

Temperaturempfindlichkeit der Molekularpolarisation von Gasen und Dämpfen

Autor(en): **Sänger, R. / Steiger, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **2 (1929)**

Heft VI

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-109454>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Temperaturempfindlichkeit der Molekularpolarisation von Gasen und Dämpfen¹⁾

von R. Sänger und O. Steiger.

(15. X. 1929.)

II. Methyl-, ethyl- und Propylchlorid.

Inhalt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation sind die elektrischen Momente der Moleküle bestimmt worden zu: Methylchlorid $\mu = 1,85 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$; ethylchlorid $\mu = 2,00 \pm 0,01 \pm 10^{-18}$ und Propylchlorid $\mu = 1,90 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. Wiederum zeigen sich merkliche Differenzen (Ultrarotbeitrag) zwischen der Molekularrefraktion und dem temperaturunabhängigen Gliede der Molekularpolarisation.

Als weitere zu untersuchende Reihe von Gasen wurden die Dämpfe von Methyl-, ethyl- und Propylchlorid gewählt. Wiederum ist zuerst das Temperaturverhalten des Druckes bei einer zunächst beliebigen, aber konstanten Dichte untersucht worden. Die den verschiedenen Temperaturen zugehörigen, in cm Hg gemessenen Drucke sind in der dritten Kolonne der Tabelle 1 aufgeführt.

In Fig. 1 ist der Temperaturgang des Druckes der drei Dämpfe graphisch dargestellt. Für Methylchlorid ist im besonderen der Temperaturgang des Druckes für zwei verschiedene Dichten aufgezeichnet, indem bei Methylchlorid zuerst mit einer Dichte gearbeitet wurde, die einen leicht gekrümmten (in der Figur punktiert eingezeichnet) Verlauf ergab. Da es aber, um Einflüsse assoziativer Natur möglichst fern zu halten, vorteilhaft ist, die nachherigen dielektrischen Messungen in Temperatur- und Druckgebieten von annähernd linearem Verlauf auszuführen, wurde der Versuch mit einer etwas kleineren Dichte wiederholt. Diese Wiederholung zeigte dann wirklich innerhalb der Messfehlergrenze die gewünschte Linearität; so beziehen sich alle weiteren Angaben nur noch auf diese kleinere Dichte.

In früheren Arbeiten waren wir genötigt, die dem Temperaturgang des Druckes zugehörigen konstanten Dampfdichten aus den Bedingungen für die oberste Versuchstemperatur mit Hilfe des gewöhnlichen Gasgesetzes zu berechnen. Nur bei Methyl- und ethylather konnte die Dichte genauer bestimmt werden, da hier

¹⁾ R. SÄNGER und O. STEIGER, *Helv. Phys. Acta*, **2**, 136, 1929.

(bei ähnlichen Versuchsbedingungen) absolute Dichtemessungen von STUART¹⁾ vorlagen. Der eine von uns hat eine Messvorrichtung konstruiert, die erlaubt, bei beliebigen Temperaturen und Drucken Dampfdichtemessungen mit einer Genauigkeit von ca. 2⁰/₁₀₀ auszuführen²⁾. Mit Hilfe dieser Apparatur sind die folgenden, den

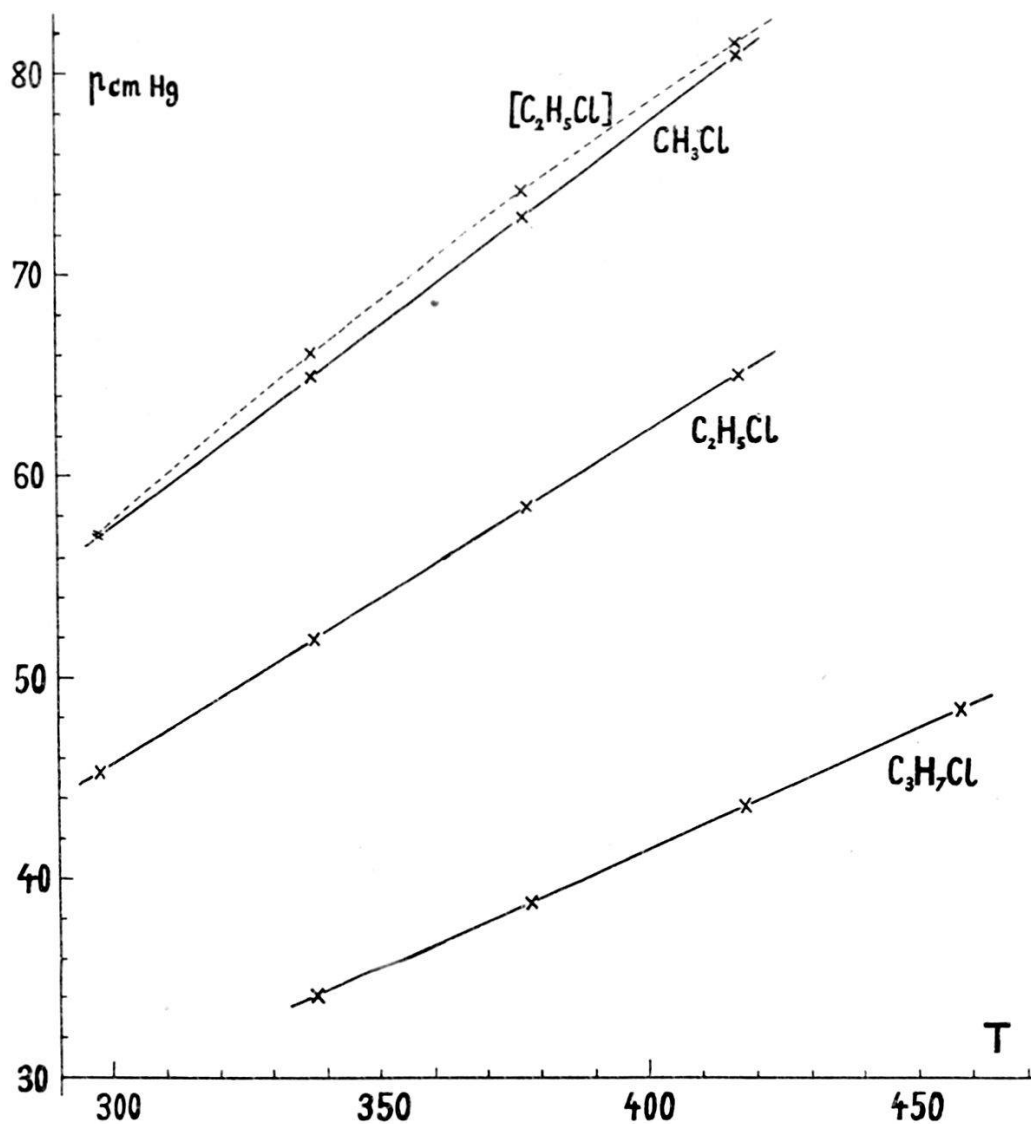


Fig. 1.

obigen Zustandsmessungen zugehörigen konstanten Dichten ρ bestimmt worden:

Methylchlorid	$\rho = 0,001558 \text{ g/cm}^3$,
Äthylchlorid	$\rho = 0,001570 \text{ „ „}$,
Propylchlorid	$\rho = 0,001290 \text{ „ „}$.

¹⁾ H. STUART, ZS. f. Phys. 51, 490, 1928.

²⁾ Dissertation STEIGER.

Bei allen drei untersuchten Substanzen zeigt der gefundene Temperaturgang des Druckes, wie bei den Äthern, gehörige Abweichungen von den gewöhnlichen Gasgesetzen.

In der Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. In der ersten Kolonne steht die absolute Temperatur, dann folgt ihr reziproker Wert und in der dritten Kolonne, wie oben erwähnt, der Druck. Der vierten Kolonne ist die bei diesen Bedingungen gemessene Dielektrizitätskonstante ϵ zu entnehmen,

Tabelle 1.

T	$\frac{10^3}{T}$	P (cmHg)	$(\epsilon - 1) \cdot 10^5$	P
Methylchlorid.				
298,0	3,356	56,84	797,6	85,92
338,0	2,959	64,67	718,3	77,39
378,0	2,646	72,60	657,8	70,88
418,0	2,392	80,58	607,2	65,45
Aethylchlorid				
298,0	3,356	45,47	773,0	105,58
338,0	3,959	52,14	702,6	95,99
378,0	2,646	58,65	642,6	87,81
418,0	2,392	64,75	599,4	81,92
Propylchlorid				
338,0	2,959	34,15	500,7	101,41
378,0	2,646	38,81	465,5	94,29
418,0	2,392	43,54	438,5	88,84
458,0	2,183	48,37	415,1	84,10

und endlich zeigt die fünfte und letzte Kolonne die aus der Dielektrizitätskonstante und der konstanten Dichte nach der Definitionsformel

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$$

berechnete Molekularpolarisation P . Die verwendeten Molekulargewichte M sind den Landolt-Börnstein-Tabellen entnommen: $M_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 50,481$, $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 64,497$ und $M_{\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}} = 78,512$. Die relativ grossen Werte von $\epsilon - 1$, zusammen mit der erhöhten Genauigkeit der Messung von Dielektrizitätskonstante und Dichte erlauben eine Ersetzung von $\epsilon + 2$ (im Nenner der Definitions-

formel von P) durch die Zahl 3 nicht mehr, sondern verlangen die genaue Berechnung von P durch die vollständige Formel.

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Molekularpolarisation P von der reziproken Temperatur $\frac{1}{T}$ graphisch dargestellt. Die

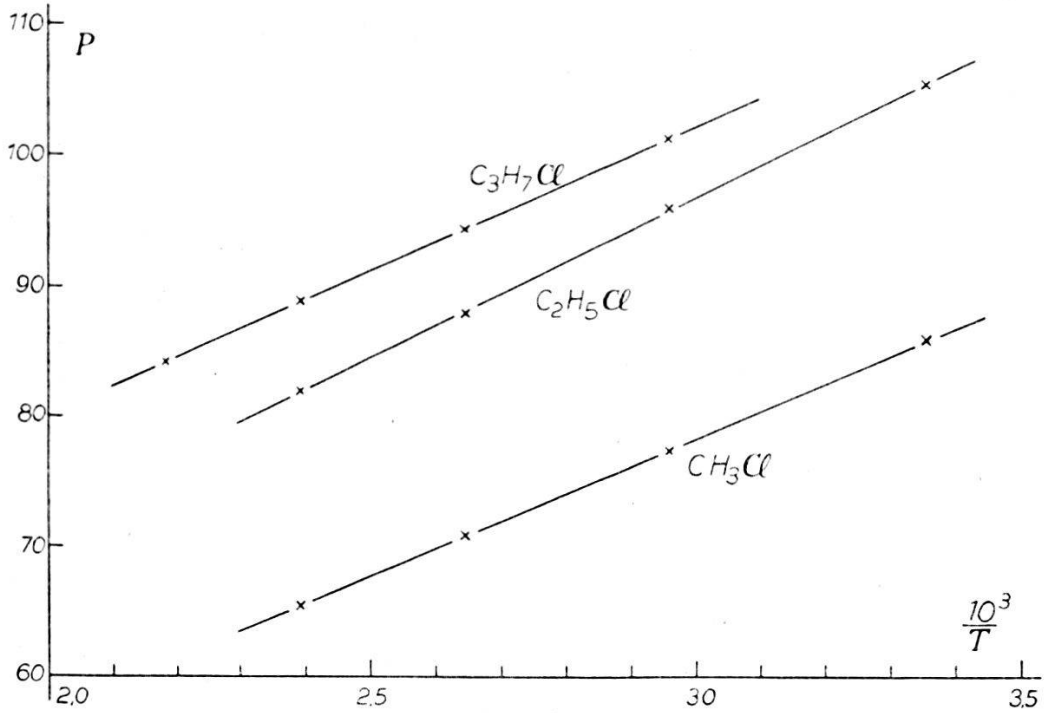


Fig. 2.

Molekularpolarisation folgt innerhalb der Messgenauigkeit genau dem Debey'schen Gesetze

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(a + \frac{\mu^2}{3k} \cdot \frac{1}{T} \right) = A + B \cdot \frac{1}{T} .$$

Die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Konstanten A und B sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt; dabei

Tabelle 2.

Substanz	A	B
Methylchlorid	14,72	21208
Aethylchlorid	22,67	24720
Propylchlorid	35,52	22258

ergeben sich für die mittleren quadratischen Abweichungen von der Linearität die Werte: Methylchlorid $f_P = 0,06$, Äthylchlorid

$f_P = 0,18$ und Propylchlorid $f_P = 0,08$. Diese Abweichungen sind überall kleiner als die Messfehlergrenzen.

Für die aus der Konstante B sich berechnenden elektrischen Momente μ der Moleküle ergeben sich die nachstehenden Werte:

Methylchlorid	$\mu = 1,85 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. ¹⁾
Äthylchlorid	$\mu = 2,00 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$ „
Propylchlorid	$\mu = 1,90 \pm 0,01 \cdot 10^{-18}$ „

Vergleicht man die gefundenen Werte für die elektrischen Momente der verschiedenen Chloride untereinander, so erscheint zunächst etwas überraschend, dass beim Übergang von Äthyl- zu Propylchlorid der Wert des elektrischen Momentes im Gegensatz zum Übergang von Methyl- zu Äthylchlorid etwas abnimmt. Bedenkt man aber, dass eine Vergrößerung der Alkylgruppe nicht nur eine Vergrößerung des Abstandes des Radikals vom Cl-Atom, sondern auch eine Vergrößerung der Polarisierbarkeit des Radikals bedeutet, so ist das gefundene Resultat einigermaßen verständlich; denn die Vergrößerung des Abstandes einerseits und die Vergrößerung der Polarisierbarkeit andererseits, haben auf das elektrische Moment des Moleküls einen Einfluss von derselben Größenordnung, aber im entgegengesetzten Sinne. Der eine von uns wird in einer besonderen Notiz die Verhältnisse wie sie hier durch das Experiment gefunden wurden, im Zusammenhang mit den Befunden an andern Molekülen noch etwas eingehender prüfen²⁾.

Abgesehen vom ultraroten Beitrag an die Dielektrizitätskonstante sollte die Konstante A mit der auf Wellenlänge unendlich extrapolierten Molekularrefraktion P_v ³⁾ übereinstimmen. Für den dampfförmigen Zustand ist der Brechungsindex nur für Methyl- und Äthylchlorid bekannt⁴⁾; die Messungen sind aber nur bei einer Wellenlänge (NaD -Linie) ausgeführt, wodurch eine Extrapolation auf Wellenlänge unendlich unmöglich wird. Wie nachher aber bei Propylchlorid gezeigt werden kann, würde die Extrapolation nur eine geringfügige Änderung der Molekularrefraktion

¹⁾ Der eine von uns hat bereits in einer früheren Arbeit (R. SÄNGER, Phys.-Zsch. **27**, 566, 1926) das elektrische Moment von Methylchlorid bestimmt zu $\mu = 1,9_7 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. Das damalige Verfahren gestattete aber nur eine Bestimmung des elektrischen Momentes auf $0,1 \cdot 10^{-18}$ genau.

²⁾ Siehe auch „Leipziger Vorträge 1929“. Referat von R. SÄNGER.

³⁾ In der Arbeit über Äther haben wir für die extrapolierte Molekularrefraktion die Bezeichnung P_r verwendet. Es ist aber vernünftiger, in Zukunft die extrapolierte Molekularrefraktion mit P_v (im Hinblick auf die Darstellung der Dispersion mit einer ultravioletten Eigenschwingung) zu bezeichnen und die Bezeichnung P_r für den Ultrarot-Anteil zu reservieren.

⁴⁾ MASCART C. r. **86**, 1182, 1878, cit. „LANDOLT BÖRNSTEIN“.

bedeuten und wäre auf unsere nachherige Betrachtung ohne Einfluss. Die in der folgenden Tabelle 3 für Methyl- und Äthylchlorid angegebenen Werte von P_v beziehen sich, entsprechend dem oben Ausgesagten, auf die Wellenlänge der *Na-D*-Linie. Für Propylchlorid musste, da keine Werte für den Dampfzustand vorliegen, der Wert der Molekularrefraktion aus der flüssigen Phase übernommen werden. Da hier der Brechungsindex für verschiedene Wellenlängen gemessen ist¹⁾, konnte die Extrapolation ausgeführt werden (Darstellung mit einer einzigen ultravioletten Eigenfrequenz)²⁾. Dass wirklich diese Extrapolation für den nachherigen Vergleich von P_v und A belanglos ist, kann am einfachsten gezeigt werden, indem wir den Wert der Molekularrefraktion von Propylchlorid für die *Na D*-Linie hier noch zufügen: $P_v = 20,81$. Wir werden annehmen können, dass auch die in der Tabelle 3 für Methyl- und Äthylchlorid angegebenen Werte von P_v nur um ein wenig zu gross sind.

Tabelle 3.

Substanz	P_v	A
Methylchlorid	13,0	14,72
Aethylchlorid	17,6	22,67
Propylchlorid	20,3	35,52

Tabelle 3 zeigt wiederum deutlich die Unterschiede, die zwischen der Molekularrefraktion P_v und dem temperaturunempfindlichen Glied A der Molekularpolarisation auftreten können. Die Differenz $A - P_v$, die nichts anderes als den ultraroten Anteil an die Dielektrizitätskonstante darstellt, wird auch hier, wie bei den Äthern, mit wachsender Alkylgruppe grösser und kann, wie der experimentelle Befund zeigt, bei grossen Molekülen von merklichem Ausmass werden. Für eine genaue zahlenmässige Festlegung des Ultrarotanteils, die für eine eingehende theoretische Erörterung notwendig wäre, ist allerdings die genaue Kenntnis der normalen Dispersion unerlässlich.

Vor kurzem berechnete HÖJENDAHL³⁾ die elektrischen Momente organischer Verbindungen aus den Messungen der Dielektrizitäts-

¹⁾ KARVONEN, Ann. Ac. Scient. Fennicae A. 5, No. 1, 1914 cit. LANDOLT BÖRNSTEIN.

²⁾ Der Wert von P_v , übernommen aus dem flüssigen Zustand, ist gewöhnlich etwas kleiner als P_v , berechnet aus den Brechungsindices für den gasförmigen Zustand.

³⁾ K. HÖJENDAHL, Phys. Zsch. 30, 391, 1929.

konstanten von POHRT¹⁾. Da die Messungen von POHRT nur bei einer einzigen Temperatur ausgeführt sind, musste die Konstante B auf ähnliche Weise wie bei den Messungen an Flüssigkeitsgemischen bestimmt werden. Vom Gesamtwert der Molekularpolarisation P (für die Versuchstemperatur) wird die aus der Optik übernommene Konstante A in Abzug gebracht und die Differenz als die mit der reziproken Temperatur $\frac{1}{T}$ multiplizierte Konstante B angesprochen. Auf diese Weisen findet HÖJENDAHL für Methylchlorid $\mu = 1,89 \cdot 10^{-18}$, für Äthylchlorid $\mu = 2,06 \cdot 10^{-18}$ und für Propylchlorid $\mu = 2,11 \cdot 10^{-18}$. Bedenkt man, dass in dieser Rechnung der Ultrarotanteil an die Dielektrizitätskonstante nicht berücksichtigt wird, so muss erwartet werden, dass die von HÖJENDAHL berechneten Werte der elektrischen Momente etwas grösser als die von uns gefundenen ausfallen. Ein Vergleich seiner Werte mit den unsrigen zeigt auch, dass die Abweichung wirklich besteht und dass sie um so grösser wird, je grösser der ultrarote Anteil selber ist. Bringt man den von uns gefundenen Ultrarotanteil, so wie er in der Tabelle 3 zum Ausdruck kommt, von dem von HÖJENDAHL berechneten Wert von $B \cdot \frac{1}{T}$ in Abzug, so erhält man aus den Pohrtschen Messungen genau dieselben Werte der elektrischen Momente, wie sie von uns gefunden wurden.

Vor Jahresfrist hat SIRCAR²⁾ eine Arbeit veröffentlicht über Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von dampfförmigen Methyl- und Äthylchlorid. Er folgert aus seinen Messungen für die elektrischen Momente die Werte $\mu = 1,69 \cdot 10^{-18}$ und $\mu = 1,98 \cdot 10^{-18}$. Während der Wert des Momentes von Äthylchlorid — vielleicht mehr zufälligerweise — sehr gut mit dem unsrigen übereinstimmt, weichen die Werte für Methylchlorid beträchtlich, jedenfalls ausserhalb unserer Messfehlergrenze, voneinander ab. Obschon der von SIRCAR bestimmte Wert des elektrischen Momentes von Methylchlorid mit dem von RAMAN³⁾ aus dem Kerr-Effekt gefolgerten besser übereinstimmt, ist trotzdem der angegebene Wert als sehr ungenau zu betrachten. Würde man z. B. mit dem von SIRCAR gefundenen Wert rückwärts die Konstante A durch Benutzung des von uns (und von POHRT) bestimmten Betrages der Gesamtpolarisation bei $t = 25^{\circ}$ (bezw. $t = 100^{\circ}$) berechnen, ergäbe sich für A ca. $26,7 \text{ cm}^3$. Damit würde aber der resultierende Ultrarotanteil, mit andern Worten, die Differenz von A und P_v unmöglich gross.

¹⁾ G. POHRT, Ann. d. Phys. 42, 569, 1913.

²⁾ S. C. SIRCAR, Indian Journal of Physics 3, 197, 1928.

³⁾ C. V. RAMAN und K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. 3, 714, 1927.

Der von SIRCAR gefundene, zu kleine Wert des elektrischen Momentes hat möglicherweise in zwei Dingen seine Ursache: Einmal ist bei stark unterschiedlichen Dichten gearbeitet worden. Dann sind diese einzelnen Dichten mit Hilfe des gewöhnlichen Gasgesetzes berechnet worden, indem im vereinfachten Ausdruck für die Molekularpolarisation

$$\frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\varrho}$$

die Dichte ϱ durch den Ausdruck

$$\varrho = \varrho_0 \frac{T_0}{p_0} \frac{p}{T}$$

(ϱ_0 Dichte bei $T_0 = 273$ und $p_0 = 76$ cm) ersetzt wurde. erinnert man sich aber der grossen Abweichungen von den idealen Gasgesetzen, die wir im Temperaturgang des Druckes gefunden haben, so ist das von SIRCAR gefundene Resultat nur als grobe Näherung anzusprechen.

Für das Interesse, das Herr Prof. SCHERRER unserer Arbeit entgegenbrachte, möchten wir noch herzlich danken.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.
