

## 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  $\mu$  elliptischer Moleküle mit einer Relaxationszeit werden bei 25 °C nach der Onsager-Dipoltheorie aus dem quasistatischen molaren Totalinkrement  $\delta_{0t}$  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<sup>1</sup> 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<sup>2</sup>:

$$E_i = \left[ 1 + \frac{f}{1-f\alpha} \frac{\mu^2}{3kT(1+j\omega\tau)} \right] E_r \quad (1)$$

Hierbei sind  $f$  der Rückwirkungsfaktor,  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $\tau$  die Relaxationszeit der gelösten Moleküle.

Das Richtfeld  $E_r$  ergibt sich aus der Beziehung

$$E_r = E_h / (1-f\alpha), \quad (2)$$

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

$$E_i = \left[ \frac{1}{1-f\alpha} + \frac{f}{(1-f\alpha)^2} \frac{\mu^2}{3kT(1+j\omega\tau)} \right] E_h \quad (3)$$

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

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

$$f = \frac{3}{abc} \frac{A(1-A)[\varepsilon^*(\omega) - 1]}{\varepsilon^*(\omega) + [1 - \varepsilon^*(\omega)] A} \approx \frac{3}{abc} A \quad (5)$$

Für die Polarisierbarkeit gilt:

$$\alpha = \frac{(n^2-1)abc}{3[1+(n^2-1)A]} \quad (6)$$

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

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

Der Formfaktor  $A$  wurde von OSBORN<sup>3</sup> 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  $\sigma$  nach der Böttcher-Fundamentalgleichung<sup>2</sup> durch folgende Beziehung beschrieben:

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

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)

$$(\mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \dots = 0).$$

Auf der anderen Seite gilt nach Debye:

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

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

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_1 = \frac{4\pi N}{1-A} [1 + (n^2-1)A] \frac{\mu^2}{3kT} \quad (10)$$

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<sup>4</sup> übereinstimmen. Mit  $T = 298$  °K und  $\mu$  in Debye-Einheiten folgt nach (10) die Beziehung

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

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

$$\mu = \frac{10}{n^2+2} \sqrt{\delta_{0t}} \quad (12)$$

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

<sup>1</sup> L. ONSAGER, J. Chem. Soc. **38**, 1486 [1936].

<sup>2</sup> C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Amsterdam 1952, p. 171–177.

<sup>3</sup> In <sup>2</sup>, p. 72–74.

<sup>4</sup> R. POTTTEL, Ber. der Bunsenges. für phys. Chemie **69**, 363 [1965].

<sup>5</sup> 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  $\delta_{0t}$  das einfache molare Inkrement  $\delta_0$  verwendet, so folgt aus

(12) die bekannte Dipolmomentbestimmungsgleichung für polare Stoffe in einem stark polaren Lösungsmittel<sup>6</sup>:

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

<sup>6</sup> F. OEHME, Dielektrische Meßmethoden. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 2. Auflage, 87 [1962].

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

## BERICHTIGUNGEN

### Erratum: Mössbauer-Effekt-Untersuchungen an Eisen(II)-bis( $\alpha$ -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  $\delta$  als unrichtig erwiesen und sollten daher durch die untenstehenden Werte ersetzt werden.

Verbindung	$T$ °K	$\delta$ mm/sec
[Fe phen <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	77	$0,92 \pm 0,05$
[Fe phen <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	77	$0,92 \pm 0,05$
[Fe phen <sub>2</sub> (OCN) <sub>2</sub> ]	77	$0,98 \pm 0,05$
[Fe phen <sub>2</sub> (HCOO) <sub>2</sub> ]	77	$0,97 \pm 0,05$
[Fe dip <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	77	$0,96 \pm 0,05$

Außerdem muß auch der für 77 °K angeführte Wert von  $\delta$  für die Verbindung [Fe phen<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] als zu niedrig angesehen werden. Alle anderen Werte von  $\delta$  und  $\Delta E_Q$  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<sup>2</sup>·yr" and "dpm/m<sup>2</sup>·yr" instead of "atoms/cm<sup>2</sup>·yr" and "dpm/cm<sup>2</sup>·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  $t_{Br^-}$ .