Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 12 (1959)
Heft: 8: Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference

Artikel: Dielektrische Untersuchungen an Lösungen im Bereich von 1000 bis 30 000 MHz
Autor: Zeil, W. / Fischer, H. / Metzger, W.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739097

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Siehe Rechtliche Hinweise.

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. Voir Informations légales.

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. See Legal notice.

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Dielektrische Untersuchungen an Lösungen im Bereich von 1000 bis 30 000 MHz

von W. Zeil, H. Fischer, W. Metzger, K. Wagner und J. Haase

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Résumé.

Les valeurs de l'enthalpie d'activation et de l'entropie d'activation pour des processus d'échange entre niveaux de rotation, obtenues à partir de mesures de la constante diélectrique (parties réelles et imaginaires) dans le domaine de dispersion anormale, sont comparées qualitativement avec des grandeurs physiques moléculaires données par la théorie des interactions moléculaires. L'enthalpie d'activation a une allure conforme à celle que les forces de Debye, ou de London, laissent prévoir entre les molécules dipolaires et les molécules de solvant. L'entropie d'activation négative est d'autant plus grande que l'espace libre disponible dans le solvant est plus grand.

Die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von Eyring [1] kann nach Kauzman [2] auf das Problem der dielektrischen Relaxation angewandt werden. Sie verknüpft die Relaxationszeit, die aus der Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante erhalten wird, mit den thermodynamischen Aktivierungsgrössen des Rotationsplatzwechselvorganges:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h}\, e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{h}}\, e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{kT}} .$$

Dabei ist $\frac{kT}{h}$ die Frequenz, mit der das Dipolmolekül in einer Potentialmulde um eine gegebene Lage oszilliert, oder besser, Drehschwingungen ausführt. Das Molekül wird in jedem $e^{-\Delta G^{\neq}/kT}$-Fall den Potentialberg überspringen und eine neue Lage einnehmen. Die Grösse $\Delta G^{\neq}$ ist verknüpft mit der Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsentropie durch die Gleichung

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} .$$

Während des Sprunges löst das Dipolmolekül seine sämtlichen Bindungen zu Nachbarmolekülen. In sehr verdünnten Lösungen sind dies nur Lösungs-

mittelmoleküle. Der Faktor $e^{-\Delta H^{\neq}/kT}$ trägt diesem Vorgang Rechnung. Der Entropiefaktor ist ein Mass für die Zahl der möglichen Nachbarlagen des Dipolmoleküls und hängt damit von der Struktur der Umgebung ab.

Ziel dieser Arbeit war es, die Aktivierungsgrössen *in Abhängigkeit vom Lösungsmittel* mit Hilfe dielektrischer Messungen im Bereich der anomalen Dispersion an verdünnten Lösungen (im allgemeinen 1 Molprozent und kleiner) zu untersuchen. Folgende Systeme wurden untersucht:

9-Nitroanthracen	in Benzol
	in Tetrachlorkohlenstoff
	in Dekalin
9-Bromphenanthren	in Benzol
	in Tetrachlorkohlenstoff
	in Dekalin
	in Heptan
Fluorenon	in Benzol
	in Tetrachlorkohlenstoff
	in Heptan

Die Messungen des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante wurden im Bereich von 1000 bis 30 000 MHz nach verschiedenen Methoden (Resonatormethode, Absorptionsmethode und Reflexionsmethode) [3, 4, 5, 6]) durchgeführt. Die Temperaturen wurden variiert zwischen 20 und 60° C. Die Auswertung unserer Messungen sowie der in der Literatur enthaltenen Werte — dabei wurden nur blättchenförmige Moleküle mit keinen oder kaum beweglichen Seitengruppen berücksichtigt — ergab folgende Abhängigkeit der Aktivierungsgrössen vom Lösungsmittel:

$\Delta H^{\neq}$	nimmt zu in der Reihenfolge: n-Heptan, CCl_4, Dekalin, Benzol
$\lvert -\Delta S^{\neq} \rvert$	nimmt zu in der Reihenfolge: Benzol, Dekalin, n-Heptan, CCl_4
$\Delta G^{\neq}$	nimmt zu in der Reihenfolge: n-Heptan, Benzol, CCl_4, Dekalin.

Weiterhin zeigte sich, dass $\Delta H^{\neq}$ mit steigendem Dipolmoment und $\lvert -\Delta S^{\neq} \rvert$ mit zunehmender Ringzahl d.h. zunehmender Grösse des Dipolmoleküls zunehmen.

Wir untersuchten nun, ob sich diese Art der Abhängigkeit molekülphysikalisch interpretieren lässt. Wir kamen zu folgenden Ergebnissen: Die *Aktivierungsenthalpie* ist abhängig von der Grösse:

$$\frac{\text{Polarisierbarkeit}}{\text{Molvolumen}}$$

des Lösungsmittels; sie steigt mit Zunahme dieser Grösse. Dies und die Tatsache, dass mit zunehmendem Dipolmoment des gelösten Stoffes die Aktivierungsenthalpie steigt, lässt sich interpretieren durch die Annahme, dass die Aktivierungsenthalpie bestimmt wird durch die zwischenmolekularen Kräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Diese Kräfte setzen sich für den Fall verdünnter Lösungen zusammen aus der Wechselwirkung zwischen dem Dipol des gelösten Moleküls mit den durch diesen induzierten Dipolen der Lösungsmittelmoleküle, sowie aus der Wechselwirkung gemäss den London-Kräften. Beide Kräfte enthalten die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels. Die als erste erwähnte Kraft (Debye-Kraft) enthält auch das Dipolmoment bzw. dessen Quadrat, sodass der beobachtete Gang der Aktivierungsenthalpie qualitativ verständlich wird. Abweichungen, die im Falle des Pyridins auftreten, lassen sich durch den Anteil der Polarisierbarkeit der gelösten Moleküle verstehen.

Die beobachtete Abhängigkeit der *Aktivierungsentropie* vom Lösungsmittel geht parallel mit dem freien Volumen des Lösungsmittels. Wir haben letzteres nach der Formel von Eyring (loc. cit).

$$v_f^{1/3} = \frac{cRTV^{1/3}}{N^{1/3}\Delta H_{Verd.}}$$

berechnet. Wenn man diese von Eyring definierte Grösse als charakteristisch für eine zunehmende Lockerung des molekularen Gefüges in der Flüssigkeit ansieht, so kann man die Zunahme der negativen Aktivierungsentropie mit der Zunahme des freien Volumens so interpretieren: Je lockerer die Moleküle des Lösungsmittels gepackt sind, desto negativere Aktivierungsentropien können auftreten, da dann die sich ablösenden Solvatmoleküle die Lücken besetzen und damit eine Zunahme der Nahordnung in der Umgebung der Dipolmoleküle bewirken. Nach dieser Deutung haben die Dipolmoleküle in *n*-Heptan gegenüber CCl_4 zu kleine negative Aktivierungsentropien. Obwohl hierüber nur zwei Messungen vorliegen, könnte man dies versuchsweise so deuten: Im am aromatischen Molekül angelagerten Zustand sind die Heptanmoleküle gestreckt (grössere London-Energie). Bei der Entsolvatisierung knäueln sie sich, was einer Entropiezunahme entspricht, die zu einer Verringerung der negativen Aktivierungsentropie führen muss. Beim Translationsplatzwechsel tritt dieser Effekt nicht auf, sodass dort die Aktivierungsentropie parallel mit dem freien Volumen der Flüssigkeit geht. Die Abhängigkeit von der Molekülgrösse ist verständlich,

da ein grösseres Molekül zu seiner Umorientierung einen grösseren Raum benötigt und infolgedessen eine stärkere Strukturänderung (Zusammenschiebung der Lösungsmittelmoleküle) bewirkt, was wiederum proportional dem freien Raum sein muss (Müller [7], Levi [8]). Dies entspricht wieder einer Zunahme der Nahordnung, d.h. einer negativen Aktivierungsentropie.

Die Tatsache, dass man negative Aktivierungsentropien stets im Verein mit kleinen Aktivierungsenthalpien beobachtet, lässt sich erklären durch die Annahme, dass ein Teil der zur Entsolvatisierung aufzuwendenden Energie (Aktivierungsenthalpie) durch Einlagerung der Lösungsmittelmoleküle in das freie Volumen (Löcher) gewonnen wird. Damit muss eine negative Aktivierungsentropie mit kleinen Aktivierungsenthalpien verknüpft sein. Beide Grössen sind ja auch rein mathematisch über die Zustandssumme miteinander verknüpft. Die aufgeführten qualitativen Ergebnisse zeigen, dass es sinnvoll erscheint, die thermodynamischen Aktivierungsgrössen der Rotationsplatzwechselvorgänge, die man unter Zugrundelegung der Eyring-Kauzman'schen Vorstellungen aus dielektrischen Messungen im Bereich der anomalen Dispersion erhalten kann, mit molekülphysikalischen Daten aus der Theorie der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu verknüpfen. Wir haben bisher nur wenige Systeme untersucht und in der Literatur ist nur wenig auswertbares Material vorhanden. Es ist bestimmt verfrüht, auf Grund der geringen vorliegenden experimentellen Ergebnisse weitreichende Schlüsse zu ziehen, jedoch glauben wir, dass die aufgezeigten Beziehungen nicht zufälliger Natur sind und es zum mindesten rechtfertigen, umfassendere Untersuchungen auf diesem Gebiete durchzuführen.

Über die angewandten Messmethoden sowie über die Zahlenwerte der erhaltenen experimentellen Ergebnisse wird ausführlich a.a.0. [9] berichtet.

1. Eyring, H., *Theory of Rate Processes*, Mc Graw Hill, New York, 1941.
2. Kauzman, W., *Rev. Modern Physics*, *14*, 12 (1942).
3. Fischer, H., Dissertation, Karlsruhe 1958.
4. Metzger, W., Dissertation, Karlsruhe 1958.
5. Wagner, K., Dissertation, Karlsruhe 1959.
6. Haase, J., Diplomarbeit, Karlsruhe 1959.
7. Müller, F. H. und C. Schmelzer, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, *XXV*, 440 (1951).
8. Levi, D. L., *Trans. Faraday Soc.*, *42 A*, 152 (1947).
9. Zeil, W. und Mitarb., *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, *63* (1959) zur Zeit im Druck.