

Eine Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem inneren Druck reiner Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen

Von

C. V. Suryanarayana* und S. Govindaswamy**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Annamalainagar, Süd-Indien

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 19. September 1960)

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist zu untersuchen, ob mit steigender Temperatur eine einfache Beziehung zwischen der Änderung der Dielektrizitätskonstante (DK) und dem inneren Druck reiner Flüssigkeiten besteht. Unter Benützung eines von uns früher auf Grund eines von *Young* und *Laplace* entdeckten Zusammenhanges abgeleiteten Ausdruckes erhielten wir einen Faktor, dessen Vergleich mit der DK bei verschiedenen Temperaturen hinreichend ist, um als Vergleich der DK mit dem inneren Druck bei den entsprechenden Temperaturen zu dienen. Der Vergleich der beiden Größen wird graphisch durchgeführt. Wir beobachteten bei 12 der untersuchten 14 Flüssigkeiten, daß sich die DK linear mit dem inneren Druck ändert. Wasser und Eisessig sind Ausnahmen. Im Hinblick auf das Kriterium von *Takeuchi* folgt, daß die Molekularkräfte in allen untersuchten Flüssigkeiten elektromagnetischer Natur sind, ausgenommen Eisessig, in welchem sie elektrostatischer Natur sind.

*Rothmund*¹ und *Walden*² haben vor langer Zeit gezeigt, daß Substanzen mit hohem inneren Druck eine große Dielektrizitätskonstante (DK) besitzen und umgekehrt. *Coomber*³ entdeckte das Bestehen einer annähernd linearen Beziehung zwischen DK und innerem Druck bei nicht-polaren Flüssigkeiten. *McLewis*⁴ bestimmte den inneren Druck einer großen Anzahl von Flüssigkeiten und bestätigte die *Obach-Walden*-Beziehung,

* Gegenwärtige Anschrift: Mysore University, Mysore.

** Department of Technology, Annamalai University.

¹ *V. Rothmund*, Z. Physik. Chem. **26**, 489 (1898).

² *P. Walden*, *ibid.* **66**, 409 (1909).

³ *D. I. Coomber*, Trans. Faraday Soc. **35**, 304 (1939).

⁴ *W. C. McLewis*, Phil. Mag. **28**, 104 (1914).

wobei er die ungefähre Proportionalität zwischen innerem Druck und DK von der Hypothese aus betrachtete, daß die Molekülanziehung elektromagnetischer, und nicht elektrostatischer Natur sei.

Beim Erwärmen einer reinen Flüssigkeit fallen normalerweise in den meisten Fällen sowohl die DK als auch der innere Druck. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage untersucht, ob mit steigender Temperatur eine einfache, temperaturunabhängige Beziehung zwischen der DK und dem inneren Druck besteht.

Wie *Coomber*⁴ zutreffend feststellte, differieren die absoluten Werte des inneren Druckes, wenn sie auf verschiedenen Wegen bestimmt werden; berechnet man sie aber nach denselben Methoden, so sind für eine Anzahl von Flüssigkeiten die relativen Werte des inneren Druckes annähernd gleich und unabhängig von der benutzten Methode. Für unseren gegenwärtigen Zweck benötigten wir nur die relativen Werte des inneren Druckes einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen. *Young*⁵ und *Laplace*⁶ haben sehr frühzeitig erkannt, daß die Oberflächenspannung in direktem Zusammenhang mit den intermolekularen Kräften in Flüssigkeiten steht. Wie *Hildebrand* und *Scott*⁷ zeigten, ist das Verhältnis der molaren freien Energie der Oberflächenbildung (Produkt aus Oberflächenspannung und Flächenausmaß der Oberfläche per Mol) zum Molvolumen dem Bruch $\sigma/V^{2/3}$ und bei bestimmten Flüssigkeiten auch dem inneren Druck π direkt proportional. Dabei wurde die wichtige Annahme gemacht, daß der Dampfdruck niedrig genug sei, um die Wechselwirkung mit Molekülen des Dampfes vernachlässigen zu können. Wir können daher ansetzen

$$\sigma/V^{2/3} = K \cdot \pi \quad (1)$$

worin σ die Oberflächenspannung, π den inneren Druck und V das Molvolumen bedeuten. Aus der die Oberflächenspannung und die Dichte verknüpfenden *Macleod*-Gleichung⁸

$$\sigma = K' \cdot (\rho - \rho')^4 \quad (2)$$

in der ρ die Dichte der Flüssigkeit und ρ' die des Dampfes bedeutet, folgt bei Vernachlässigung der Dampfdichte ρ' für gewöhnliche Temperaturen

$$\frac{\sigma}{V^{2/3}} = K' \cdot \frac{\rho^4}{V^{2/3}} \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (1) ergibt sich hieraus

$$\pi = \frac{K'}{K} \cdot \frac{\rho^4}{V^{2/3}} \quad (4)$$

⁵ *T. Young*, Phil. Trans. Roy. Soc. **1**, 65 (1805).

⁶ *P. S. Laplace*, Oeuvres, IV., S. 389.

⁷ *J. H. Hildebrand* and *R. L. Scott*, The Solubility of Non-electrolytes, New York (1950), S. 401.

⁸ *D. B. Macleod*, Trans. Faraday Soc. **19**, 38 (1923).

Drückt man darin das Molvolumen V durch den Bruch aus Molekulargewicht M und Dichte ρ aus erhält man

$$\pi = \frac{K'}{K} \cdot \frac{\rho^{4\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

bzw.

$$\pi = K'' \cdot \frac{\rho^{4\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

Darin ist K' eine der Berechnung unzugängliche, temperaturunabhängige Konstante. Wir haben den berechenbaren Teil der rechten Seite von Gl. (6) als π -Faktor bezeichnet. Um die inneren Drucke zu vergleichen, muß das Studium der π -Faktoren hinreichend und zuverlässig sein.

Für jede der untersuchten Flüssigkeiten wurde der Wert der DK bei verschiedenen Temperaturen gegen den Wert des diesen Temperaturen entsprechenden π -Faktors aufgetragen. Die Werte der DK und der Dichten der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen wurden den *Timmermansschen* Tabellen⁹ entnommen. Die Daten für Wasser und Phenol stammen von *Suryanarayana*¹⁰. Untersucht wurden: Wasser, Phenol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, n-Hexan, Eisessig, Äthylalkohol, Diäthyläther, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan und Toluol. Die entsprechenden numerischen Daten sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Wasser

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
0		0,3811	88,00
5	0,99999	0,3815	86,04
10	0,99973	0,3815	84,11
15	0,99913	0,3799	82,22
20	0,99823	0,3784	80,36
25	0,99707	0,3765	78,54
30	0,99567	0,3743	76,75
35	0,99406	0,3716	75,00
40	0,99224	0,3687	73,28
45	0,99025	0,3655	71,59
50	0,98807	0,3621	69,94
55	0,98573	0,3584	68,32
60	0,98324	0,3546	66,74
70	0,97781	0,3462	63,68
80	0,97183	0,3370	60,76
90	0,96534	0,3271	57,98
100		0,3175	55,33

⁹ *J. Timmermans*, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, Amsterdam, 1950.

¹⁰ *C. V. Suryanarayana*, Mh. Chem. **91**, 139 (1960).

Phenol

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
41,5	1,0571	0,2796	11,78
42,3	1,0565	0,2790	11,72
49,8	1,0503	0,2716	11,10
50,6	1,0497	—	11,03
58,1	1,0430	0,2636	10,48
60,7	1,0406	0,2615	10,32
64,8	1,0371	0,2571	10,03
65,4	1,0366	—	9,98
65,5	1,0365	—	9,97
65,9	1,0361	0,2561	9,95

Benzol

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
10	0,8895	0,1408	2,302
15	0,8842	0,1373	2,293
20	0,8790	0,1338	2,283
25	0,8737	0,1302	2,273
30	0,8685	0,1271	2,263
35	0,8631	0,1235	2,256
40	0,8576	0,1202	2,252
45	0,8521	0,1169	2,233
55	0,8412	0,1106	2,213
65	0,8303	0,1045	2,194

Tetrachlorkohlenstoff

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
0	1,6326	1,563	2,273
10	1,6132	1,481	2,254
15	1,6037	1,446	2,245
20	1,5939	1,408	2,234
25	1,5843	1,371	2,227
30	1,5748	1,337	2,217
35	1,5652	1,299	2,206
40	1,5557	1,268	2,200
50	1,5361	1,199	2,182
60	1,5163	1,132	2,165
70	1,4963	1,070	2,148

Chloroform

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	<i>DK</i> (ϵ)
0	1,5264	1,268	5,189
15	1,4985	1,173	4,902
20	1,4890	1,142	4,813
25	1,4798	1,111	4,724
30	1,4706	1,081	4,636

n-Hexan

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	<i>DK</i> (ϵ)
0	0,6770	0,04177	1,925
10	0,6683	0,03950	1,911
15	0,6639	0,03837	1,904
20	0,6595	0,03727	1,897
25	0,6550	0,03616	1,889
30	0,6505	0,03511	1,875
35	0,6459	0,03407	1,872
40	0,6412	0,03301	1,865
45	0,6365	0,03197	1,858
50	0,6318	0,03093	1,851

Eisessig

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	<i>DK</i> (ϵ)
20	1,0491	0,3139	6,170
25	1,04415	0,3077	6,195
30	1,0392	0,3003	6,233
40	1,0284	0,2876	6,309
50	1,0175	0,2744	6,401
60	1,0060	0,2617	6,512
70	0,9948	0,2496	6,631
80	0,9835	0,2376	6,800

Äthylalkohol

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	<i>DK</i> (ϵ)
0	0,8063	0,1097	27,88
10	0,7979	0,1049	26,41
20	0,7894	0,1001	25,00
25	0,7852	0,09783	24,25
35	0,7766	0,09326	22,79
45	0,7677	0,08872	21,53
55	0,7587	0,08431	20,21

Diäthyläther

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
0	0,7362	0,06316	4,803
10	0,7248	0,05900	4,575
15	0,7191	0,05705	4,476
20	0,7135	0,05513	4,376
25	0,7077	0,05319	4,265
30	0,7019	0,05137	4,152

Chlorbenzol

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
15	1,1116	0,3281	5,718
20	1,1062	0,3203	5,649
30	1,0954	0,3072	5,511
40	1,0846	0,2951	5,372
60	1,0636	0,2711	
70	1,0526	0,2590	4,886
80	1,0419	0,2474	4,768

Nitrobenzol

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
0	1,2231	0,4808	—
15	1,2083	0,4556	36,85
20	1,2032	0,4475	35,97
25	1,1985	0,4409	34,89
30	1,1936	0,4335	33,97

Schwefelkohlenstoff

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	DK (ϵ)
0	1,2927	0,7185	2,6581
15	1,2706	0,6667	2,6377
20	1,2632	0,6489	2,6318
25	1,2559	0,6336	2,6246
30	1,2482	0,6162	2,6170
35	1,2405	0,6009	2,6100

Cyclohexan

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	<i>DK</i> (ϵ)
15	0,7831	0,07736	2,034
20	0,7783	0,07530	2,023
25	0,7738	0,07338	2,012
30	0,7692	0,07150	—

Toluol

Temp. °C	Dichte	π -Faktor	<i>DK</i> (ϵ)
0	0,8855	0,1306	2,4350
25	0,8625	0,1167	2,3661
35	0,8529	0,1111	2,3428

Diskussion

Die Auftragung der *DK* gegen den π -Faktor ergibt in allen untersuchten Fällen mit Ausnahme von Wasser und Eisessig gerade Linien

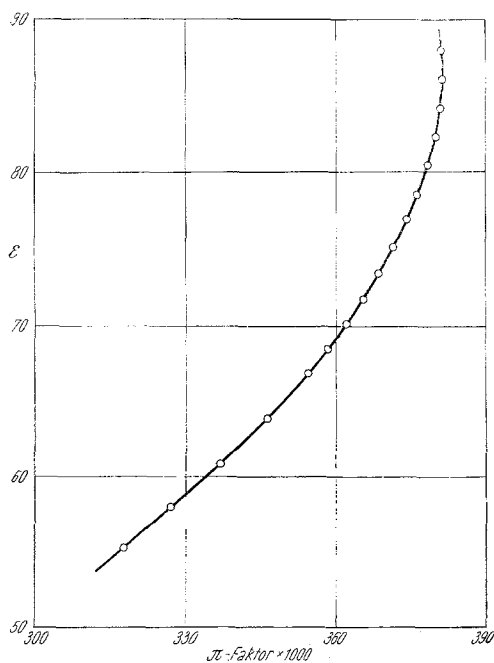


Abb. 1. H₂O



Abb. 2. ○ CH₃ · COOH
● C₆H₅Cl

(Abb. 1 bis 6). Es scheint somit ganz allgemein die DK sich linear mit dem inneren Druck des Mediums zu ändern, wenn die Temperatur geändert wird. In anderen Worten: es besteht zwischen innerem Druck und DK eine direkte Proportionalität, die bei den meisten Flüssigkeiten temperaturunabhängig ist.

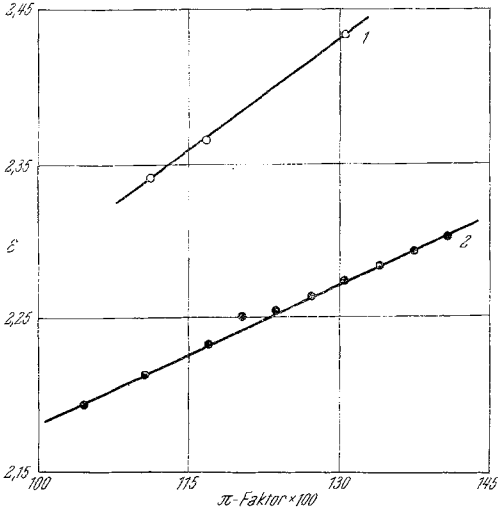


Abb. 3. ● C_6H_6
○ $C_6H_5 \cdot CH_3$

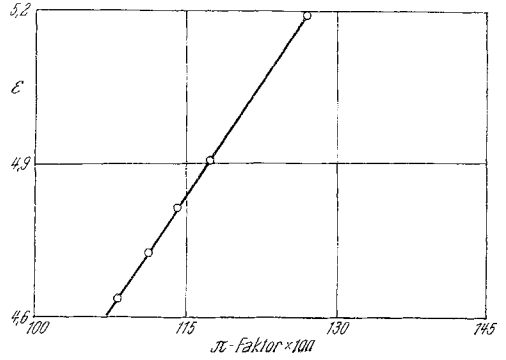


Abb. 4. $CHCl_3$

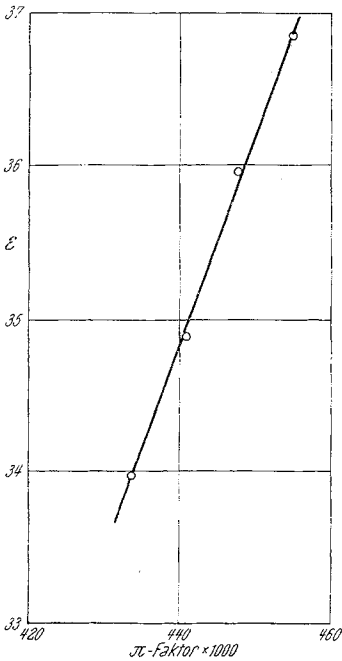


Abb. 5. $C_6H_5 \cdot NO_2$

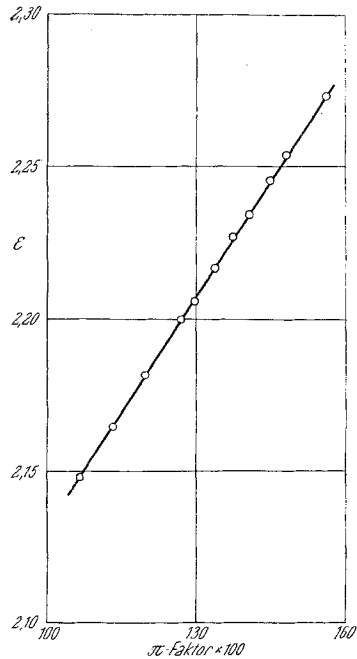


Abb. 6. CCl_4

Wir haben noch die im Falle von Eisessig und Wasser beobachteten Abweichungen zu erklären. *Suryanarayana*¹⁰ diskutierte kürzlich die

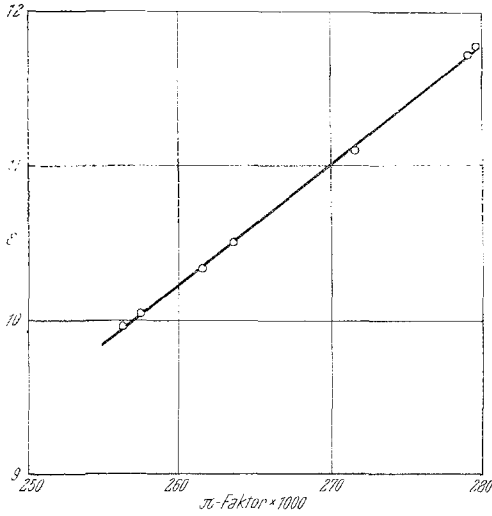


Abb. 7. C₆H₅ · OH

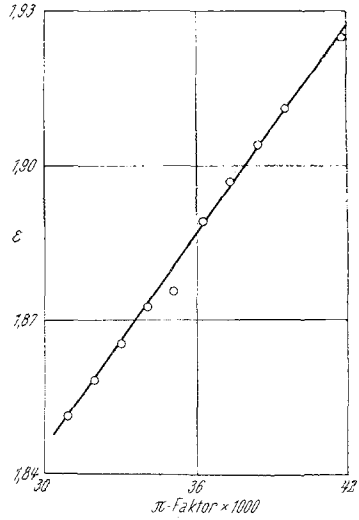


Abb. 8. n-C₆H₁₄

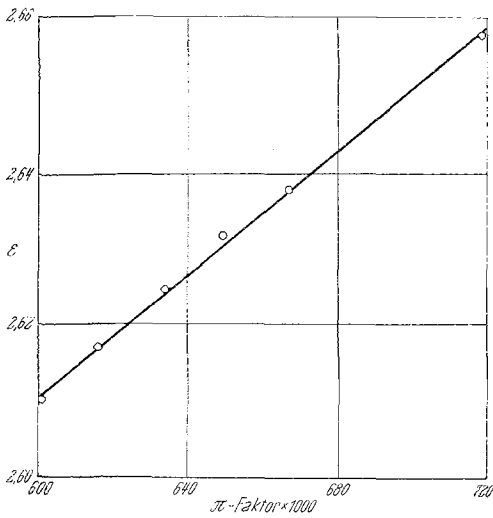


Abb. 9. CS₂

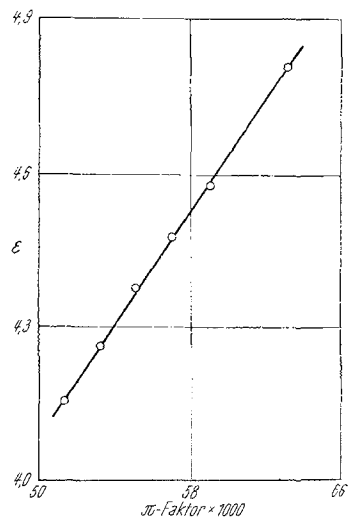


Abb. 10. (C₂H₅)₂O

wichtige Frage des Ursprungs der intermolekularen Kräfte. Er beobachtete, daß in den meisten Flüssigkeiten die intermolekularen Kräfte im wesentlichen auf elektromagnetische Kräfte zurückgehen, denen sich in einigen Fällen — besonders in jenen, in denen H-Brückenbindungen

zwischen den Molekülen ausgebildet werden — elektrostatische Kräfte überlagern. *T. Takeuchi*¹¹ gab das wichtige Kriterium, daß sich die Oberflächenspannung invers mit der *DK* ändert, wenn die Molekularattraktion elektrostatischen Ursprungs ist, jedoch im Falle der elektromagnetischen Natur der Attraktionskräfte invers mit der Permeabilität und daher direkt mit der *DK* variiert. Da der innere Druck der Oberflächenspannung direkt proportional ist^{5, 6}, bestätigt die in dieser Arbeit gemachten

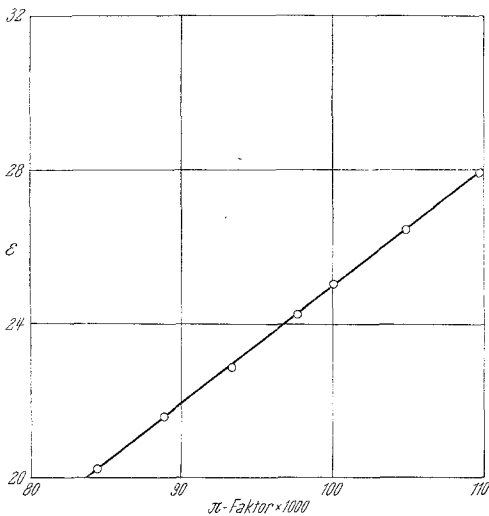
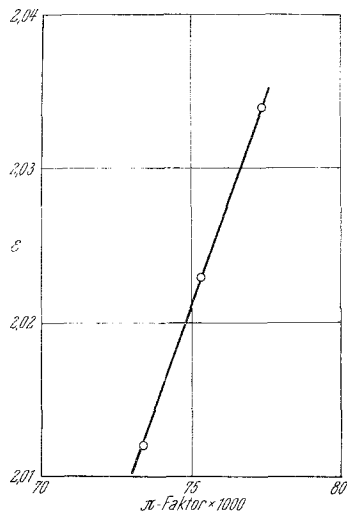
Abb. 11. C₂H₅OH

Abb. 12. Cyclohexan

Beobachtung, nämlich die, daß sich bei allen untersuchten Flüssigkeiten mit Ausnahme von Eisessig und Wasser die *DK* direkt und linear mit dem inneren Druck ändert, die elektromagnetische Natur der Molekularkräfte in den meisten dieser Flüssigkeiten. Im Falle des Eisessigs ändert sich die *DK* invers zum inneren Druck; aus dem *Takeuchi*-Kriterium¹¹ haben wir daraus den elektrostatischen Ursprung der Molekularkräfte zu folgern. Welche Faktoren die elektrostatische Natur der Molekularkräfte im Eisessig verursachen, kann z. Zt. nicht diskutiert werden.

Im Falle des Wassers variiert die *DK* zwar direkt mit dem inneren Druck, doch ist diese Änderung nicht im ganzen Bereich streng linear. Sie ist bei höheren Temperaturen linear; dem Gefrierpunkt zu biegt aber die Kurve nach oben um. Der der tiefsten Temperatur (0° C) entsprechende Punkt des Diagramms (Abb. 1) zeigt eine Abnahme des inneren Druckes bei gleichzeitiger Zunahme der *DK* an. Die direkte Änderung der *DK* mit dem inneren Druck — wie bei höheren Tempera-

¹¹ *T. Takeuchi*, Proc. Phys. Math. Soc. Japan [3], 2, 192 (1920).

turen beobachtet — geht in der Umgebung des Gefrierpunktes in die inverse Änderung über; die Umkehr scheint bei etwa 4°C stattzufinden. Es wird sehr nützlich sein, die Zahlenwerte der *DK* des Wassers für kleinere Intervalle unter 5°C zu sammeln. Die inverse Änderung der *DK* mit dem inneren Druck unter 4°C legt in Hinblick auf das *Takeuchi*-Kriterium die Annahme der Existenz rein elektrostatischer Anziehungskräfte zwischen den Molekülen nahe. Bei 4°C scheinen die elektromagnetischen Kräfte zum Zuge zu kommen. Steigt die Temperatur über 4°C weiter an, nimmt auch das Verhältnis der elektromagnetischen Komponente zur elektrostatischen Komponente der Anziehungskräfte zu, bis ab etwa 70°C bis zum Siedepunkt des Wassers entweder dieses Verhältnis konstant bleibt oder — was weniger wahrscheinlich ist — die elektrostatische Komponente Null wird. Wie *Suryanarayana*¹⁰ dargelegt hat, sollte man die elektrostatische Komponente als eine Folge von H-Brückenbindungen erwarten und es sollte die Intensität der elektrostatischen Komponente von der Stärke der H-Brückenbindungen abhängen, die ihrerseits wieder von verschiedenen anderen Faktoren, wie der Geometrie des Moleküls usw., abhängig ist. Im Rahmen dieser Vorstellungen läßt sich die Existenz rein elektrostatischer Anziehungskräfte durch die weitgehende Assoziation von Wassermolekülen¹² unterhalb von 4°C erklären. Der Besonderheit und der Bedeutung der Temperatur von 4°C für Wasser kann daher die neue Interpretation gegeben werden, daß von dieser Temperatur an aufwärts elektromagnetische Kräfte ins Spiel kommen, welche unterhalb von 4°C vollständig fehlen.

¹² *I. R. Rao*, Proc. Roy. Soc. [London], A 145, 489 (1934).