

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 2 (1929)
Heft: II

Artikel: Temperaturempfindlichkeit der Molkularpolarisation von Gasen und Dämpfen
Autor: Sängner, R. / Steiger, O.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-109444>

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: 17.05.2025

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

Temperaturempfindlichkeit der Molekularpolarisation von Gasen und Dämpfen

von R. Sänger und O. Steiger.

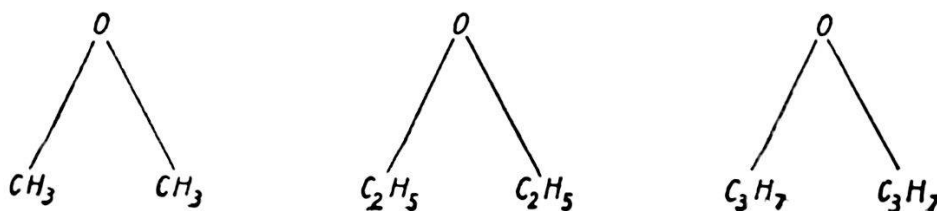
(10. IV. 29.)

I. Methyl-, Aethyl- und Propyl-Aether.

Inhalt: Es sind die elektrischen Momente der Moleküle von Methyl-, Aethyl- und Propyl-Aether bestimmt worden zu: $\mu \cdot 10^{18} = 1,32 \pm 0,02$, $1,10 \pm 0,02$, resp. $0,85 \pm 0,03$. Es lässt sich demnach auf eine dreieckförmige Struktur des Aethers schliessen.

In fruhieren Arbeiten¹⁾ haben wir zeigen können, wie die DEBYE'sche Theorie der Molekularpolarisation weitgehende Schlüsse über den Molekülaufbau zulässt. Im besonderen haben wir vor kurzem das elektrische Moment des Wassermoleküls bestimmt zu: $\mu = 1,847 \pm 0,01 \times 10^{-18}$. Damit konnten wir zeigen, dass aus den von den ultraroten Eigenschwingungen sich ergebenden zwei Lösungen für die dreieckförmige Konstitution des Wassermoleküls nur diejenige mit dem Winkel $\delta = 32^\circ$ möglich ist.

Es wird nun im folgenden besonders interessant sein, das elektrische Moment einiger Äther genau zu bestimmen, weil für diese Moleküle vermutet werden kann, dass sie eine dem Wassermolekül ähnliche Konstitution aufweisen, indem die beiden Kohlenwasserstoffgruppen mit dem zentralen Sauerstoffatom einen Winkel bilden. Wir würden also den einfachsten Normalathern die folgenden Strukturbilder geben:



Die bisher vorliegenden Messungen deuten bereits schon auf eine solche Anordnung. Die meisten dieser Messungen sind an flüssigem Äthyläther gemacht worden; so z. B. von WILLIAMS und ESTERMANN²⁾. Ersterer bestimmte das elektrische Moment aus

¹⁾ R. SÄNGER, Phys. Zeitschr. **27**, 556, 1926. — R. SÄNGER und O. STEIGER, H. Phys. Acta **1**, 369, 1928.

²⁾ J. W. WILLIAMS, Phys. Zeitschr. **29**, 174, 1928. ESTERMANN, Zeitschr. phys. Chem. B1, 134, 1928.

der Konzentrationsabhängigkeit von Lösungen von Äthyläther in verschiedenen nicht polaren Lösungsmitteln bei ein und derselben Temperatur. Die Unsicherheit, die bei solchen Messungen an Flüssigkeiten eingeht, liegt hauptsächlich im Anteil der ultraroten Dispersion an der Dielektrizitätskonstanten. Die Fehler können bei bestimmten kleineren Molekülen gering sein, jedoch bei anderen Molekülen von Gewicht werden. ESTERMANN bestimmte das elektrische Moment aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von reinem, flüssigem Äthyläther, in der Meinung, dass Äthyläther eine vollständig nicht assoziierende Flüssigkeit sei. Wir wissen aber, dass diese Voraussetzung in keiner Weise erfüllt ist, wie auch neuerdings aus den Arbeiten von Rolinsky¹⁾ an Flüssigkeitsgemischen hervorgeht. Ist aber Assoziation vorhanden, dann kann über die Konstante des inneren Feldes, deren Kenntnis für eine genaue Bestimmung der Molekularpolarisation nötig ist, nichts Genaues ausgesagt werden. Der eine von uns hat bereits in einer früheren Arbeit darauf hingewiesen²⁾. Eine genaue Bestimmung des elektrischen Momentes an Flüssigkeiten wäre nur möglich durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei verschiedenen Temperaturen, womit die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation der freien Moleküle erhalten würde.

In gasförmigem Zustande ist Methyl- und Äthyläther kürzlich von STUART gemessen worden. Er gibt für die elektrischen Momente der Moleküle folgende Werte:

$$\text{Methyläther: } \mu = 1,29 \pm 0,03 \cdot 10^{-18}$$

$$\text{Äthyläther: } \mu = 1,14 \pm 0,03 \cdot 10^{-18}.$$

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten sind wohl bei verschiedener Temperatur, nicht aber bei konstanter Dichte, ausgeführt worden. Es liegt im Sinne der DEBYE'schen Theorie, die Messungen bei konstanter Dichte auszuführen, wie wir dies schon bei früheren Messungen befolgt haben. Wegen der kleinen Dichten werden unter Umständen keine oder nur geringe Abweichungen in den Resultaten beider Verfahren zu erwarten sein.

Über Propyläther liegen bis heute keine Messungen vor.

K. L. WOLF³⁾ hat vor kurzem aus Messungen an flüssigen Ketonen gezeigt, dass deren elektrische Momente innerhalb der Messgenauigkeit der Methode übereinstimmen. Er fand für den Mittelwert der Momente $2,74 \pm 0,05$. Das würde heissen, dass für das elektrische Moment nur die CO-Gruppe massgebend ist. Wir können dies aber auch verstehen, wenn wir dem Keton im Gegensatz zum Äther ein gestrecktes Molekülbild zuordnen.

¹⁾ ROLINSKY, Phys. Zeitschr. **29**, 658, 1928.

²⁾ SÄNGER, Phys. Zeitschr. **27**, 165, 1926.

³⁾ WOLF, Zeitschr. f. phys. Chemie B **2**, 39, 1929.

Schon die Messungen von STUART zeigen, dass die Momente der verschiedenen Äther verschieden sein werden. Es wird von besonderem Interesse sein, diese Momente neuerdings nach unserem Verfahren zu bestimmen und mit denen von STUART in Vergleich zu bringen, und dazu noch das elektrische Moment des nächstfolgenden Äthers zu ermitteln.

Zunächst benötigen wir den Temperaturgang des Dampfdruckes der drei Äther für eine konstante Dichte. Wie STUART gefunden hat, und wir neuerdings konstatieren konnten, können die experimentell bestimmten Gasdichten bis zu 5 % von den aus dem idealen Gasgesetz ermittelten, und bis zu 3 % von den VAN DER WAALS'schen Werten abweichen. Es ist unumgänglich, den Temperaturgang des Dampfdruckes für eine konstante Dichte im Experiment zu verfolgen.

Nach VAN DER WAALS gilt für den Druckverlauf

$$p = - \frac{a}{v^2} + \frac{RT}{v-b}.$$

Für konstantes Molvolumen v oder konstante Dichte ϱ kann daher nach VAN DER WAAL gesetzt werden

$$p = C + D T,$$

worin C und D Konstante bedeuten.

Tatsächlich bestätigen unsere experimentellen Befunde innerhalb der Messgenauigkeit den linearen Verlauf, den wir in der folgenden Tabelle 1 wiedergeben und durch Fig. 1 veranschaulichen.

Tabelle 1.

Methyläther		Äthyläther		Propyläther	
T	p	T	p	T	p
298,0	57,00	313,0	60,26	368,0	46,28
338,0	64,86	353,0	68,67	408,0	52,26
378,0	72,68	393,0	77,02	448,0	58,24
418,0	80,56	433,0	85,26		

Den Versuchen liegen folgende konstanten Gasdichten zu Grunde:

Methyläther: $\varrho = 0,00137$ gr/cm³

Äthyläther: $\varrho = 0,00237$ „

Propyläther: $\varrho = 0,00213$ „

Die Werte für Methyl- und Äthyläther sind aus den absoluten Dichtebestimmungen von STUART in folgender Weise be-

rechnet worden: STUART findet z. B. für Methyläther bei $99,5^{\circ}$ und 77,78 cm Hg eine Dichte 1,606 bezogen auf Luft, was einer absoluten Dichte $\varrho = 0,001487$ entspricht. Aus unserem experimentellen Druckverlauf ergibt sich für diese Temperatur ein Gasdruck von $p = 71,60$ cm Hg. Damit bestimmt sich mit $p \cdot v =$ konstant die Dichte aus dem von STUART gefundenen Werte

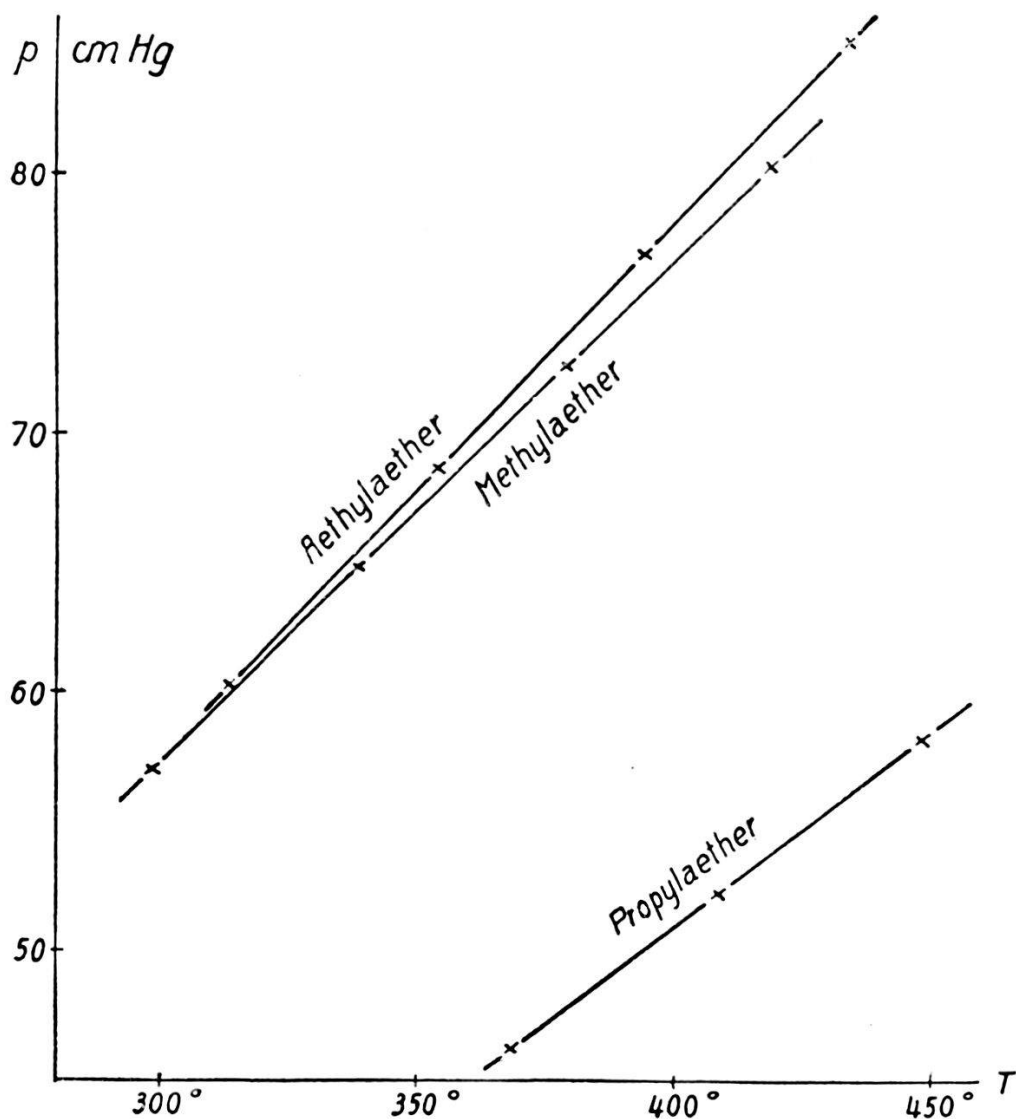


Fig. 1.

zu: $\varrho = 0,001369$ gr/cm³. Die Anwendung des Gasgesetzes lässt sich hier ohne weiteres rechtfertigen, weil kein Fehler von Gewicht in die Umrechnung eingeht.

Selbstverständlich liefert diese Umrechnung nur einen genäherten Wert. Der Fehler wird aber so klein sein, dass er ohne merklichen Einfluss auf die nachfolgende Berechnung des elektrischen Momentes bleiben wird. Viel wichtiger in dieser Beziehung ist die genaue Kenntnis des Temperaturganges des Druckes.

Ueber Propyläther sind uns keine Messungen bekannt. Wir berechneten deshalb die Dichte von Propyläther aus den Daten für die oberste Versuchstemperatur nach dem Gasgesetze; damit geht allerdings eine kleine Unsicherheit in die Berechnung des elektrischen Momentes ein, die sich in einem etwas grösseren Fehlerbereich auswirken wird¹⁾.

Aus den folgenden Tabellen sind die gefundenen Dielektrizitätskonstanten zu entnehmen; beigelegt sind die oben erhaltenen zugehörigen Drucke.

Tabellen 2 — 4.

Methyläther.

<i>T</i>	<i>p</i>	ϵ	<i>P</i>
298,0	57,00	1,004655	52,154
338,0	64,86	1,004267	47,807
378,0	72,68	1,003981	44,603
418,0	80,56	1,003722	41,701

Aethyläther.

<i>T</i>	<i>p</i>	ϵ	<i>P</i>
313,0	60,26	1,004950	51,554
353,0	68,67	1,004700	48,950
393,0	77,02	1,004507	46,940
433,0	85,26	1,004310	44,888

Propyläther.

<i>T</i>	<i>p</i>	ϵ	<i>P</i>
368,0	46,28	1,003597	57,408
408,0	52,26	1,003532	56,371
448,0	58,24	1,003462	55,253

In der letzten Kolonne der Tabellen ist die Molekularpolarisation *P* gegeben. Sie berechnet sich aus der Formel:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\rho}$$

und gestattet einen direkten Vergleich der drei verschiedenen Gase. Für die Molekulargewichte *M* sind die Werte aus den „International Critical Tables“ entnommen worden.

¹⁾ Es ist beabsichtigt, in nächster Zeit ein geeignetes Dilatometer herzustellen, das uns erlauben wird, die absoluten Dichten der untersuchten Gase und Dämpfe mit genügender Genauigkeit zu messen.

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Molekularpolarisation für die drei Äther als Funktion der reziproken Temperatur. Sie zeigt

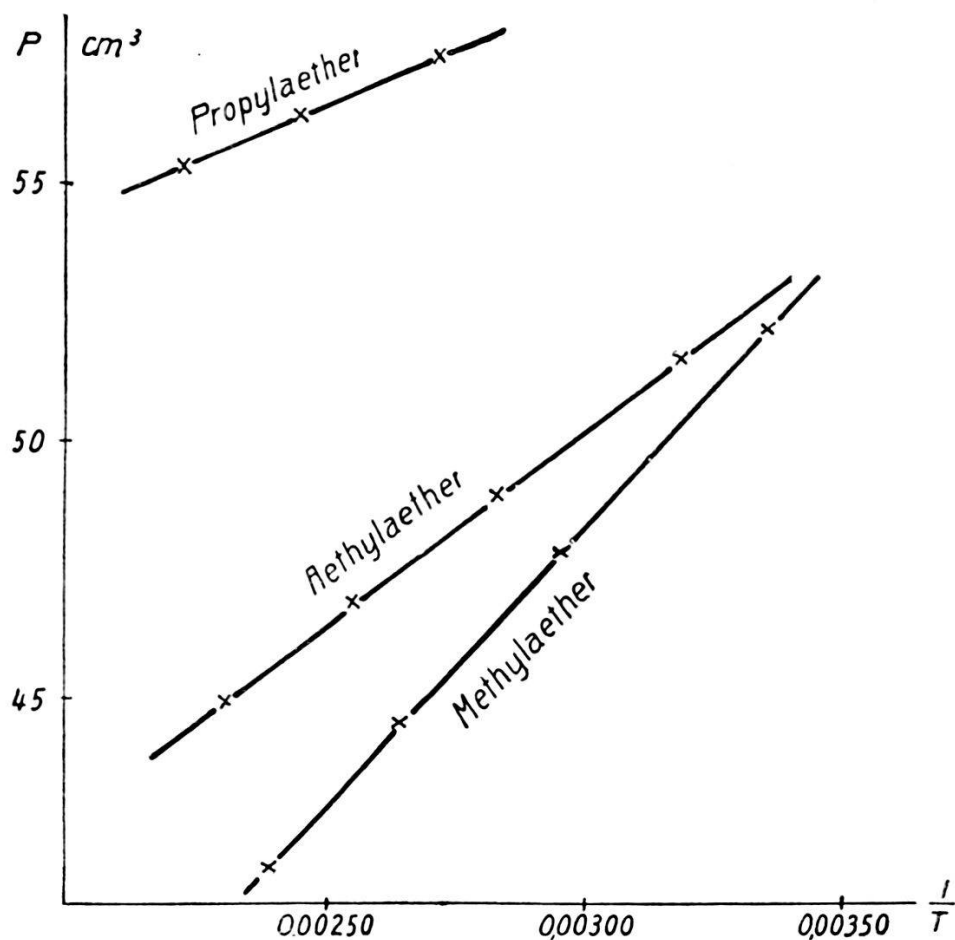


Fig. 2.

den linearen Verlauf der Molekularpolarisation, wie es das DEBYE'sche Gesetz

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

verlangt. (N bedeutet die LOSCHMIDT'sche Zahl, γ die Polarisierbarkeit des Moleküls, μ das elektrische Moment, k die BOLZMANN'sche Konstante.)

Für den Fall konstanter Dichte gilt demnach

$$\epsilon - 1 = A + B \cdot \frac{1}{T},$$

wobei

$$A = 4\pi \cdot \frac{N \rho}{M} \cdot \gamma \quad B = 4\pi \cdot \frac{N \rho}{M} \cdot \frac{\mu^2}{3kT}.$$

Die Methode der kleinsten Quadrate ergibt aus den gemessenen Dielektrizitätskonstanten für A und B die Werte :

Tabelle 5.

	<i>A</i>	<i>B</i>
Methyläther	0,001425	0,9625
Äthyläther	0,002673	0,7147
Propyläther	0,002849	0,2764

Aus den Werten von *B* erhalten wir mit Hilfe obiger Formel die elektrischen Momente:

$$\text{Methyläther: } \mu = 1,32 \pm 0,02 \times 10^{-18}$$

$$\text{Äthyläther: } \mu = 1,10 \pm 0,02 \times \text{,,}$$

$$\text{Propyläther: } \mu = 0,85 \pm 0,03 \times \text{,,}$$

In bezug auf die experimentelle Durchführung der Messungen verweisen wir auf die genaue Beschreibung in der oben zitierten Arbeit über die Konstitution des Wassermoleküls.

Ein Vergleich mit den Messungen von STUART zeigt, dass die Werte der elektrischen Momente von Methyl- und Äthyläther innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen¹⁾.

Damit ist endgültig gezeigt worden, dass die verschiedenen Äther verschiedene Momente aufweisen, wobei das Moment vernünftigerweise kleiner wird mit wachsender Alkylgruppe. Die Differenzen der Momentwerte von Methyl-Äthyl und Äthyl-Propyl sind innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen. Für höhere Äther ist ein langsames Abnehmen des Momentes zu erwarten. Dem Äthermolekül wäre damit eine dreieckförmige Struktur zu geben, wobei der Winkel an der Spitze voraussichtlich mit wachsender Alkylgruppe abnimmt.

Es wird noch von Interesse sein, das optische Glied der Molekularpolarisation

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \gamma = \text{konst.}$$

zu vergleichen mit der Molekularrefraktion

$$P_R = \frac{n^2 - 1}{3} \frac{M}{\rho} = \text{konst.}$$

(*n* bedeutet den Brechungsindex.) Auch bei einer Extrapolation des Brechungsindex auf Wellenlänge ∞ ist zufolge der Vernachlässigung der ultraroten Dispersion ein etwas kleinerer Wert für die Molekularrefraktion zu erwarten. Der Unterschied bei

¹⁾ Der eine von uns hat bereits in einer früheren Arbeit (R. Säger, Phys. Zeitschr. 28, 455, 1927) das elektrische Moment von Äthyläther bestimmt. Das damalige Verfahren gestattete aber nur eine Bestimmung des Momentes zu $\mu = 0,99 \pm 0,1 \times 10^{-18}$.

den Äthern ist, wie sich zeigen wird, so gross, dass unter Umständen von einer Extrapolation des Brechungsindex, die nur sehr kleinen Einfluss auf den Betrag desselben hat, abgesehen werden kann.

So ist z. B. für Äthylätherdampf (n auf 0° und 76 cm Hg bezogen):

$$n = 1,001521 \text{ für } \lambda = 0,589 \mu$$

$$n = 1,001514 \text{ für } \lambda = 0,671 \mu$$

womit man bei Darstellung mit einer ultravioletten Eigenfrequenz durch Extrapolation erhält:

$$n = 1,001489 \text{ für } \lambda = \infty$$

Wie ersichtlich, erhält man keinen wesentlich veränderten, extrapolierten Wert (ca. $1\frac{1}{2}\%$ auf $n-1$).

Beim Methyläther ist uns nur für eine einzige Wellenlänge ein Wert bekannt: $n = 1,000891$ für $\lambda = 0,589 \mu$. Da die Extrapolation nur wenig Einfluss hat, können wir diesen Wert direkt zum Vergleich heranziehen.

Für Propyläther sind keine Werte für den Dampfzustand erhältlich. Wir verwenden daher den Wert für den flüssigen Zustand aus den „Critical Tables“.

$$n = 1,3807 \text{ für } \lambda = 0,589 \text{ bei } \rho = 0,747 \text{ gr/cm}^3 \text{ und } t = 20^\circ$$

Bei Annahme der strengen Gültigkeit des LORENZ'schen Gesetzes:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \gamma$$

darf die aus dem flüssigen Zustand ermittelte Molekularrefraktion auch für den Gaszustand übernommen werden.

In der zweiten Kolonne der Tabelle 6 sind die in dieser Weise ermittelten Molekularrefraktionen der drei Äther aufgetragen, und in der dritten Kolonne die konstanten Glieder der Molekularpolarisationen. Wie die Tabelle zeigt, scheint der vom flüssigen Zustand übernommene Wert im P_R für Propyläther zu klein gegenüber den anderen Werten.

Tabelle 6.

	P_R	P_0
Methyläther	13,68 cm ³	15,97 cm ³
Äthyläther	24,18 „	27,84 „
Propyläther	31,71 „	45,53 „

Wie ersichtlich, sind alle Refraktionen kleiner als die zugehörigen konstanten Polarisationsglieder und zwar wächst der Unterschied beider Werte mit wachsender Molekülgrösse.

Wird dieser ultrarote Beitrag vernachlässigt, wie dies bei der Methode der Konzentrationsabhängigkeit von Flüssigkeitsgemischen geschieht, so wird hiebei der berechnete Wert des elektrischen Momentes etwas zu gross ausfallen.

So z. B. hat WILLIAMS für flüssigen Äthyläther gefunden: $\mu = 1,22$; STUART resp. wir für gasförmigen Äthyläther: 1,14 resp. 1,10. Der Unterschied der Resultate beider Methoden beträgt also in diesem Falle ca. 10% und entspricht den ca. 20% der beiden Werte in Tabelle 6.

In einer nächsten Arbeit soll an Hand anderer Molekülarten nochmals auf diese Frage zurückgekommen werden.

Für das Interesse, das Herr Prof. SCHERRER der Arbeit entgegenbrachte, möchte ich noch herzlich danken.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.

Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide

von K. Wieland.

Errata:

Helvetica Physica Acta, Vol. II, Fasciculus I.

Seite 65, Zeile 1 und 9 von unten:

Tabelle 5 statt Tabelle 4.

Seite 75, Mitte:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{M'} \quad \text{statt} \quad \mu = \frac{1}{M} + \frac{1}{M'}$$

Seite 75 in Tabelle 11 ist eine leidige Verwechslung eingetreten. Tabelle 11 muss lauten:

Tabelle 11.

Salz	a'	$\frac{1}{\sqrt{\mu}}$	a_x
HgBr	230	0,132	} 200
HgJ	x	0,114	
CdJ	200	0,129	} 180