TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLIKATIONEN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE
TALLINN / REVAL
Seeria A № 23 (Märts 1943)

DIELEKTRISCHE VERLUSTE

DER IM DIOXAN-WASSERGEMISCH GELÖSTEN AMINOSÄUREN

W. KIRSS

TALLINN 1943

EP 6.7

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLIKATIONEN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE
TALLINN / REVAL
Seeria A № 23 (Märts 1943)

DIELEKTRISCHE VERLUSTE
DER IM DIOXAN-WASSERGEMISCH GELÖSTEN AMINOSÄUREN

W. KIRSS

-50
17344

ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu

TALLINN 1943

Publikationen der Technischen Hochschule Tallinn / Reval.

Trükitud Haridusdirektooriumi, Rahvakasvatustalitus IV, Nr. R-4 loaga. Trükiarv 600 eks.
Paber: ETK paberivabrik, Tallinn; paberi kaust 66 × 94 cm. Trükk ja brošeerimine:
K. Mattieseni trüki- ja köitekoda Tartus. Ilmus septembris 1943.

In der vorliegenden Arbeit sind die dielektrischen Verluste von 6 Aminosäuren in einer 25% Mischung des Dioxans mit Wasser gemessen. Die Bestimmung der dielektrischen Verluste wurde mit der Frequenz 31.0, 62.5 und 112 Mega-Hertz ausgeführt.

1. Versuchsanordnung.

Die Messung dielektrischer Verluste wird ausgeführt, indem man von der Betrachtung ausgeht, dass jeder Kondensator, der in einem Wechselstromfelde Verluste aufweist, durch einen idealen Kondensator ersetzt werden kann, dem entweder parallel oder in Serie ein Ohmscher Widerstand geschaltet ist (Fig. 1). Die

Fig. 1.

Interpretationen der bisher ausgeführten Bestimmungen von dielektrischen Verlusten führen zu einem dieser beiden Schemas. Im Falle I kann man den dielektrischen Verlust als Differenz der Leitfähigkeiten einer Bezugslösung und der Messlösung ausdrücken. Im Falle II wird der reale Kondensator C_r durch ein System ersetzt, welches aus einem verlustfreien Kondensator C_s und einem zu diesem in Serie geschalteten induktionsfreien Widerstande R_s besteht. In jedem Falle kann der Verlustfaktor berechnet werden.

In der vorliegenden Arbeit ist der dielektrische Verlust typisch polarer, Zwitterionen bildender Stoffe, der Aminosäuren in ihren Dioxan-Wasserlösungen bestimmt. Im gegebenen Falle sind die Verluste in dem mit Aminosäurelösung gefüllten Kondensator bedingt durch 1) die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung, 2) die dielektrische Absorption der Lösung, d. h. sowohl des Lösungsmittels als auch des gelösten Stoffes. Die dielektrische Absorption ist als Dipolverlust gedacht.[1]) Eine derartige dielektrische Absorption ist abhängig von der Frequenz und erweist sich als gut messbar bei ziemlich hohen Frequenzen. Daher sind die Messungen der Verluste mit einem Hochfrequenz-Resonanzschwingungskreis ausgeführt, welcher in Fig. 2 schematisch dar-

Fig. 2.

gestellt ist. Mit dem Hochfrequenzgenerator G, dessen Frequenz in den Grenzen 2 bis 130 Mega-Hertz variiert werden kann, ist der Resonanzkreis R induktiv schwach gekoppelt. Der Letztere besteht aus einer auswechselbaren Selbstinduktion L und möglichst verlustfreien Kondensatoren C_1 und C_2, welcher Letztere zur Feinregulation dient. Bei k_1 und k_2 wird der entsprechende Kondensator (Leitfähigkeitsgefäss) I mit der Lösung eingesetzt und durch Verschiebung der Kondensatoren wird das System in Resonanz gebracht. Zur Feststellung der Resonanz ist mit dem Resonanzkreis ein Elektronenröhren-Voltmeter verbunden, bei welchem der Zeigerausschlag des Mikroamperemeters verfolgt wird. Die Messungen sind bei drei Frequenzen — 31.0,62.5 und 112 Mega-Hertz — ausgeführt. Die Frequenzen wurden laufend mit dem Wellenmesser kontrolliert. Der Messkondensator ist

[1]) Debye, P., Polare Molekeln, Leipzig 1929.

als Leitfähigkeitsgefäss gestaltet und in Fig. 3 abgebildet. Die Elektroden werden von kreisförmigen Platinscheiben von ca. 4 mm Durchmesser gebildet und sind mit Platindraht in die Wand des gläsernen Leitfähigkeitsgefässes eingeschmolzen. Die Entfernung der Elektroden voneinander ist ca. 5 mm. Die aus dem Leitfähigkeitsgefäss herausragenden Platindrähte sind an Kontakte gelötet, welche ihrerseits auf aus verlustfreiem Isoliermaterial hergestellte Leisten montiert sind. So erhält man ein bequem zu handhabendes Messgefäss. Die Messung wird folgendermassen ausgeführt: wenn in den Hochfrequenzschwingungskreis die Lösung einer Aminosäure in einem Leitfähigkeitsgefäss eingeführt und danach die Lösung mit dem reinen Lösungsmittel ersetzt wird, so zeigt der in Resonanz gestellte Kreis nicht dieselbe Dämpfung (erkenntlich an dem Ansteigen des Mikroamperemeterausschlages) sondern eine kleinere, als mit der Aminosäurelösung. Um die Differenz des dielektrischen Verlustes zwischen der Lösung der Aminosäure und dem reinen Lösungsmittel zu bestimmen, füge ich dem reinen Lösungsmittel eine passende Menge verdünnter Kaliumchloridlösung hinzu, welche die durch reine Leitfähigkeit verursachte Dämpfung des Lösungsmittels erhöht. Als passend bezeichne ich diejenige Menge, bei deren Hinzufügen das Lösungsmittel denselben dielektrischen Verlust aufweist wie die Aminosäurelösung. Wenn danach in beiden Gefässen die Leitfähigkeiten bei so niedriger Frequenz gemessen werden, dass die von der Frequenz quadratisch abhängigen dielektrischen Verluste praktisch verschwindend klein geworden sind, dann zeigt das mit *KCl* versetzte Lösungsmittel eine grössere Leitfähigkeit als die Aminosäurelösung. Die Differenz der Leitfähigkeiten bei

Fig. 3.

niedriger Frequenz gibt daher zahlenmässig das Verhältnis des dielektrischen Verlustes der Aminosäurelösung zum dielektrischen Verlust des Lösungsmittels unter der Voraussetzung, dass die elektrolytische Leitfähigkeit nicht merklich frequenzabhängig ist. Um den absoluten Verlust der Lösung zu erhalten, muss zu dem auf die beschriebene Weise erhaltenen relativen Verlust noch der absolute Verlust des Lösungsmittels addiert werden.

Tatsächlich ist es unpraktisch, die Kaliumchloridlösung im Lösungsmittel in einer derartigen Konzentration herstellen zu wollen, dass die Dämpfung derselben genau der Dämpfung der Aminosäurelösung entspricht. Die Dämpfung wird mit zwei verschiedenen Kaliumchloridlösungen gemessen, mit einer, die einen grösseren und mit einer anderen, die einen kleineren dielektrischen Verlust aufweist als die Lösung. Aus diesen Messungen interpoliere ich diejenige Kaliumchloridkonzentration, welche in den Grenzen der Genauigkeit der Versuchsanordnung dieselbe Absorption zeigen würde, wie die Aminosäurelösung. Praktisch ist es ebenfalls sehr schwierig, zwei Messgefässe mit denselben Gefässkonstanten herzustellen. Daher zeigen sie im Hochfrequenz-Wechselstromkreis nicht den gleichen dielektrischen Verlust, wenn sie mit derselben Lösung gefüllt sind. Dieser Umstand stört die Ausführung der Messungen nicht, wenn bei der Messung des dielektrischen Verlustes entsprechende kleine Korrekturen gemacht werden.[1])

Die Messung der Leitfähigkeit der Lösungen wird in einer Widerstands-Kapazitätsbrücke ausgeführt. Die Brücke wird mit fast harmonischem Strom gespeist und die Frequenzen in der Brücke können von 62.5 *H* in geometrischer Progression bis 2048 *KH* variiert werden. Die Leitfähigkeiten sind bei 4 *KH* gemessen, da bei dieser Frequenz noch kein merklicher dielektrischer Verlust auftritt und die gemessenen Widerstände nicht in Bezug auf den Polarisationswiderstand der Elektroden korrigiert zu werden brauchen.

Die Dielektrizitätskonstante der Aminosäurelösungen kann ebenfalls in der Brücke gemessen werden. Um die Polarisationskapazität der Elektroden auszuschalten, sind die Messungen mit der Frequenz 512 *KH* ausgeführt. Es ist nicht möglich, die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten bei dieser Frequenz festzu-

[1]) Fricke, H., Parts, A., Journ. of. phys. Chemistry 42. 1171 (1938).

stellen. Parallel dem Brückenzweige, in welchem das Leitfähigkeitsgefäss mit der Aminosäurelösung ist, befindet sich ein kalibrierter Präzisionskondensator und ein spezielles Leitfähigkeitsgefäss, dessen eine Elektrode mit Hilfe einer Mikrometerschraube in Bezug auf die andere Elektrode messbar verstellbar ist. Wenn man die Brücke mit dem die Aminosäurelösung enthaltenden Leitfähigkeitsgefäss ins Gleichgewicht stellt und dieses Leitfähigkeitsgefäss mit einem anderen ersetzt, welches eine Lösung mit bekannter Dielektrizitätskonstante enthält, z. B. Wasser, so kann man durch Verschiebung des Präzisionskondensators die Brücke nicht ins Gleichgewicht stellen, weil die Leitfähigkeit der neuen Lösung von der Leitfähigkeit der Aminosäurelösung im allgemeinen verschieden ist. Zur Gleichgewichtseinstellung der Brücke benutze ich nun die messbare Verschiebung der Elektrode des Leitfähigkeitsgefässes mit verschiebbarer Elektrode. Die durch diese Verschiebung verursachte Kapazitätsänderung, die als Korrektionsglied auftritt — die Verschiebung der Elektrode beträgt weniger als 0.01 mm — wird in Betracht gezogen.

So fand ich für das Lösungsmittel, welches ich benutzte, d. h. 25% Dioxan in Wasser, bei 19.5° C die Dielektrizitätskonstante 57.2, wogegen Akerlöf und Short [1]) 56.8 gefunden haben. Die Differenz ist durch den Umstand bedingt, dass das benutzte Dioxan, das Dioxan von Th. Schuchardt „chemisch rein", nicht weiter gereinigt wurde.

Die Viskositätsbestimmung der Aminosäurelösungen wurde in bekannter Weise mit einem Viskosimeter nach Ostwald ausgeführt.

Ein Bild über die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Resultate erhält man aus den Daten, die in derArbeit [2]) veröffentlicht sind.

2. Die Messresultate und ihre Diskussion.

Als Lösungsmittel wurde die 25% Dioxanlösung in Wasser gewählt, um 0.5 m Lösungen der Aminosäuren zu erhalten. Trotzdem musste ich mich wegen der geringen Löslichkeit der α-Aminovaleriansäure mit einer 0.304 m Lösung derselben begnügen.

[1]) Akerlöf, G., Short, O. A., J. Am. Chem. Soc. 58. 1241 (1936).

[2]) Parts, A., Publications from the Techn. Univ. of. Estonia at Tallinn, Ser. A Nr. 8. (1939).

Von den benutzten Säuren sind die ε-Aminocapronsäure und die γ-Aminobuttersäure im hiesigien Laboratorium für organische Chemie dargestellt. Die anderen Säuren stammen von verschiedenen Firmen. Die Säuren wurden wiederholt aus einem Alkohol-Wassergemisch umkristallisiert, um sie möglichst rein und von möglichst niedriger Leitfähigkeit zu erhalten. Die molaren Leitfähigkeiten der Säuren waren entsprechend die folgenden: Aminoessigsäure, α-Alanin, α-Aminobuttersäure, γ-Aminobuttersäure, α-Aminovaleriansäure und ε-Aminocapronsäure 0.012(0.020), 0.054(0.085), 0.017(0.014), 0.11(0.186), 0.014(0.024) und 0.90(0.190) $Ohm^{-1}cm^2Mol^{-1}$.

In Klammern sind die Werte für die molaren Leitfähigkeiten derselben Säuren aus der Arbeit [1]) gegeben. Wie ersichtlich, ist die Leitfähigkeit gesunken — durch das wiederholte Umkristallisieren können die Aminosäuren gut gereinigt werden. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, doch war es nicht möglich, die Temperatur von Tag zu Tag unverändert zu halten. Daher ist in der Tabelle I bei jeder Lösung die Temperatur angegeben, bei welcher die Messung mit der Frequenz 62.5 *MH* stattfand.

Tabelle I

	Kontzentration	$\frac{\varkappa\, rel.\, 10^6}{C}$ $Ohm^{-1}\, cm^{-1}$			$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta C}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$
		31.0 *MH*	62.5 *MH*	112 *MH*		
1. Aminoessigsäure (t=22.6⁰ *C*)	0.502	5.6	26.2	98.5	21.1	1.082
2. α-Alanin (t=20.6⁰ *C*)	0.510	9.7	46.1	156.1	22.6	1.145
3. α-Aminobutters. (t=22.1⁰ *C*)	0.499	12.6	54.6	204.0	24.2	1.182
4. γ-Aminobutters. (t=19.4⁰ *C*)	0.378	29.2	144.8	506	49.3	1.105
5. α-Aminovalerians. (t=21.5⁰ *C*)	0.304	13.9	64.5	228	26.6	1.129
6. ε-Aminocaprons. (t=22.1⁰ *C*)	0.500	101.3	411	—	79.2	1.290

In der 2., 3. und 4. Kolonne der Tabelle ist der gemessene spezifische Verlust der Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel gegeben. Der relative spezifische Verlust ist für die Konzentration $c = 1.00$ der Lösung in Bezug auf den gelösten Stoff berechnet. In der folgenden 5. Kolonne ist der Anstieg der

[1]) Parts, A., Publications from the Techn. Univ. of. Estonia at Tallinn Series A Nr. 8 (1939).

Dielektrizitätskonstanten der Lösung im Vergleich zum Lösungsmittel und in der letzten Kolonne 6 die relative Viskosität der Lösung in Bezug auf das Lösungsmittel gegeben.

Für die ε-Aminocapronsäure war es nicht möglich, den dielektrischen Verlust bei der Frequenz 112 *MH* zu messen, da die Dämpfung der Lösung zu gross ist und der Resonanzkreis nicht periodisch schwingt. Der dielektrische Verlust des Lösungsmittels ist bei den Frequenzen 31.0 *MH* und 62.5 *MH* relativ zum Wasser gemessen. Wenn man für den dielektrischen Verlust des Wassers die Daten aus [1]) nimmt, fand ich als absoluten spezifischen Verlust für die 25% Dioxan-Wassermischung

bei 31.0 *MH* $2 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1} cm^{-1}$
bei 62.5 *MH* $7 \cdot 6 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1} cm^{-1}$

Wenn man die Theorie Onsagers [2]) für das statische Feld und den Gedankengang Debyes [3]) zu Berechnung des Dipolverlustes anwendet in der Weise wie es Parts[1]) getan hat, so ergibt sich die Beziehung:

$$\omega^2 \tau = \frac{\varepsilon''_m \omega - \vartheta_1 \varepsilon''_0 \omega \frac{\eta_1}{\eta_0}}{\varepsilon_{0m} - \vartheta_1 \varepsilon_0 - \vartheta_2 \eta_2}$$

in welcher ω die Kreisfrequenz des benutzten Wechselfeldes, τ die Relaxationszeit der gelösten Molekeln, $\varepsilon''_m \omega$ den absoluten Dipolverlust der Lösung bei der Kreisfrequenz ω, ϑ_1 den Bruchteil des Gesamtvolumens, welcher mit Lösungsmittelmolekeln gefüllt ist, ϑ_2 den Bruchteil des Gesamtvolumens, der mit Molekeln des gelösten Stoffes gefüllt ist, $\frac{\eta_1}{\eta_0}$ die relative Viskosität der Lösung in Bezug auf das Lösungsmittel, ε_{0m} — die statische Dielektrizitätskonstante der Lösung, ε_0 — die statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und n_2 den Brechungsexponenten des gelösten Stoffes bezeichnet.

---

[1]) Parts, A., Publications from the Techn. Univ. of. Estonia at Tallinn Series A Nr. 8 (1939).

[2]) Onsager, L., J. Am. Chem. Soc. 58. 1486 (1936).

[3]) Debye, P., Polare Molekeln, Leipzig 1929.

Die Relaxationszeit gestattet aus der Beziehung

$$\tau = \frac{3\eta v}{RT}$$

das Molvolumen der gelösten Molekeln zu berechnen. Die Daten sind in der Tabelle II gegeben, wobei die bei 62.5 *MH* gemessenen Verluste benutzt sind.

Tabelle II

	η_1	$\tau_2 10^{10}$	Molvolumen			
			nach Cohn u. a. [1]	aus den dielektrischen Verlusten		
				Im Dioxan-Wasser-gem.	Im Wasser [2]	Im Wasser-Alkoh. gem. [2]
1. Aminoessigsäure	0.0153	0.775	57.0	41.4	33.0	28.0
2. α-Alanin	0.0171	1.226	73.3	58.1	47.5	—
3. α-Aminobutters.	0.0170	1.321	89.6	63.8	57.6	49.8
4. γ-Aminobutters.	0.0179	1.920	89.6	87.2	73.7	58.8
5. α-Aminovalerians.	0.0165	1.393	105.9	69.2	65.3	—
6. ε-Aminocaprons.	0.0185	3.480	122.2	154.1	118	107

Bei der Berechnung der absoluten Viskositäten ist die Dichte des Lösungsmittels aus den Daten von Geddes [3]) genommen und die Dichte der Lösung aus den Daten von Cohn, McMeekin, Edsall und Blanchard [1]) berechnet.

Bei der Betrachtung der aus den Dipolverlusten berechneten Molvolumina ergibt es sich, dass alle aus den Lösungen im Dioxan-Wassergemisch berechneten Molvolumina grösser sind als die für dieselben Säuren aus Lösungen in reinem Wasser oder Wasser-Alkoholgemischen berechneten Molvolumina. Die Ursache dieser Erscheinung ist scheinbar ein gegenseitiger Einfluss des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes, denn die obenangeführte einfache Beziehung zwischen Relaxationszeit und Dipolverlust ist von der vereinfachten Onsagerschein Theorie abgeleitet,

[1]) Cohn, E. J., McMeekin, T. L., Blanchard, M. H., Edsall J. T., J. Am. Chem. Soc. 56. 784 (1934).

[2]) Parts, A., Publications from the Technical Univ. of. Estonia at Tallinn Ser. A Nr. 8 (1939)

[3]) Geddes, J. A., J. Am. Chem. Soc. 55. 4834 (1933).

welche die wechselseitigen Beziehungen zwischen Lösungsmittel und dem gelösten Stoff nicht in Betracht zieht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule zu Reval ausgeführt. Dem Direktor des Laboratoriums Herrn Prof. Dr. A. Parts spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus für sein Entgegenkommen bei der Überlassung der Apparatur, sowie für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen während der Ausführung der Untersuchung.

ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU
1 0200 00194016 6