

# Dielektrische Relaxation von Pyridin, Cyclohexanon und Nitrocyclohexan und ihrer Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff. \*)

von Erich FISCHER und Adnan ŞAPLAKOĞLU.

(Aus dem Institut für Allgemeine Physik der Universität Ankara)

Özet: Dielektrik relaxasyonu piridin, cyclohexanon ve nitrocyclohexan ile bunların karbon tetraklorürdeki çözeltileri içinde araştırıldı. Piridin'in yüksek konsantrasyonlardaki ve saf sıvı olarak davranışı zayıf bir assosiyasyonun mevcudiyetini göstermiştir. Cyclohexan türevleri relaxasyon için beklenilmeyen konsantrasyon tabiiyeti göstermişlerdir ki bu da cyclohexan-koltuk biçimlilerinin inversiyonunun, dipollerin yönelme zamanları üzerine tesir ettiğine işaret etmektedir.

\*  
\*\*

In vorangegangenen Arbeiten [1] wurde für eine Reihe von Dipolmolekülen die Abhängigkeit der effektiven dielektrischen Relaxationszeit  $\tau$  (eff.) von der Konzentration der Dipolmoleküle im unpolaren Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  bestimmt (in den meisten Fällen bis zur reinen Dipolflüssigkeit). Es war damit beabsichtigt, Aussagen über evtl. stattfindende Assoziation der Dipolmoleküle zu erhalten. Wenn nämlich das Verhältnis  $\tau/\eta$  von Relaxationszeit und Viskosität der Lösung mit steigender Konzentration der Dipolmoleküle deutlich ansteigt gegenüber dem für sehr verdünnte Lösung geltenden Wert (der im wesentlichen durch das Volumen der Einzelmoleküle bestimmt wird), so bedeutet dies Verhalten, dass mit steigender Konzentration das mittlere Volumen der Partikeln in folge Assoziation zunimmt.

In Weiterverfolgung dieser Fragestellung wurden nun Untersuchungen an Pyridin, Cyclohexanon und Nitrocyclohexan

\*) Kurze Fassung des Inhalts der Dissertation (Ankara 1954) von A. Şaplakoğlu. Über diese Arbeit und eine parallel-laufende von F. Dieringer wurde vorgetragen auf der Deutschen Physikertagung Wiesbaden, Sept. 1955. Siehe. F. Dieringer, E. Fischer u. A. Şaplakoğlu, Physik. Verhandlungen 6,197 (1955)

angestellt. Es sei gleich einleitend darauf hingewiesen, dass die Konzentrationsabhängigkeit von  $\tau/\eta$  (ausser durch Assoziation) noch beeinflusst werden kann, falls eine vorhandene innermolekulare Beweglichkeit des Dipolmoleküls von der mit der Konzentration zunehmenden Dipolwechselwirkung abhängig ist; das Ergebnis der Untersuchung an den Cyclohexanderivaten wird nämlich auf einen solchen Einfluss hindeuten.

### I. Messungen.

Die Relaxationszeiten  $\tau$  (eff.) der Lösungen und Flüssigkeiten wurden aus dem nach der kalorisch-dilatometrischen Methode gemessenen dielektrischen Verlust ( $\sim \omega \epsilon''$ ) im Meterwellengebiet bestimmt.  $\tau$  ergibt sich unter Zugrundelegung der Onsager-Theorie [2] aus der kalorisch gemessenen Grösse  $\epsilon''$  ( $\epsilon = \epsilon' - i \epsilon''$ ) nach der Formel  $\epsilon'' = \frac{1}{1 - \zeta} (\Delta \epsilon - \Delta n^2) \omega \tau, \omega^2 \tau^2 \ll 1$ , wobei  $\Delta \epsilon$   $\Delta n^2$  die Änderungen der statischen DK  $\epsilon_0$  und des Quadrates des Brechungsindex gegenüber dem reinen Lösungsmittel,  $\omega = 2\pi\nu$  die Kreisfrequenz und  $\zeta$  eine Korrektionsgrösse ( $< 0,1$ ) sind.

Da der Verlauf von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  interessiert ( $\eta, \eta_0 =$  Viskosität von Lösung und Lösungsmittel), war ausser  $\epsilon'', \Delta \epsilon$  und  $n^2$  jeweils die Viskosität der Lösungen und Flüssigkeiten mit einem Ostwald-Viskosimeter (einschl. einer Dichtemessung) zu bestimmen. Zugleich wurde aus  $\Delta \epsilon$  und  $\Delta n^2$  das Dipolmoment für die verschiedenen Konzentrationen nach dem Onsager-schen Auswertungsverfahren berechnet, um zu sehen, ob dieses bereits Hinweise zur Fragestellung (Assoziation etc.) gibt.

Die Messdaten und Ergebnisse der drei Untersuchungsreihen sind (für verschiedene Molenbrüche  $x \leq 1$  der Dipolmoleküle im Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ ) in der Tabelle zusammengestellt.

### II. Ergebnisse und Diskussion.

a) *Pyridin*. Das Dipolmoment von Pyridin (s. Spalte 6 der Tab.) bleibt bei Änderung der Konzentration  $x$  konstant (innerhalb der Fehlergrenze der Messungen und der Genauigkeitserwartung des Onsager-schen Feld-Ansatzes für höhere Dipolkonzentrationen). Dazu ist zu bemerken, dass eine merkliche Zunahme oder Abnahme des Dipolmoments pro Einzelmolekül zwar auf

Tabelle : Messdaten und Ergebnisse.

$\chi$	$\sigma \cdot 10^2$	$\Delta \sigma$	$\Delta n^2$	$\eta \cdot 10^2$	$\mu \cdot 10^{18}$	$\zeta$	$\tau \cdot 10^{11}$ sec	$(\tau/\eta)\eta_0 \cdot 10^{11}$ sec
<b>Pyridin</b> $\nu = 68,68$ MHZ $t = 25^\circ\text{C}$								
0				0,905				
0,1	0,238	0,750	0,018	0,930	2,28	0,065	0,698	0,678
0,2	0,510	1,56	0,036	0,950	2,24	0,058	0,732	0,698
0,3	0,867	2,45	0,054	0,965	2,23	0,097	0,756	0,709
0,4	1,30	3,40	0,071	0,977	2,35	0,096	0,818	0,758
0,6	2,42	5,55	0,096	0,988	2,22	0,088	0,886	0,815
0,8	3,85	7,92	0,122	0,960	2,22	0,077	1,058	0,997
1	5,26	10,5	0,134	0,887	2,23	0,066	1,098	1,120
<b>Cyclohexanon</b> $\nu = 62,85$ MH Z $t = 25^\circ\text{C}$								
0				0,905				
0,050	0,258	0,607	0,001	0,942	3,07	0,058	1,02	0,980
0,100	0,513	1,24	0,002	0,984	3,04	0,084	0,958	0,881
0,256	1,38	3,31	0,001	0,125	2,98	0,097	0,952	0,765
0,504	3,14	6,54	-0,003	1,400	2,92	0,083	1,11	0,717
0,743	4,51	9,65	-0,010	1,690	2,90	0,069	1,10	0,589
1	5,42	12,98	-0,027	2,000	2,90	0,065	0,99	0,448
<b>Nitrocyclohexanon</b> $\nu = 62,83$ MHZ $t = 25^\circ\text{C}$								
0				0,905				
0,05	0,636	0,891	0,002	0,946	3,68	0,072	1,68	1,61
0,10	1,40	1,79	0,003	0,990	3,59	0,093	1,79	1,64
0,25	3,36	4,18	0,007	1,175	3,39	0,087	1,86	1,43
0,50	6,30	7,96	0,009	1,602	3,32	0,076	1,83	1,03
1	10,7	14,0	0,002	3,206	3,22	0,066	1,83	0,516

Assoziation schliessen lässt, dass aber das Ausbleiben einer Änderung nicht besagt, dass keine Assoziation stattfindet, da eine solche nicht notwendig das mittlere Moment ändern muss. Gerade in diesem Fall, der bei Pyridin gegeben ist, kann die Bestimmung der auf Assoziation empfindlich ansprechenden Relaxationszeit die offengebliebene Frage beantworten.

Extrapoliert man den in Abb. 1 gezeichneten Verlauf von  $\tau$  bzw.  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  nach extrem kleinen Konzentrationen, so erhält man  $\tau(x \rightarrow 0) \approx 0,7 \cdot 10^{-11}$  sec. Dies entspricht innerhalb der Fehlergrenzen genau dem Wert, den man auf Grund des Volumens des Einermoleküls Pyridin (und seiner Form) nach dem bekannten Berechnungsverfahren [3] ausrechnet, passt also

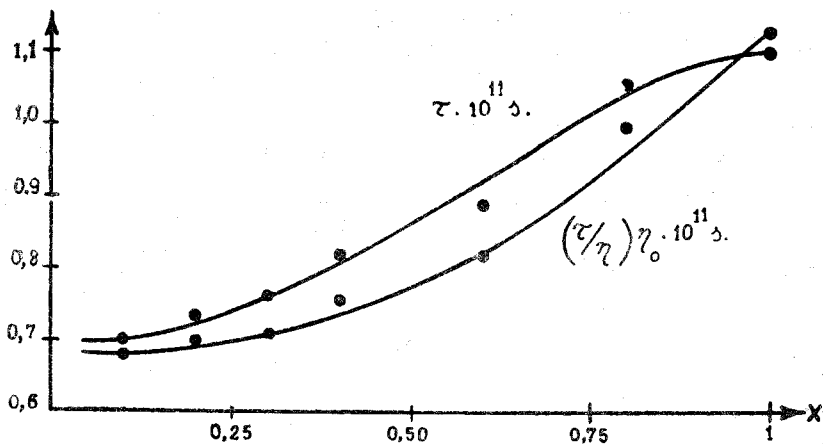


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit von  $\tau$  und  $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$  fürpyridin

bestens in die Reihe vieler  $\tau$ -Messungen in verdünnter Lösung (Vergl.z.B. für Chlorbenzol in  $\text{CCl}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1,26 \cdot 10^{-11}$  sec). Gegenüber diesem für das nichtassoziierte Molekül charakteristischen Wert steigt  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  bei höheren Konzentrationen ( $x > 0,3$ )

merklich an bis zum Wert von etwa  $1,1 \cdot 10^{-11}$  für reines Pyridin. Nun ist im Falle nichtvorhandener Assoziation zu erwarten,

dass der Wert  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  im wesentlichen konstant bleibt, genauer

gesagt: es wäre ein Anstieg von etwa 10 % bis zum reinen Pyridin zu erwarten, weil der Faktor  $f_\eta = \eta_{\text{mikro}}/\eta_{\text{makro}}$  (siehe [4])

etwas variiert mit dem Verhältnis der Volumina von Dipolmolekül und umgebenden Lösungsmittel-molekül und für das Pyridin-Molekül, umgeben von den grösseren  $\text{CCl}_4$ -Molekülen, etwas kleiner ist als für Pyridin in der Umgebung von Pyridin-Molekülen. Wenn wir dies noch berücksichtigen, so ist  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$

für reines Pyridin noch um einen Faktor 1,4 grösser als der für nichtvorhandene Assoziation zu erwartende Wert, was bereits deutlich auf eine schwache Assoziation hinweist. Nach der für diesen Fall (wegen der Konstanz des mittleren Moments) anwendbaren Formel  $1,4=2f-1$  (Fischer [2]), beträgt die mittlere Zähligkeit der Komplexe in reinem Pyridin etwa  $f=1,2$

b) Cyclohexanon und Nitrocyclohexan. Für Cyclohexanon ergibt sich (Spalte 6 d. Tab.) ein schwacher Abfall des Dipolmoments mit steigender Konzentration (um wenige Prozent), was allein noch keinen Schluss auf Assoziation oder andere spezielle Einflüsse zulässt. Überraschend ist dagegen der in Abb. 2 wiedergegebene Verlauf von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  mit der Konzentration (Molenbruch  $x$ ). Wenn das Cyclohexan-Molekül als starr zu betrachten ist (Sesselform), so berechnet sich für sehr verdünnte Lösung des Moleküls in  $\text{CCl}_4$  entsprechend seinem Volumen und seiner Form ein Erwartungswert von  $\tau = 1,02 \cdot 10^{-11}$  sec. Der Verlauf von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  weist für  $x \rightarrow 0$  auf einen Wert von etwa dieser Grösse. Auf der Seite der höheren Konzentrationen ist der Verlauf jedoch anders, als man es für ein starres und nichtassoziierendes Molekül erwarten würde. Es sollte  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  vom Wert  $1,02 \cdot 10^{-11}$  nur wenig abweichen (durch geringe Änderung des

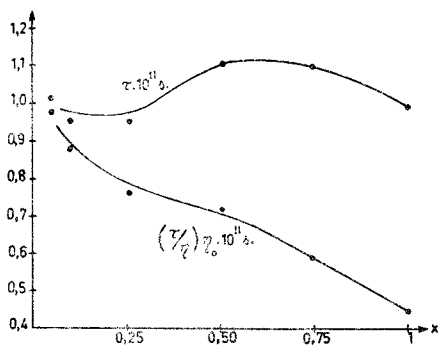


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit von  $\tau$  und  $\theta \left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  für Cyclohexanon.

Verlauf jedoch anders, als man es für ein starres und nichtassoziierendes Molekül erwarten würde. Es sollte  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  vom Wert  $1,02 \cdot 10^{-11}$  nur wenig abweichen (durch geringe Änderung des

Faktors  $f_\eta$  nur ein Abfall auf  $0,95 \cdot 10^{-11}$  erfolgen). Gefunden wird jedoch ein Absinken auf etwa die Hälfte des Erwartungswertes für reines Cyclohexanon. Dazu ist noch zu bemerken, dass man für Cyclohexanon ebenso wie für Aceton und Acetophenon, die schwach assoziieren, [1] sogar eine gewisse Erhöhung von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  mit der Konzentration erwarten würde, also anzunehmen

hat dass Herabdrücken der  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$ -Werte sich wahrscheinlich noch gegen einen entgegengesetzt wirkenden Effekt durchzusetzen hat. Es handelt sich also um ein Erscheinungsbild, das eine besondere bisher nicht in Betracht gezogene Ursache haben muss.

Ähnlich ist der Befund für Nitrocyclohexan. Das Dipolmoment (Spalte 6 d. Tab.) fällt bis zur reinen Flüssigkeit merklich ab, was bereits ein Anzeichen für Assoziation oder andere Einflüsse der Dipolwechselwirkung sein kann. Für die Relaxationszeit des verdünnt in  $\text{CCl}_4$  gelösten Moleküls berechnet man unter der Voraussetzung, dass dasselbe starr ist, entsprechend seinem Volumen und seiner Form, einen Wert  $\tau = 1,53 \cdot 10^{-11}$  sec.

Gegenüber diesem Wert sollte  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$ , wenn keine Assoziation stattfindet, bis zur reinen Flüssigkeit nur unwesentlich abfallen (kleine Änderung von  $f_\eta$ ), und zwar auf einen Wert  $1,29 \cdot 10^{-11}$  sec. Der in Abb. 3. wiedergegebene Verlauf von  $\tau$  und  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$

auf der Seite der kleinen Konzentrationen ( $x \rightarrow 0$ ) führt in die Nähe des erwarteten Anfangswertes, ohne dass er mangels Messungen bei genügend kleinen Konzentrationen genau festgelegt werden konnte. Es ist aber ein anfängliches Ansteigen von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  über den Anfangswert hinaus angedeutet. Dann überwiegt

aber bei höheren Konzentrationen sehr stark die Tendenz zu einem Herabdrücken der  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$ -Werte, was für die reine

Flüssigkeit auf knapp die Hälfte des Erwartungswertes führt. Dabei ist wieder zu bemerken, dass vergleichsweise Nitrobenzol

infolge Assoziation einen Anstieg von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  auf etwa das

Doppelte des Anfangswertes zeigt [1], also die Tendenz zur Erniedrigung von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  für Nitrocyclohexan, weil dieses offenbar auch assoziiert, noch stärker sein dürfte als in dem Beobachtungsbild des Verlaufs von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  zum Ausdruck kommt.

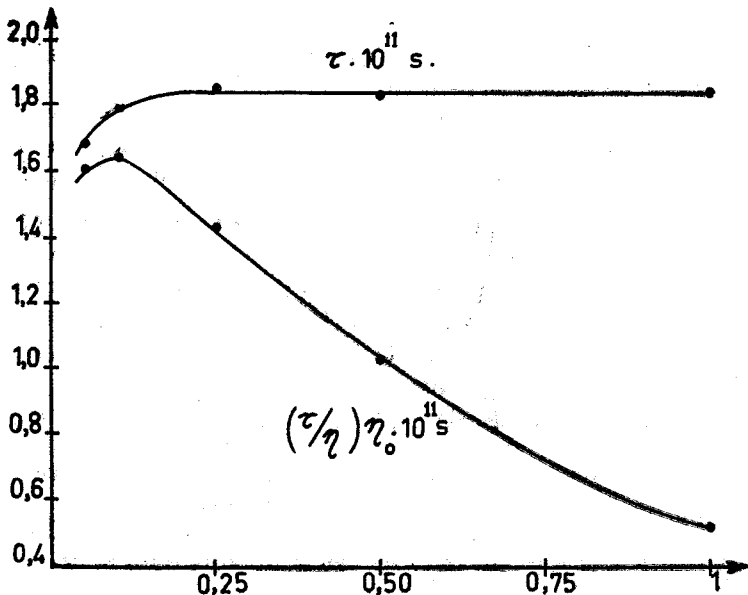


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit von  $\tau$  und  $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$  für Nitrocyclohexan.

Die Verkleinerung von  $\left(\frac{\tau}{\eta}\right) \cdot \eta_0$  bei höheren Konzentrationen für Cyclohexanon und Nitrocyclohexan weist offenbar darauf hin, dass für die Moleküle eine Möglichkeit innermolekularer Dipolbeweglichkeit besteht und mit zunehmender Dipolwechselwirkung verstärkt in Erscheinung tritt. Denn nur durch eine solche Ursache kann eine derart starke Herabsetzung der Werte verstanden werden. Nun ist zwar für Cyclohexan und seine Derivate bekannt, dass die starre Sesselform sehr stark überwiegt gegenüber den beweglichen Formen (z.B. Wannenform), die für das Molekül ebenfalls unter Zugrundelegung des normalen Valenzwinkels an den C-Atomen denkbar sind. Aber Erfahrungen der letzten Jahre haben zu der Auffassung geführt [5], dass für

die Sesselform eine Inversion derart stattfindet, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist, bei welcher also die drei in einer oberen Ebene angeordneten C-Atome in die Ebene der unteren drei C-Atome rücken und umgekehrt. Bei dieser Inversion vertauschen die  $\varepsilon$ -Bindungen C-H (in Richtung der Symmetrieachse des Moleküls) und die  $\chi$ -Bindungen C-H (unter  $109^\circ$  dazu) ebenfalls ihre Rolle. Das bedeutet für ein Derivat  $C_6H_{11}X$  und  $C_6H_{10}=Y$  eine momentane Änderung der Richtung des Dipolmoments. Dieser mit der Inversion verbundene Mechanismus der Momen-

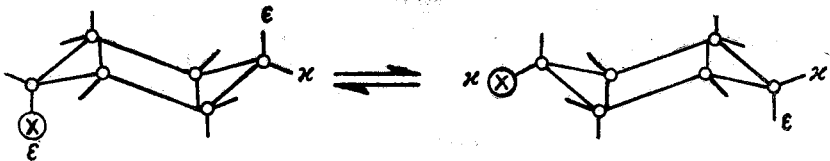


Abb. 4. Zur Inversion von Cyclohexan und seiner Derivate.

tumorientierung kann also für eine Verkleinerung der Zeitkonstante der Dipolorientierung verantwortlich sein. Offenbar wird dieser Vorgang durch die mit der Konzentration zunehmenden Dipolwechselwirkung begünstigt.

Es ist zu fragen, ob auch bereits bei sehr verdünnter Lösung der Moleküle eine merkliche Erniedrigung von  $\tau$  gegenüber dem Erwartungswert für ein starres Molekül eintritt. Dazu müssten als Ergänzung sehr genaue Messungen im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen durchgeführt werden, und diese könnten zugleich die bei Nitrocyclohexan bei kleineren Konzentrationen sich auch andeutende Assoziation, die ebenfalls bei Cyclohexanon (vielleicht schwächer als dort) vorhanden sein kann, besser offenbar werden lassen. Erwünscht wäre ferner, das hier durch Messungen bei langen Wellen festgestellte Erscheinungsbild durch Verfolgung der Frequenzabhängigkeit von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  nach kurzen Wellen hin ganz zweifelsfrei sicherzustellen. Diese beiden Aufgaben waren einer während der Durchführung dieser Arbeit begonnenen Untersuchung von F. Dieringer gestellt, die inzwischen abgeschlossen ist und über die an anderer Stelle berichtet wird.



### III. Zusammenfassung

Die dielektrische Relaxation wurde untersucht an Pyridin, Cyclohexanon und Nitrocyclohexan und an ihren Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff. Das Verhalten von Pyridin bei höheren Konzentrationen und als reine Flüssigkeit lässt auf eine schwache Assoziation schließen. Die Cyclohexanderivate zeigen eine ungewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit der Relaxation, welche darauf hinweist, dass eine Inversion der Cyclohexan-Sesselform die Einstellzeit der Dipolorientierung beeinflusst.

### Literaturverzeichnis.

- 1) E. Fischer, Z. Naturforschg. 8a, 168 (1953), 9a, 36 (1954)  
E. Fischer u. R. Fessler, Z. Naturforschg. 8a, 177 (1953)
- 2) L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936), E. Fischer, Ann. Physik (6) 6, 117 (1949), Z. Naturforschg. 6a, 446 (1951)
- 3) F. Perrin, J. Physique Radium (7) 5, 497 (1934). A. Budò, E. Fischer u. S. Miyamoto, Physik. Z. 40, 337 (1939)
- 4) E. Fischer, Comm. Fac. Sciences Univ. Ankara VI. 193 (1954)
- 5) O. Hassel, Research 3, (1950)  
Quarterly Rev. Chem. Soc. 7, (1953)

*(Manuskript eingegangen am 1.12.1955)*

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara," est une publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté : Mathématiques pures et appliquées, Astronomie, Physique et Chimie théoriques, expérimentales et techniques, Géologie, Botanique et Zoologie.

La Revue, les tomes I, II, III exceptés, comprend trois séries :

Série A : Mathématiques-Physique.

Série B : Chimie.

Série C : Sciences naturelles.

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des savants étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

**Adresse :**

*Fen Fakültesi Mecmuası, Fen Fakültesi, Ankara.*

*Comité de Rédaction de la Série A :*

*C. Uluçay*

*B. Tanyel*

*E. A. Kreiken*