Beitrag zur Dipolmomentbestimmung in wäßriger Lösung nach der Onsager-Theorie

H. Hartmann, E. Lertes und R. Jaenicke

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. **23 a**, 631—632 [1968]; eingegangen am 6. März 1968)

Die Dipolmomente μ elliptischer Moleküle mit einer Relaxationszeit werden bei 25 °C nach der Onsager-Dipoltheorie aus dem quasistatischen molaren Totalinkrement δ_{0t} der Lösung gemäß der Beziehung

$$\mu = \frac{4{,}0\ \sqrt{\delta_{0t}(1-A)}}{1+(n^2-1)\ A}$$

bestimmt, wobei n der Brechungsindex und A der Osbornsche Formfaktor der gelösten polaren Moleküle sind.

Nach Onsager [1] wird das einzelne gelöste Dipolmolekül als ein Hohlkörper betrachtet, in dem sich der eigentliche Dipol befindet. Das innere Feld E_i bewirkt hierbei eine frequenzabhängige Orientierungspolarisation gegenüber dem äußeren Wechselfeld E. Während hinsichtlich der Deformation die volle Feldstärke E_i wirksam ist, trägt zur Orientierung der Dipole nur ein gewisser Anteil E_r (Richtfeld) dieses Feldes bei. Zwischen dem inneren Feld E_i und dem Richtfeld E_r besteht folgender Zusammenhang [2]:

$$E_i = \left[1 + \frac{f}{1-f\,\alpha}\ \frac{\mu^2}{3\,k\,T(1+j\,\omega\,\tau)}\right] E_r\,. \tag{1}$$

Hierbei sind f der Rückwirkungsfaktor, α die Polarisierbarkeit und τ die Relaxationszeit der gelösten Moleküle.

Das Richtfeld E_r ergibt sich aus der Beziehung

$$E_r = E_h/(1-f\,\alpha)\,, \tag{2}$$

wobei E_h das Feld im Hohlkörper ohne Dipol ist. Gl. (2) in (1) eingesetzt ergibt:

$$E_i = \left[\frac{1}{1-f\,\alpha} + \frac{f}{(1-f\,\alpha)^2}\ \frac{\mu^2}{3\,k\,T(1+j\,\omega\,\tau)}\right] E_h\,. \tag{3}$$

Für elliptische Moleküle [3] mit den Achsen 2 a, 2 b und 2 c erhält man nach Modifikation für den Dispersionsbereich in wäßriger Lösung unterhalb von 40 GHz, wobei $|\varepsilon^*(\omega)| \gg 1$ gesetzt werden darf:

$$E_h = \frac{\varepsilon^*(\omega)\ E}{\varepsilon^*(\omega) + [1-\varepsilon^*(\omega)]\ A} \approx \frac{E}{1-A} \tag{4}$$

$$f = \frac{3}{a\,b\,c}\ \frac{A(1-A)\,[\varepsilon^*(\omega)-1]}{\varepsilon^*(\omega)+[1-\varepsilon^*(\omega)]\ A} \approx \frac{3}{a\,b\,c}\ A\,. \tag{5}$$

Für die Polarisierbarkeit gilt:

$$\alpha = \frac{(n^2-1)\ a\,b\,c}{3[1+(n^2-1)\ A]}\,. \tag{6}$$

Aus (5) und (6) folgt weiterhin die Beziehung:

$$f\,\alpha \approx \frac{n^2-1}{1+(n^2-1)\ A}\,. \tag{7}$$

Der Formfaktor A wurde von Osborn [3] für verschiedene Achsenverhältnisse eines Rotationsellipsoid berechnet. Für die Kugel $(a=b=c)$ beträgt $A=\frac{1}{3}$.

Die komplexe DK einer wäßrigen Lösung wird unter Berücksichtigung des Leitwertes σ nach der Böttcher-Fundamentalgleichung [2] durch folgende Beziehung beschrieben:

$$\varepsilon^*(\omega) + \frac{4\,\pi\,\sigma}{\omega} = 4\,\pi \sum N_k \left[\alpha_k\,E_{ik} + \frac{\mu_k^2\,E_{rk}}{3\,k\,T(1+j\,\omega\,\tau_k)}\right]. \tag{8}$$

Hier ist N_k die Anzahl der Moleküle der k-ten Komponente pro Volumeneinheit.

Mit dem Index $k=1$ bezeichnen wir die polaren gelösten Moleküle, deren Dipolmomente bestimmt werden sollen und entsprechend mit dem Index $k=2$ die polaren Wassermoleküle. Die Indizes 3, 4, 5 charakterisieren die einfachen Ionen des Systems. Für sie verschwindet der zweite Teil der Gl. (8)

$$(\mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \ldots = 0)\,.$$

Auf der anderen Seite gilt nach Debye:

$$\varepsilon^*(\omega) + \frac{4\,\pi\,\sigma}{\omega} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0-\varepsilon_1}{1+j\,\omega\,\tau_1} + \frac{\varepsilon_1-\varepsilon_\infty}{1+j\,\omega\,\tau_2}\,. \tag{9}$$

Setzt man (9), (4), (5) und (7) in (8) ein, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_1 = \frac{4\,\pi\,N}{1-A}\,[1+(n^2-1)\ A]\ \frac{\mu^2}{3\,k\,T}\,. \tag{10}$$

Hierbei ist $N \equiv N_1$; $\mu \equiv \mu_1$.

Weiterhin folgt zwangsläufig der Hinweis — da E_h/E und f in unserem Falle [s. (4), (5) und (6)] reelle Größen sind —, daß für wäßrige Lösungen Relaxationszeiten, die aus dem $\varepsilon^*(\omega)$-Verlauf gewonnen werden können, mit den Intrinsic-Relaxationszeiten [4] übereinstimmen. Mit $T=298\ ^\circ\mathrm{K}$ und μ in Debye-Einheiten folgt nach (10) die Beziehung

$$\mu = \frac{4{,}0\ \sqrt{\delta_{0t}(1-A)}}{1+(n^2-1)\ A}\,, \tag{11}$$

wobei $\delta_{0t} = (\varepsilon_0-\varepsilon_1)/c$ das quasistatische molare Totalinkrement ist. Für kugelförmige Moleküle $(A=\frac{1}{3})$ in wäßriger Lösung [5] gilt nach Gl. (11) die Dipolmomentbestimmungsgleichung:

$$\mu = \frac{10}{n^2+2}\sqrt{\delta_{0t}}\,. \tag{12}$$

In den Gln. (11) und (12) ist im Sinne der Onsager-Theorie (Vernachlässigung von Diskontinuitäten) die

[1] L. Onsager, J. Chem. Soc. **38**, 1486 [1936].

[2] C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Amsterdam 1952, p. 171—177.

[3] In [2], p. 72—74.

[4] R. Pottel, Ber. der Bunsenges. für phys. Chemie **69**, 363 [1965].

[5] H. Hartmann, E. Lertes u. R. Jaenicke, Z. Naturforsch. **22 a**, 2118 [1967].

Wechselwirkung des Gelösten mit dem Lösungsmittel berücksichtigt worden. Wenn man nun das Onsager-Reaktionsfeld gleich Null ($n=1$) setzt und an Stelle des quasistatischen molaren Totalinkrementes δ_{0t} das einfache molare Inkrement δ_0 verwendet, so folgt aus (12) die bekannte Dipolmomentbestimmungsgleichung für polare Stoffe in einem stark polaren Lösungsmittel [6]:

$$\mu = 3{,}3 \sqrt{\delta_0}\,. \qquad (13)$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt/Main, sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

[6] F. Oehme, Dielektrische Meßmethoden. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 2. Auflage, 87 [1962].

BERICHTIGUNGEN

Erratum: Mössbauer-Effekt-Untersuchungen an Eisen(II)-bis(α-Diimin)-Komplexen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1543 [1967])

E. König, S. Hüfner, E. Steichele und K. Madeja

In Tab. 1 und Tab. 2 haben sich einige der bei 77 °K bestimmten Werte der Isomerieverschiebung δ als unrichtig erwiesen und sollten daher durch die untenstehenden Werte ersetzt werden.

Verbindung	T °K	δ mm/sec
[Fe phen$_2$ Br$_2$]	77	0,92 ± 0,05
[Fe phen$_2$ (N$_3$)$_2$]	77	0,92 ± 0,05
[Fe phen$_2$ (OCN)$_2$]	77	0,98 ± 0,05
[Fe phen$_2$ (HCOO)$_2$]	77	0,97 ± 0,05
[Fe dip$_2$ Cl$_2$]	77	0,96 ± 0,05

Außerdem muß auch der für 77 °K angeführte Wert von δ für die Verbindung [Fe phen$_2$ (CH$_3$COO)$_2$] als zu niedrig angesehen werden. Alle anderen Werte von δ und ΔE_Q bleiben ungeändert. Die Schlußfolgerungen der Arbeit werden durch diese Korrektur nicht beeinflußt.

Zu W. Roedel, Tracer Studies of Atmospheric Exchange Based on Measurements of Cosmic Ray Produced Sodium-22, Z. Naturforsch. **23 a,** 51 [1968].

On Table 1, read "atoms/m^2 · yr" and "dpm/m^2 · yr" instead of "atoms/cm^2 · yr" and dpm/cm^2 · yr".

Zu C.-A. Sjöblom and J. Andersson, External Transport Numbers in Molten Zinc Bromide, Z. Naturforsch. **23 a,** 235 [1968].

On page 237, left column, chapter "Results and Discussion", first equation, read $t_{Zn^{++}}$ instead of t_{Br^-}.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Konrad Triltsch, Würzburg