

Zur Theorie der Dielektrizitätskonstante des Gases unter hohem Druck.

Von Masaji KUBO.

(Eingegangen am 20. Dezember 1937.)

Nach der Debyeschen Dipoltheorie,⁽¹⁾ setzt sich die Molekularpolarisation polarer Verbindungen im Gas- oder Dampfzustand aus zwei Teilen, einem konstanten optischen Glied und einem von der Temperatur, aber nicht vom Druck abhängigen Dipolglied, zusammen, nämlich,

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V = a + \frac{b}{T} ;$$

wo P die Molekularpolarisation, ε die Dielektrizitätskonstante, V das Molekularvolumen und T die absolute Temperatur bedeutet. Die für das Material charakteristischen Konstanten a und b sind durch die Molekularkonstanten desselben bestimmt, und zwar

$$a = \frac{4\pi N\alpha}{3} , \quad b = \frac{4\pi N\mu^2}{9k} ,$$

wo N die Avogadrosche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante und α bzw. μ die Polarisierbarkeit bzw. das Dipolmoment bedeutet. Untersuchungen beim nicht zu hohen Druck haben bestätigt, dass die Debyesche Gleichung sich sehr gut bewährt hat und uns erlaubt, von der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation Rückschlüsse auf die Polarisierbarkeit und das Dipolmoment des freien Moleküls zu ziehen. Wir wollen nun über die Abweichung von dem Debyeschen Ausdruck beim hohen Druck diskutieren. Daran schon einige experimentelle Untersuchungen bis zu recht hohem Druck ausgeführt. Dafür ist die theoretische Forschung⁽²⁾ von grosser Bedeutung, weil sie uns die Kenntnis über die Wechselwirkung der Moleküle untereinander liefert. Im folgenden wird eine Theorie entwickelt, die die Wechselwirkung der Dipole in Betracht zieht.

Wirken gar keine äusseren Kräfte, so ist die Verteilung im Raum der Dipole polarer Gasmoleküle statistisch ganz unregelmässig, d.i. keine

(1) Debye, „Polare Molekeln“, (1929).

(2) Darunter ist die Arbeit von Keyes und Kirkwood (*Phys. Rev.*, **37** (1931), 202.) zu nennen. Sie berechneten statistisch den durchschnittlichen inneren Feld in einem Dielektrikum. Vergleiche ferner die Arbeit von Van Vleck (*J. Chem. Phys.*, **5** (1937), 556.).

Richtung in Bezug auf das raumfeste Koordinatensystem ist zur Orientierung des Dipols bevorzugt. Anders ist es beim molekülfesten Koordinatensystem. Wegen der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung, sind die Verteilung und die Orientierung der Moleküle nicht mehr unregelmässig, sondern von den Koordinaten abhängen. Es liegt also der Gedanke nahe, dass die von allen anderen Dipolen herrührende elektrische Feldstärke nicht mehr auf dem Anfangspunkt des Koordinatensystems verschwindet und eine kleine Beeinflussung ausübt.

Wir denken uns einen Raum, der polare Gasmoleküle mit dem Dipolmoment m enthält. Ferner wählen wir den Mittelpunkt eines beliebigen Moleküls als den Anfangspunkt der Polarkoordinaten (r, θ, φ) , deren Pol oder z -Achse mit der Richtung des Dipols übereinstimmt. Wir bezeichnen mit f_z die z -Komponente der von einem Dipol auf dem Koordinatenanfangspunkt erregten elektrischen Feldstärke, der auf dem Punkt $P(r, \theta, \varphi)$ nach der Richtung (χ, ψ) orientiert ist, wobei χ den Winkel zwischen dem Radiusvektor r und der Richtung des Dipols auf dem Punkt P und ψ die Differenz der Azimute der beiden Dipole um ihre Verbindungslinie bedeutet. Ferner bezeichnen wir das elektrostatische Potential dieser zwei Dipole mit U . Da wir uns nur auf den nicht zu hohen Druck beschränken, ist die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als zwei Moleküle gleichzeitig zusammenstossen, äusserst klein. Infolgedessen brauchen wir nur die Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen behandeln. Nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül sich im Bereich $r \sim r + dr$, $\theta \sim \theta + d\theta$, $\varphi \sim \varphi + d\varphi$, $\chi \sim \chi + d\chi$ und $\psi \sim \psi + d\psi$ befindet, dem Ausdruck $\exp(-U/kT)$ proportional. Daher berechnet sich die von allen anderen Dipolen auf dem Koordinatenanfangspunkt erregte elektrische Feldstärke F_z nach der Formel

$$F = F_z = \int_{2\pi}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f_z C \exp \frac{-U}{kT} r^2 \sin \theta \sin \chi dr d\theta d\varphi d\chi d\psi,$$

wo C eine Konstante ist. Es ist ohne weiteres klar, dass F_x und F_y nach der Symmetrie verschwinden. Eine einfache Rechnung der Elektrostatik ergibt:

$$f_z = \frac{m}{r^3} (2 \cos \theta \cos \chi - \sin \theta \sin \chi \cos \psi),$$

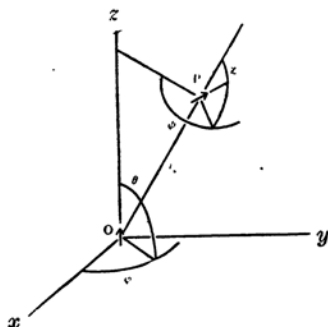


Abb. 1.

$$U = -mf_z = -\frac{m^2}{r^3}(2\cos\theta\cos\chi - \sin\theta\sin\chi\cos\psi).$$

Wir wollen einfach annehmen, dass der Dipol auf dem Mittelpunkt des kugelförmigen Moleküls⁽³⁾ liege und eine viel kleinere Ausdehnung als die Wirkungssphäre des Moleküls habe. Ferner nehmen wir an: Das Abstossungspotential, welches stark mit der abnehmenden Entfernung zwischen den zwei Molekülen zunimmt, werde unendlich gross für den Abstand, der kleiner als 2β ist (β = der Halbmesser der Wirkungssphäre des Moleküls), und das Dipolpotential spiele die Hauptrolle in der Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen. Dabei integrieren wir den Ausdruck über den ganzen Raum, ausschliesslich der Kugel, deren Mittelpunkt mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammenfällt, und deren Halbmesser gleich 2β ist. Die obere Grenze der Integration nach r kann gleich unendlich gesetzt werden, weil die Ausdehnung des Raums viel grösser als β ist. Wenn man den Ausdruck $\exp(-U/kT)$ nach der Taylorsche Reihe entwickelt und integriert, so bekommt man:

$$F = \frac{4\pi^2 C m^3}{9kT\beta^3} \left(1 + 1.250 \times 10^{-3} \frac{m^4}{k^2 T^2 \beta^6} + 1.156 \times 10^{-6} \frac{m^8}{k^4 T^4 \beta^{12}} + \dots \right).$$

In unserem Fall, wo wir uns nur mit den elektrischen Momenten von der gewöhnlichen Grössenordnung abgeben, werden unter den gewöhnlichen experimentellen Bedingungen das zweite und das dritte Glied usw. gegen das erste vernachlässigt. Um zu zeigen, dass die Näherung genügend genau ist, setzen wir z.B. für Ammoniak bei 150°C . die folgenden numerischen Werte ein, $m = 1.44 \times 10^{-18}$ e.s.E., $k = 1.37 \times 10^{-16}$ erg Grad⁻¹, $T = 423^\circ\text{K}$. und $\beta = 1.82 \times 10^{-8}$ cm. Dann beträgt das zweite bzw. das dritte Glied nur zu 4.4×10^{-2} bzw. 1.4×10^{-3} mal das erste, und die obige Formel wird:

$$F = \frac{4\pi^2 C m^3}{9kT\beta^3}.$$

Um die Konstante C zu bestimmen, berechnen wir die Anzahl der Moleküle, die sich in der Kugel (deren Mittelpunkt mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammenfällt) vom Halbmesser l befinden wobei, l eine der Grössenordnung nach mit dem experimentellen Apparat vergleichbare Länge hat. Demnach

(3) Das kugelförmige Molekülmodell wird für Ammoniak gerechtfertigt, dessen drei Protonen sind in der Elektronenwolke des Stickstoffs eingehüllt.

$$1 + \int_0^l \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} C \exp \frac{-U}{kT} r^2 \sin \theta \sin \chi dr d\theta d\varphi d\chi d\psi = \frac{4\pi}{3} l^3 n,$$

wobei n die Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter bedeutet. Erinnern wir uns, dass $l^3 n \gg 1$ und $l \gg \beta$, so erhalten wir

$$C = \frac{n}{4\pi}.$$

Deshalb

$$F = \frac{\pi m^2 n}{9kT\beta^3}.$$

Da das Molekül von diesem elektrischen Feld polarisiert wird, wird das elektrische Moment um den Betrag aF vergrößert:

$$m = \mu + aF = \mu \left(1 + \frac{\pi a \mu^2 n}{9kT\beta^3} \right),$$

wobei wir m im Korrektionsglied mit μ ersetzen. Beim hohen Druck haben wir anstatt μ (das Dipolmoment des freien Moleküls) m (das wirkliche Dipolmoment unter hohem Druck) in den Debyeschen Ausdruck von P einzusetzen. Wir haben

$$P = \frac{4\pi N a}{3} + \frac{4\pi N m^2}{9kT} = \frac{4\pi N a}{3} + \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \left(1 + \frac{\pi a \mu^2 n}{9kT\beta^3} \right)^2.$$

Da n gleich N/V ist,

$$P = \frac{4\pi N a}{3} + \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \left(1 + \frac{2\pi N a \mu^2}{9kT\beta^3 V} \right).$$

oder

$$P = a + \frac{b}{T} + \frac{3ab^2}{8\pi N \beta^3 T^2 V}.$$

Das dritte Glied, das als Korrektionsglied zur Debyeschen Gleichung eingesetzt wird, hängt vom Druck ab. Wird P bei konstanter Temperatur als Funktion von $1/V$ aufgetragen, so erwarten wir nach der obigen Gleichung eine gerade Linie, die mit der Abszisse einen endlichen Winkel bildet. Daraus kann man β mittels der Gleichung

$$\beta = \sqrt[3]{\frac{3a(P_\infty - a)^2}{8\pi N \left(\frac{\partial P}{\partial (1/V)} \right)_T}}.$$

berechnen, wobei P_∞ die zum unendlichen Molekularvolumen extrapolierte Molekularpolarisation ($P_\infty = a + b/T$) bedeutet.

Zunächst wollen wir uns mit den nichtpolaren Gasen beschäftigen. Die Konstanz der Molekularpolarisation, d.h. die Gültigkeit des Clausius-Mosottischen Gesetzes, wurde nach vielen Messungen innerhalb der Messgenauigkeit bis zum sehr hohen Druck an Wasserstoff, an Stickstoff, an Methan und an Luft bestätigt.⁽⁴⁾ Dies stimmt mit meiner Theorie gut überein, denn das dritte Glied, welches von dem Druck abhängt, für die nichtpolaren Verbindungen verschwindet.

Für die Molekularpolarisation des Kohlendioxyds fanden Keyes, Kirkwood und Uhlig⁽⁵⁾ eine geringe Zunahme mit dem steigenden Druck, während Michels und Michels⁽⁶⁾ eine geringe Tendenz zur Abnahme erhielten.⁽⁷⁾

Für Propan fanden Keyes und Oncley⁽⁸⁾ eine fast lineare Zunahme der Clausius-Mosottischen Funktion mit der Dichte. Aber der Effekt ist nicht so ausgeprägt wie bei Kohlendioxyd.

Nun wenden wir uns den polaren Gasen zu. Leider ist Ammoniak das einzige, für welches Messungen über das grössere Druckintervall bis jetzt ausgeführt worden sind. Im Gegensatz zu nichtpolaren Gasen fanden Uhlig, Kirkwood und Keyes⁽⁵⁾ eine deutliche Zunahme der Molekularpolarisation mit dem Druck. Wie aus der Abbildung 2 ersichtlich, zeigt die Molekularpolarisation bei konstanter Temperatur ein lineares Ansteigen mit $1/V$, was man von meiner Theorie erwartet.⁽⁹⁾ Der daraus berechnete Molekularhalbmesser β ist in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die dabei notwendige Konstante a wurde aus der zum unendlichen Molekularvolumen extrapolierte Molekularpolarisation P_∞ ermittelt und beträgt

(4) Tangl, *Ann. Physik*, **26** (1908), 59; Occhialini und Bodareu, *Ann. Physik*, **42** (1913), 67; Waibel, *Ann. Physik*, **72** (1923), 161; Broxon, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 1338; **38** (1931), 2049; Jordan, Broxon und Walz, *Phys. Rev.*, **46** (1934), 66; Michels und Michels, *Phil. Mag.*, [7], **13** (1932), 1192; Michels, Jaspers und Sanders, *Physica*, **1** (1934), 627; Michels, Sanders und Schipper, *Physica*, **2** (1935), 753; Uhlig, Kirkwood und Keyes, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 155; McNabney, Moulton und Beuschlein, *Phys. Rev.*, **47** (1935), 695.

(5) Keyes und Kirkwood, *Phys. Rev.*, **36** (1930), 754, 1570; Uhlig, Kirkwood und Keyes, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 155.

(6) Michels und Michels, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A*, **231** (1933), 409.

(7) John (*Phil. Mag.*, [7], **22** (1936), 274.) versuchte die Dichteabhängigkeit der Clausius-Mosottischen Funktion von Kohlendioxyd durch die Raman-Krishnansche Theorie zu erklären.

(8) Keyes und Oncley, *Chem. Rev.*, **19** (1936), 195.

(9) Da Uhlig, Kirkwood und Keyes das Molekularvolumen von dem Druck nach der experimentell von Beattie und Lawrence (*J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 6.) gefundenen Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Molekularvolumen berechneten, sind die Werte der Molekularpolarisation vom Fehler frei, der von der Abweichung des nach der Zustandsgleichung berechneten Molekularvolumens von dem wirklichen herrührt.

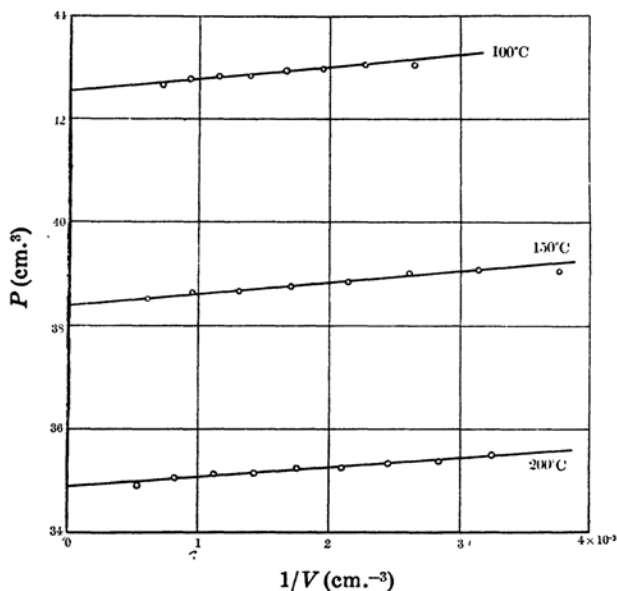


Abb. 2. Molekularpolarisation P von Ammoniak in Abhängigkeit von der Dichte $1/V$ für verschiedene Temperatur.

Tabelle 1.

$t(^{\circ}\text{C.})$	$P_{\infty}(\text{cm.}^3)$	$\frac{\partial P}{\partial (1/V)}(\text{cm.}^6)$	$\beta \times 10^8 (\text{cm.})$	Mittel	Messungen von
100	41.83	485	1.47	1.45	Keyes und Kirkwood
125	40.05	500	1.41		
150	37.72	410	1.44		
175	36.35	330	1.50		
100	42.55	235	1.90	1.82	Uhlig, Kirkwood und Keyes
150	38.40	225	1.78		
200	34.90	175	1.79		

6.2 cm.³. Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die aus den anderen Methoden bestimmten Molekularhalbmesser zusammengestellt. Von den aus der inneren Reibung bestimmten Molekularhalbmessern, wurde der erste aus dem von Rankine und Smith⁽¹⁰⁾ gemessenen gaskinetischen Stossquerschnitt (entnommen dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein), der zweite aus der Sutherlandschen Konstante und der Zähigkeit (Rankine und

(10) Rankine und Smith, *Phil. Mag.*, [6], **42** (1921), 601.

Tabelle 2.

Methode	$\beta \times 10^8 (\text{cm.})$
Druckabhängigkeit der Molekularpolarisation	1.45
	1.82
Innere Reibung	1.43
	1.48
	1.20
Van der Waalssche Zustandsgleichung	1.54

Smith⁽¹⁰⁾ und Vogel,⁽¹¹⁾ entnommen dem Tabellenwerk von „International Critical Tables“ berechnete und der dritte von Braune und Linke⁽¹²⁾ gemessen. Auch die van der Waalssche Konstante wurde dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen. Die Übereinstimmung ist recht gut, wenn man in Betracht zieht, dass eine und dieselbe Messung der inneren Reibung des Gases für den Molekularhalbmesser sogar um 10 Prozent verschiedene Werte ergibt, je nachdem man dazu die Sutherlandsche oder die Reinganumsche Gleichung anwendet.⁽¹³⁾

Diese Theorie wird auch von ganz anderer Seite geprüft. Der elektro-optische Kerr-Effekt hängt eng mit den dielektrischen Eigenschaften zusammen, und zwar hat schon Oka⁽¹⁴⁾ im Anschluss an meine Theorie eine Formel für die Druckabhängigkeit der Kerr-Konstante von Gasen abgeleitet. Auch hier ist das neu eingesetzte Korrektionsglied für nicht-polare Gase gleich Null, so dass bei diesen die bekannte Formel von Langevin und Born gelten muss, wie es auch Messungen an Kohlendioxyd, Methan, Athan und Äthylen bestätigen. Beobachtungen an polaren Gasen innerhalb grösserer Druckintervall sind leider bis heute noch nicht gemacht worden.

Herrn Professor Dr. M. Katayama und Herrn Professor Dr. S. Mizushima danke ich herzlich für ihre wertvollen Ratschläge und Unterstützungen.

*Chemisches Institut, Wissenschaftliche Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokyo.*

(11) Vogel, *Ann. Physik*, **43** (1914), 1235.

(12) Braune und Linke, *Z. physik. Chem.*, A, **148** (1930), 195.

(13) Vergleiche dazu den Bericht von Titani (*Bull. Chem. Soc. Japan*, **8** (1933), 254.). Im allgemeinen gibt die Reinganumsche Gleichung einen höheren Wert für den Molekularhalbmesser als die Sutherlandsche Gleichung.

(14) Oka, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, [3], **19** (1937), 156.