

## Dielektrische Sättigung in Dipolflüssigkeiten

von

A. Piekara, A. Chełkowski und S. Kielich

(Mit 10 Abbildungen im Text)

(Eingegangen am 18. 7. 56)

Der auf Grund der DEBYESchen Theorie berechnete Sättigungseffekt in Dipolgasen beruht auf einer Verminderung der Dielektrizitätskonstante unter dem Einflusse des äußeren elektrischen Feldes. Ein solcher negativer Effekt ( $\Delta \epsilon < 0$ ) wurde zuerst von HERWEG [1], [2] im Jahre 1920 für Äthyläther gemessen und im Jahre 1928 von KAUTZSCH in einer Leipziger Dissertation [3] bestätigt und auch für andere Dipolflüssigkeiten, wie Chloroform und Chlorbenzol gefunden. Beide Forscher arbeiteten mit Hilfe einer Schwebungsmethode. In den Jahren 1928—1930 haben MALSCH [4] und GUNDERMANN [5] mit Hilfe einer Funkenmethode vielmehr qualitative Untersuchungen von Nitrobenzol, Wasser und einer Reihe von ziemlich gut leitenden organischen Flüssigkeiten durchgeführt und in allen Fällen negative Effekte, d. h. eine Verminderung der DK, erhalten.

Im Jahre 1936 hat einer von uns gemeinsam mit B. PIEKARA [6] mit Hilfe einer Resonanzmethode die Ergebnisse von KAUTZSCH bestätigt und eine Reihe von Messungen an Nitrobenzol und seinen Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln durchgeführt. Es erwies sich, daß im Gegensatz zu den MALSCHschen Resultaten für äußerst gereinigtes Nitrobenzol eine Vergrößerung der DK ( $\Delta \epsilon > 0$ ) unter dem Einfluß des elektrischen Feldes auftritt. Dieser „positive Sättigungseffekt“ ist nur dann zu beobachten, wenn die spezifische Leitfähigkeit des Nitrobenzols der Größenordnung nach  $10^{-11}$  Ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$  ist; schon bei  $10^{-10}$  Ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$  führt die durch den Strom hervor-

gerufene Erhitzung der Flüssigkeit zu einer Verminderung der DK, die die Beobachtung des wahren Sättigungseffektes unmöglich macht. Bei noch größeren Leitfähigkeiten beobachtet man nur den negativen thermischen Effekt, der mit dem wahren Sättigungseffekt nichts zu tun hat.

So verhält es sich mit reinem Nitrobenzol. In Lösungen von Nitrobenzol in dipollosen Flüssigkeiten dagegen fällt der positive Sättigungseffekt schnell mit wachsender Verdünnung ab, wechselt bei gewisser Konzentration sein Vorzeichen, läuft weiterhin als negativ durch ein Maximalwert seines Absolutbetrages und wird endlich Null für das reine Lösungsmittel.

Diese Ergebnisse hat einer von uns im Jahre 1939 gemeinsam mit A. LEMPICKI [10] mit Hilfe einer Schwebungsmethode mit oszillographischer Beobachtung bestätigt und weiter entwickelt. Diese Arbeit wurde leider durch den Kriegsausbruch unterbrochen und konnte infolge großer Schwierigkeiten nach der Beendigung des Krieges erst in den letzten Jahren wieder aufgenommen werden. Erst im Jahre 1954 ist es in unserem Institut gelungen, den Aufbau einer sehr empfindlichen oszillographischen Schwebungsmethode zum Abschluß zu bringen, sowie auch Reinigungsmethoden einiger organischer Flüssigkeiten anzuwenden. Abb. 1 gibt diese Meßmethode wieder. Die Schwebungen werden auf dem Fluoreszenzschirm als Lissajous-Figuren beobachtet. Zwei verschiedene Meßkondensatoren sehr stabiler Bauart, an deren Belegungen eine Hochspannung von einigen kV angelegt wird, sind in den Bildern 2 und 3 schematisch wiedergegeben.

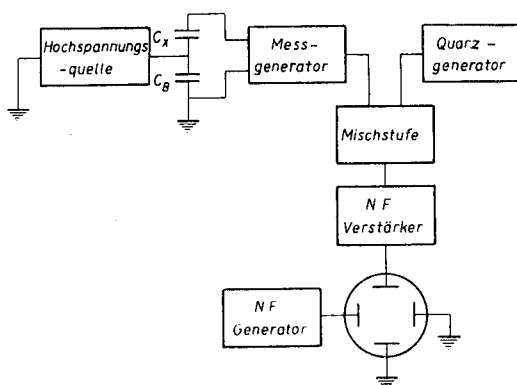


Abb. 1 Schwebungsmethode zur Messung kleiner Kapazitätsänderungen.

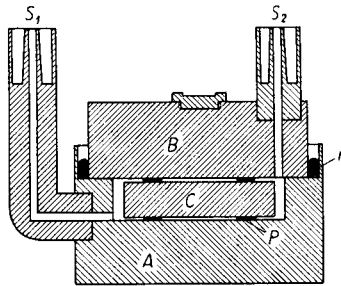


Abb. 2 Flüssigkeitskondensator, I zur Messung des Sättigungseffektes.

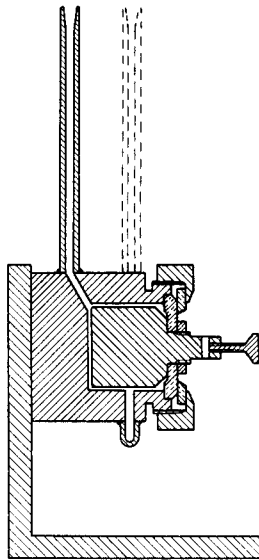


Abb. 3 Flüssigkeitskondensator II zur Messung des Sättigungseffektes.

In der nachstehenden Tabelle sind alle bisherigen Messungen zusammengefaßt. Es werden für alle untersuchten Flüssigkeiten die bei einer Feldstärke von 35 kV/cm gemessenen  $\Delta\varepsilon$ -Werte angegeben. Um daraus den wahren Sättigungseffekt  $\Delta\varepsilon_s$  zu bekommen, sollen zwei Nebeneffekte berücksichtigt werden, nämlich der adiabatische elektrokalendarische Effekt und die Elektrostriktion. Beide Effekte rufen Veränderungen  $\Delta\varepsilon_a$  und  $\Delta\varepsilon_e$  der DK hervor, so daß der gemessene  $\Delta\varepsilon$ -Wert

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_s + \Delta\varepsilon_a + \Delta\varepsilon_e$$

ist. Die Rechnung, auf welche in einer späteren Veröffentlichung näher eingegangen werden soll, ergibt

$$\Delta \varepsilon_a = -0,884 \cdot 0,239 \cdot 10^{-13} \frac{T}{dc} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 E^2$$

$$\text{und} \quad \Delta \varepsilon_e = \frac{3}{2} 0,884 \cdot 10^{-12} \frac{1,02}{\kappa} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)^2 E^2.$$

Hier bedeuten:  $d$  die Dichte in  $\text{g/cm}^3$ ;  $c$  die spezifische Wärme in  $\text{cal/g. Grad}$ ;  $T$  die absolute Temperatur in  $^\circ\text{K}$ ;  $E$  die Feldstärke in  $\text{V/cm}$ ;  $\kappa$  den Kompressibilitätskoeffizient in  $\text{At}^{-1}$ .

Tabelle

Dielektrische Sättigung in Flüssigkeiten bei einer Feldstärke von 35 kV/cm und bei Zimmertemperatur (18—21° C)

a) Dipollose Flüssigkeiten	$\Delta \varepsilon \cdot 10^6$	$\Delta \varepsilon_a \cdot 10^6$	$\Delta \varepsilon_e \cdot 10^6$	$\Delta \varepsilon_s$
Schwefelkohlenstoff [3]	+ 1,3	- 0,18	+ 1*)	—
Benzol	0	- 0,08	+ 0,21	0**)
Hexan [3]	0	- 0,04	+ 0,18	0**)
Tetrachlorkohlenstoff	0	- 0,09	+ 0,33	0**)
b) Dipolflüssigkeiten	$\Delta \varepsilon$	$\Delta \varepsilon_a$	$\Delta \varepsilon_e$	$\Delta \varepsilon_s$
Äthyläther [3]	- 47,8 · 10 <sup>-6</sup>	- 7,6 · 10 <sup>-6</sup>	+ 8,2 · 10 <sup>-6</sup>	- 48,4 · 10 <sup>-6</sup>
Chloroform [3]	- 49,0 · 10 <sup>-6</sup>	- 9,7 · 10 <sup>-6</sup>	+ 4,6 · 10 <sup>-6</sup>	- 43,9 · 10 <sup>-6</sup>
Chlorbenzol [3]	- 14,0 · 10 <sup>-6</sup>	- 5,6 · 10 <sup>-6</sup>	+ 2,8 · 10 <sup>-6</sup>	- 11,2 · 10 <sup>-6</sup>
Nitrobenzol	+ 35 · 10 <sup>-4</sup>	- 7,0 · 10 <sup>-4</sup>	+ 1,8 · 10 <sup>-4</sup>	+ 40 · 10 <sup>-4</sup>
1—2-Dichloräthan	+ 20,0 · 10 <sup>-5</sup>	- 0,7 · 10 <sup>-5</sup>	+ 2,7 · 10 <sup>-5</sup> *)	+ 18,0 · 10 <sup>-5</sup>
1—2-Dibromäthan	+ 14,7 · 10 <sup>-5</sup>	- 0,9 · 10 <sup>-5</sup>	+ 0,5 · 10 <sup>-5</sup> *)	+ 15,1 · 10 <sup>-5</sup>

\*) Die für die Berechnung dieser Werte benutzten Druckkoeffizienten sind nur größenordnungsmäßig nach [14] als 10<sup>-4</sup> geschätzt.

\*\*\*) In den Meßfehlergrenzen.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, ist der gemessene Sättigungseffekt  $\Delta \varepsilon$  nicht viel von dem wahren Sättigungseffekt  $\Delta \varepsilon_s$  verschieden.

Wie schon erwähnt wurde, sind durch neue Messungen unsere früheren Resultate, wie auch die von KAUTZSCH, nicht aber diejenigen von MALSCH, bestätigt worden.

Die experimentellen Ergebnisse können in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

1. Der positive Sättigungseffekt im reinen Nitrobenzol ist bestätigt worden (s. die Tabelle).

2. Die Abhängigkeit des Sättigungseffektes von der Feldstärke ist eine quadratische (Abb. 4).

3. Der positive Sättigungseffekt nimmt mit steigender Temperatur ab (Abb. 4).

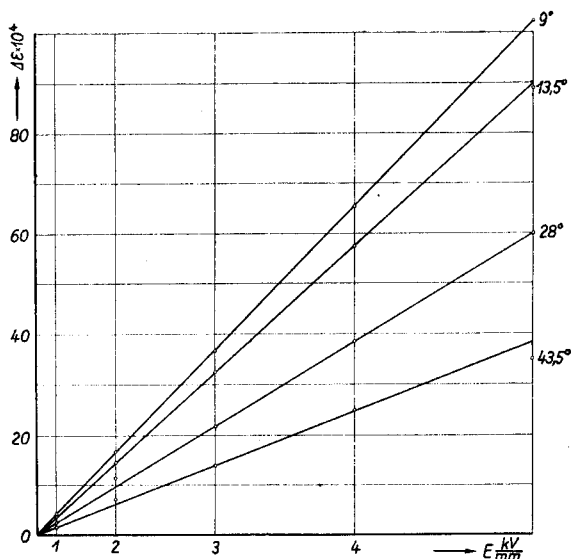


Abb. 4 Die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen.

4. Die Abhängigkeit des Sättigungseffektes von der Konzentration in Nitrobenzol-Benzol-Lösungen ist in der Abb. 5 wiedergegeben: die Änderung  $\Delta\epsilon$  der DK hat für das reine Benzol den Wert Null, für Konzentrationen kleiner als etwa 80% wird  $\Delta\epsilon$  negativ und für größere Konzentrationen — positiv. Die einzelnen Kurven beziehen sich auf verschiedene Feldstärken.

5. Es wurde für 1—2 Dichloräthan und 1—2 Dibromäthan auch ein positiver Sättigungseffekt gefunden (s. die Tabelle).

6. Eine wichtige Besonderheit, die den letztgenannten Effekt von dem in Nitrobenzol auftretenden Effekte unterscheidet, bildet die Tatsache, daß in Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff beliebiger Konzentrationen der Sättigungseffekt immer positiv bleibt. Die Zunahme  $\Delta\epsilon$  der DK als Funktion der Konzentration getragen ist für einige Werte der Feldstärke in der Abb. 6 wiedergegeben.

Die theoretische Deutung des im Nitrobenzol auftretenden positiven Effektes wurde schon im Jahre 1937 angegeben [7] und weiterentwickelt [8], [9].

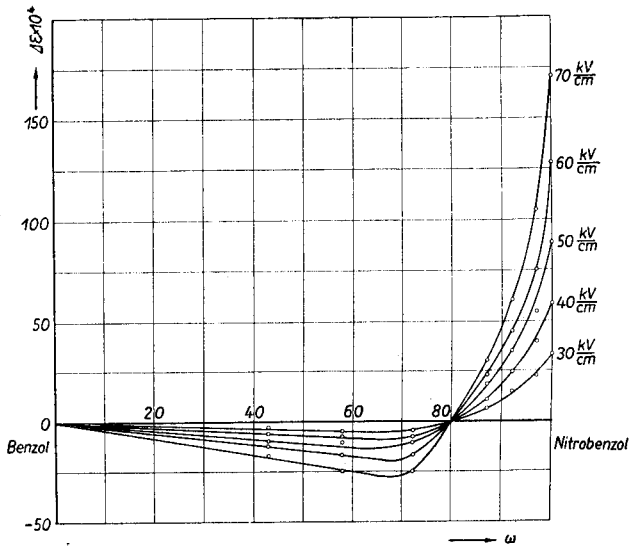


Abb. 5 Die Änderung der Dielektrizitätskonstante von Nitrobenzol-Benzol-Lösungen als Funktion der Konzentration bei verschiedenen Feldstärken, Temperatur ca.  $10^\circ\text{C}$ .

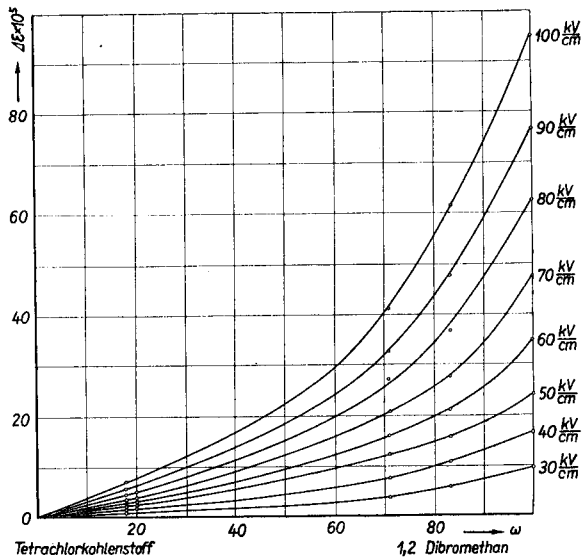


Abb. 6 Die Änderung der Dielektrizitätskonstante von 1,2-Dibromäthan-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen als Funktion der Konzentration bei verschiedenen Feldstärken.

Aus der DEBYE'schen Theorie folgt [11], daß, wenn man die in Dipolflüssigkeiten auftretende intermolekulare Kräfte durch eine Kopplung des betreffenden Moleküls mit seiner Umgebung als Ganzes ersetzt, man für den Sättigungseffekt einen Reduktionsfaktor erhält, der für alle Werte der Kopplungsenergie sein Vorzeichen behält. Wenn man aber diejenigen Kopplungskräfte berücksichtigt, die nur von dem nächsten Dipolmolekül hervorgerufen werden, bekommt man einen Reduktionsfaktor  $R_s$  (s. weiter unten), welcher für genügend große Werte der Kopplungsenergie sein Vorzeichen umkehrt. Dieser Umstand führt zu einer Deutung des positiven Sättigungseffektes. Anschaulich gesprochen ruft das äußere Feld durch seine orientierende Wirkung auf die paarweise gekoppelten Dipolmoleküle, statistisch genommen, eine winzig schwache Entkopplung hervor, wodurch das resultierende Moment der unstabilen Molekülaggregate etwas vergrößert wird.

Diese Theorie, auf die paarweise Kopplung der Dipolmoleküle gestützt, ist von uns auf die anisotropen Dipolmoleküle unter Zugrundelegung einer Rotationssymmetrie erweitert worden. Es ergab sich, daß in der bekannten DEBYE'schen Formel für den Mittelwert der Komponente des elektrischen Momentes eines Moleküls in Richtung des äußeren Feldes

$$\overline{m_E} = \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} R_p \right) F + (\theta_1 R_{CM} + 2\theta_2 R_K - \theta_3 R_s) F^3$$

drei Reduktionsfaktoren erscheinen, nämlich  $R_{CM}$ , der schon früher für den magnetooptischen Cotton-Mouton-Effekt berechnet wurde [9], weiterhin  $R_K$ , welcher früher für den elektrooptischen Kerreeffekt gefunden wurde [8], [9], und endlich der oben erwähnte Reduktionsfaktor  $R_s$ , der für den positiven Sättigungseffekt verantwortlich ist.

Die Rechnung ergibt für  $R_s$  den folgenden Ausdruck:

$$R_s = 6 \frac{L}{y} - (1 - L) (1 + 5L)$$

in dem  $y$  die Kopplungsenergie in Einheiten  $kT$  bedeutet, und  $L$  die LANGEVIN'sche Funktion von  $y$  ist. Die Abhängigkeit  $R_s$  von  $y$  ist in der Abb. 7 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß für  $y > 1,33$  der Reduktionsfaktor negativ wird, was den Vorzeichenwechsel des Sättigungseffektes rechtfertigt.

Die Tatsache, daß der Sättigungseffekt in Nitrobenzollösungen mit nicht zu hoher Konzentration negativ ist, bedeutet, daß bei gewissen gegenseitigen Abständen der Dipole die Kopplungsenergie

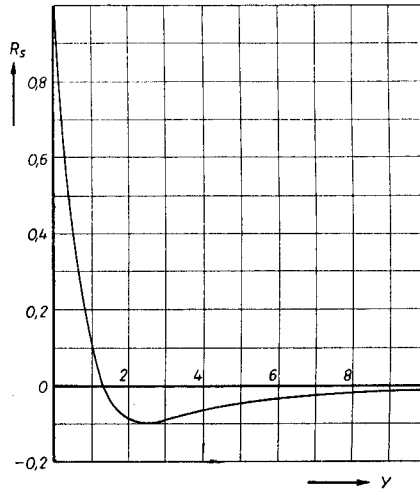


Abb. 7 Der Reduktionsfaktor  $R_s$  für die dielektrische Sättigung als Funktion der Kopplungsenergie  $\gamma = W/kT$ .

klein genug wird, um den Vorzeichenwechsel des Reduktionsfaktors  $R_s$  hervorzurufen. Wie soll aber der für alle Konzentrationen positive Sättigungseffekt in 1—2 Dihalogenäthanlösungen gedeutet werden?

Es liegt der Gedanke nahe, daß diese Dipole die Teilmomente der beiden drehbaren Gruppen in dem Molekül sind, weil in diesem Falle die Verdünnung nicht imstande ist, die paarweise gekoppelten Dipole zu lockern.

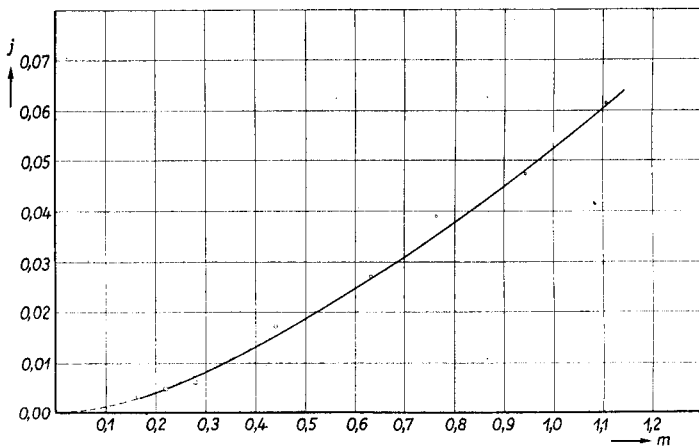


Abb. 8 Die relativen Abweichungen von dem RAOULTschen Gesetze als Funktion der Konzentration für Chlorbenzol-Benzol-Lösungen.



Diese Deutung findet eine Unterstützung in den kryoskopischen Untersuchungen. Die nach den Messungen von BURY und JENKINS [12] berechneten Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz [13]

$$j = \frac{\Delta T_{id} - \Delta T_i}{\Delta T_{id}}$$

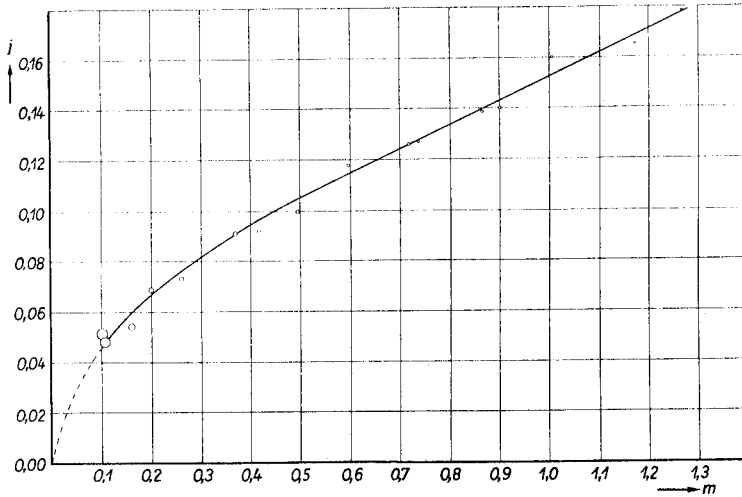


Abb. 9 Die relativen Abweichungen von dem RAOULTSchen Gesetze als Funktion der Konzentration für Nitrobenzol-Benzol-Lösungen

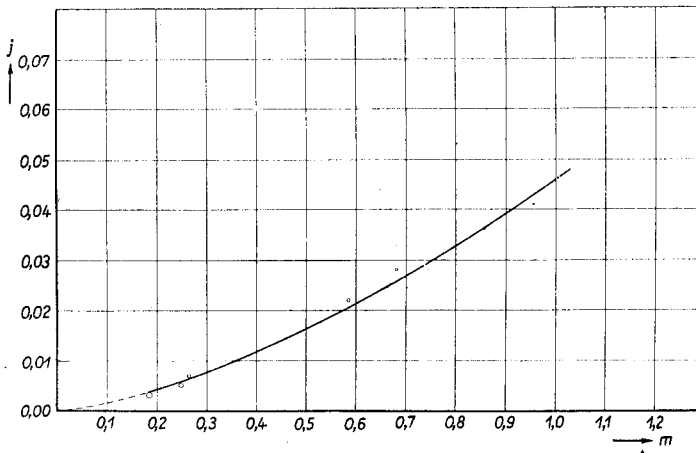


Abb. 10 Die relativen Abweichungen von dem RAOULTSchen Gesetze als Funktion der Konzentration für 1,2-Dichloräthan-Benzol-Lösungen.

sind für Chlorbenzol ( $\Delta\varepsilon < 0$ ), Nitrobenzol ( $\Delta\varepsilon > 0$ ) und 1—2-Dichloräthan ( $\Delta\varepsilon > 0$ ) in den Abb. 8—10 wiedergegeben. Man sieht, daß die Größe  $\left(\frac{\partial j}{\partial m}\right)_{m=0}$ , welche ein Maß für die Kopplungsenergie bei unendlicher Verdünnung darstellt, sowohl für Chlorbenzol wie auch für 1—2-Dichloräthan Null ist, entgegengesetzt wie in Nitrobenzol, wo  $\left(\frac{\partial j}{\partial m}\right)_{m=0}$  einen bedeutenden Wert hat. Diese Tatsache weist auf äußerst schwache intermolekulare Kopplungskräfte sowohl in Chlorbenzol wie auch in 1—2-Dichloräthan. Dies läßt vermuten, daß der in 1—2-Dihalogenäthanen auftretende positive Sättigungseffekt ein intramolekularer Effekt ist. Andererseits ergeben die Messungen des Sättigungseffektes in einer Lösung von ungesättigten 1—2-Dichloräthylen, wo keine drehbaren Gruppen vorkommen, für  $\Delta\varepsilon$  einen negativen Wert.

Folglich kann man schließen, daß der positive Sättigungseffekt in Dipolflüssigkeiten entweder mit der gegenseitigen Kopplung der benachbarten Dipolmoleküle, wie im Nitrobenzol, oder mit der gegenseitigen Kopplung der Teilmomente in Molekülen mit drehbaren Gruppen zu verbinden ist.

Die experimentellen Einzelheiten dieser Arbeit, wie auch die theoretische Betrachtung des Problems, werden in einigen Berichten in Acta Physica Polonica beschrieben.

*Physikalisches Institut der Polnischen Akademie der Wissenschaften;  
Adam-Mickiewicz-Universität, Poznań*

### Literatur

- [1] HERWEG, J., Z. Phys. **3** (1920) 36.
- [2] HERWEG, J., u. PÖTSCH, W., Z. Phys. **8** (1921) 1.
- [3] KAUTZSCH, F., Phys. Z. **29** (1928) 105.
- [4] MALSCH, J., Phys. Z. **29** (1928) 770; **30** (1929) 837.
- [5] GUNDERMANN, H., Ann. d. Phys. **6** (1930) 545.
- [6] PIEKARA, A., u. PIEKARA, B., C. R. **203** (1936) 852.
- [7] PIEKARA, A., C. R. **204** (1937) 1106.
- [8] PIEKARA, A., Proc. Roy. Soc. A. **172** (1939) 360.
- [9] PIEKARA, A., Acta Phys. Polonica **10** (1950) 37, 107.
- [10] PIEKARA, A., u. ŁEMPICKI, A. (unveröffentlicht).
- [11] DEBYE, P., Phys. Z. **36** (1935) 193.
- [12] BURY, C. R., u. JENKINS, H. O., J. Chem. Soc. (1934) 688.
- [13] PIEKARA, A., Acta Phys. Polonica **11** (1951) 99.
- [14] GRENACHER, M., Ann. d. Phys. **77** (1925) 138.