascher relaxieren. Bei der vorliegenden Untersuchung von Cu(II)-stearat in Benzol nach den Verfahren von *Gopalkrishna*, sowie von *Dasgupta* und *Smayth* scheint die bei den Dipolmomenten bei 34, 50, 60 und 70 °C beobachtete Tendenz parallel zu verlaufen, wobei die Dipolmomente bei 50 °C ein wenig abnehmen. Diese etwas ungewöhnliche Beobachtung zeigt, daß die Viskosität der Cu(II)-stearat—Benzollösung bei 50 °C so hoch steigen muß, daß die Orientierung der Moleküle etwas schwieriger wird. Die in Abb. 1 gezeigte graphische Darstellung nach *Cole—Cole* für Cu(II)-stearat zeigt die Verteilung der Relaxationszeiten; hier können durch die einzelnen Punkte zwei deutliche Bögen gezeichnet werden. Aus den in Tab. 2 (Abb. 2) gegebenen Werten für die Parameter  $\alpha$ ,  $\epsilon_0$  und  $\epsilon_\infty$  wurden die thermodynamischen Quantitäten für die Relaxation der Cu(II)-stearatmoleküle in Benzol berechnet zu  $\Delta H_z = -2,78$  kcal,  $\Delta F_z = 10,75$  kcal und  $\Delta S_z = -0,0395$  Cl. Die Relaxationszeiten nehmen allgemein zu und die Dispersionskurven, welche die Relaxationszeiten bei 34 und 60 °C mit den  $\tau$ -Werten 1,916 und 2,821 ( $\times 10^{-7}$  sec) ergeben, gegenüber den in demselben Temperaturbereich erhaltenen 2,06 und 3,67, zeigen, daß der Fettsäureteil und der Metallionenteil von Cu(II)-stearat in Benzollösungen verschieden relaxieren. Die höheren Werte von  $\tau$  sind zweifellos dem Stearatteil zuzuschreiben, denn dieser weist eine größere Raumerfüllung auf, als der Kupferionenteil des Salzes. Abgesehen hiervon wird durch die Entropiewerte angedeutet, daß die Relaxation ein regulärer Prozeß ist.

Bereits früher wurde erwähnt, daß reinstes Cu(II)-stearat durch sorgfältige Pyrolyse des Pyridinaddukts des Salzes erhalten werden konnte. An anderer Stelle<sup>4</sup> haben wir über die Ergebnisse der nicht-isothermen Zersetzung des Cu(II)-stearat—Pyridinadduktes berichtet, wobei in der ersten Stufe Pyridinmoleküle abgespalten werden und in der zweiten Stufe die nicht-isotherme Zersetzung des Cu(II)-stearats selbst erfolgt. Die Ordnung der Reaktion der nicht-isothermen Zersetzung des Cu(II)-stearatmoleküls beträgt nach dem Verfahren von *Freeman* und *Carroll*<sup>8</sup> 0,23 und die Aktivierungsenergie (für die Zersetzung) 7,24 kcal/Mol.

Zur Berechnung der Relaxationszeiten von Cu(II)-stearat in Benzollösung wurde nach dem Verfahren von *Higasi*<sup>9</sup> verfahren. Nach seinem Verfahren<sup>9</sup> wurden die Werte von  $a'$ ,  $a''$ ,  $a_0$  und  $a_\infty$  bestimmt, wobei der zuletzt genannte Wert auf optischem Wege erhalten wurde. Die

Refraktionsindices der Benzollösungen des Salzes wurden mit großer Genauigkeit mittels eines Carl Zeiss-Eintauchrefraktometers gemessen, wobei ein mit dem Instrument mitgeliefertes heizbares L<sub>5</sub>-Prima verwendet wurde. Die Skalen- und Noniusablesungen wurden mit Hilfe der mit dem Instrument mitgelieferten Tabellen in Refraktationsindexwerte umgewandelt, wobei bis zur fünften Dezimalstelle sehr genaue

Tabelle 5. *Verfahren von Higasi*. Gelöster Stoff: Cu(II)-stearat; Lösungsmittel: Benzol. Messungen bei der Frequenz 0,26 MHz

Temp., °C	a'	a''	a <sub>0</sub>	a <sub>∞</sub>	× 10 <sup>7</sup> sec		
					X*	Y*	Z*
34	26,92	37,50	27,17	— 0,569	8,35	0,040	0,584
50	19,40	29,55	26,02	— 0,569	9,06	1,390	3,540
60	36,00	47,00	45,71	— 0,569	7,87	1,270	3,150
70	50,00	57,58	62,50	— 0,569	6,97	1,330	3,045

Die Gleichungen X\*, Y\* und Z\* zur Berechnung der Werte von τ sind im Text der vorliegenden Arbeit aufgeführt.

Ergebnisse erhalten wurden. Unter Benutzung dieser Werte wurden die in Spalte 5 der Tab. 5 aufgeführten a<sub>∞</sub>-Werte berechnet. Higasi<sup>9</sup> schlug die drei nachstehend angeführten Gleichungen für die Berechnung der Relaxationszeiten bei einer einzelnen Frequenz im Dispersionsbereich vor:

$$\begin{aligned} \tau &= a''/(a' - a_{\infty})/\omega && \dots\dots\dots X^* \\ \tau &= (a_0 - a')/a''\omega && \dots\dots\dots Y^* \\ \tau &= (a_0 - a')/(a' - a_{\infty})/\omega && \dots\dots\dots Z^* \end{aligned}$$

Diese Gleichungen wurden von den Autoren zur Berechnung der τ-Werte angewendet. Diese Werte sind in den Spalten 6, 7 und 8 von Tab. 5 aufgeführt und mit X\*, Y\* und Z\* bezeichnet, entsprechend den Gleichungen, die zu ihrer Berechnung angewendet wurden. Die entsprechenden τ-Werte für das Cu(II)-stearat—Benzolsystem nach dem Verfahren von Cole—Cole (graphische Darstellung) und nach dem Verfahren von Gopalkrishna wurden bei 34 °C zu 2,06, 3,83, bei 50 °C zu 2,78, 6,62, bei 60 °C zu —, 3,69 und bei 70 °C zu 4,33, 7,39 (× 10<sup>-7</sup> sec) gefunden. Es zeigt sich, daß sich diese Werte vorteilhaft von den nach dem Verfahren von Higasi erhaltenen unterscheiden; letzteres Verfahren hat den ausgesprochenen Vorteil, die Messungen bei einer einzigen Frequenz ausführen zu können. Jedoch sind die nach Gleichung Y\* erhaltenen Werte niedriger, als die nach anderen Glei-

chungen erhaltenen. Im allgemeinen weisen die Relaxationszeiten anscheinend eine abnehmende Tendenz auf, jedoch wurden für 50 °C höhere Werte gefunden (Tab. 5). Das deutet darauf hin, daß die Viskosität der fettsauren Salze, die eine komplexe Funktion der Temperatur ist, eine größere Bedeutung für diese Abweichung zukommt.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. *D. D. Khanolkar*, Vorstand des Department of Chemistry, Marathwada University, Aurangabad, Indien, für die ihnen zuteil gewordene Hilfe.

### Literatur

- <sup>1</sup> *L. Pardeshi* und *R. A. Bhobe*, Natural Science J. Marathwada Univ. **15**, 53 (1976).
- <sup>2</sup> *S. Dasgupta* und *C. P. Smyth*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5532 (1967).
- <sup>3</sup> *K. V. Gopalkrishna*, Trans. Farad. Soc. **53**, 767 (1957).
- <sup>4</sup> *L. Paradeshi*, *A. Rasheed* und *R. A. Bhobe*, in Vorbereitung.
- <sup>5</sup> *A. Rasheed* und *R. A. Bhobe*, J. of Science **12**, 17 (1973).
- <sup>6</sup> *I. F. Halverstadt* und *W. D. Kumler*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2988 (1942).
- <sup>7</sup> *T. Ikeda* und *K. Sueoka*, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1273 (1970).
- <sup>8</sup> *H. S. Freeman* und *B. Carroll*, J. Phys. Chem. **62**, 392 (1958).
- <sup>9</sup> *K. Higasi*, *Y. Koga* und *M. Nakamura*, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 988 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. R. A. Bhobe*  
*Department of Chemistry*  
*Marathwada University*  
*IND-431002 Aurangabad*  
*Maharashtra*  
*India*