

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 5 (1932)

**Heft:** III

**Artikel:** Temperatureffekt der Molekularpolarisation einiger Gase und Dämpfe

**Autor:** Sänger, R. / Steiger, O. / Gächter, K.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-110168>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **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 editors ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 05.04.2026

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

## Temperatureffekt der Molekularpolarisation einiger Gase und Dämpfe

von R. Sänger, O. Steiger und K. Gächter.

(21. V. 32.)

Wir geben im folgenden ein Gesamtbild aller im Physikalischen Institut der E. T. H. ausgeführten Messungen des Temperatureffektes der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. Untersucht sind Wasser, Methyl-, Äthyl- und n-Propyl-äther, Methyl-, Äthyl- und n-Propylchlorid, die Methylamine und 1,2-Dichloräthan. Frühere Resultate sind verbessert, indem die elektrischen Messungen noch durch Untersuchungen über die Zustandsgleichung ergänzt sind. Für Wasser, Propylchlorid<sup>1)</sup> und die Methylamine<sup>2)</sup> sind die neuen, präziseren Angaben über den Temperaturgang der Molekularpolarisation bereits veröffentlicht; übersichtshalber werden wir auch diese Stoffe in die nachstehenden Tabellen aufnehmen.

Das Messverfahren ist kurz angedeutet folgendes: Für beliebig gewählte, aber konstante Gasdichte wird der Temperaturgang des Druckes ermittelt, hierauf die zugehörige Dichte bestimmt und schliesslich die Dielektrizitätskonstante zu den aus dem Temperaturgang des Druckes sich ergebenden Bedingungen gemessen. Eine genaue Beschreibung der Apparatur für die dielektrischen Messungen ist im Artikel von R. SÄNGER und O. STEIGER, *Helv. Phys. Acta* **1**, 369, 1928, zu finden; die Apparatur für die Messung der Zustandsgleichung in der Arbeit von O. STEIGER, *Phys. Zeitschr.* **32**, 425, 1931; das Messverfahren, allgemein kritisch beleuchtet, in der Notiz R. SÄNGER, *Phys. Zeitschr.* **31**, 306, 1930.

Die letzten Untersuchungen über die Zustandsgrössen von Äthyl-, Propylather und 1,2-Dichloräthan sind von GÄCHTER ausgeführt, ferner zusammen mit dem ersteren von uns, erneute Messungen der Dielektrizitätskonstanten von 1,2-Dichloräthan bei

---

<sup>1)</sup> R. SÄNGER, *Phys. Zeitschr.* **31**, 306, 1930; **32**, 21, 1931.

<sup>2)</sup> O. STEIGER, *Phys. Zeitschr.* **32**, 425, 1931.

wesentlich geringerer Dampfdichte als früher. Gemessen wurde mehrere Male die Dielektrizitätskonstante für die frühere tiefste Versuchstemperatur ( $T = 333$ ). Da in diesem Falle die Kenntnis des zuverlässigen Wertes der Molekularpolarisation für diese Temperatur im wesentlichen genügt, um endgültig über das Temperaturverhalten des elektrischen Momentes auszusagen, haben wir den resultierenden Mittelwert der Messungen, zusammen mit dem Ergebnis der früheren Untersuchungen für die höchste Versuchstemperatur, das sicher ausserhalb eines dichteabhängigen Effektes liegt, in der Tabelle V wiedergegeben<sup>1)</sup>.

In den nachstehenden Tabellen I bis V führt die erste Kolonne die absolute Temperatur  $T$ , die zweite ihren reziproken Wert. In der dritten Kolonne steht der experimentell ermittelte Dampfdruck  $p$  in  $\text{cm}_{\text{Hg}}$ ; in der vierten Kolonne folgt die gemessene Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und in der letzten Kolonne endlich die aus den gemessenen Daten resultierende Molekularpolarisation

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

Die Grösse der zugehörigen Dichte  $\rho$ , ferner das Molekulargewicht  $M$  ist bei der Stoffbezeichnung angegeben.

**Tabelle I.**

Wasser.

$$M = 18,016; \rho = 0,0004181 \text{ g/cm}^3.$$

| $T$   | $\frac{1000}{T}$   | $p^1)$ | $(\varepsilon - 1) \cdot 10^5$ | $P$   |
|-------|--------------------|--------|--------------------------------|-------|
| 393,0 | 2,544 <sub>5</sub> | 56,49  | 400,2                          | 57,40 |
| 423,0 | 2,364              | 60,93  | 371,7                          | 53,32 |
| 453,0 | 2,207 <sub>5</sub> | 65,34  | 348,8                          | 50,04 |
| 483,0 | 2,070 <sub>5</sub> | 69,75  | 328,7                          | 47,17 |

<sup>1)</sup> Es war vorgesehen, dass Herr GÄCHTER die Messungen auch auf die übrigen Temperaturen ausdehnen würde, um so zu einem richtigen Gesamtbild des Temperaturverhaltens der Molekularpolarisation von 1,2-Dichloräthan zu gelangen. Leider hat ein Bergungsglück, dem Herr GÄCHTER zum Opfer gefallen, den Untersuchungen ein Ende gesetzt.

<sup>2)</sup> Temperaturgang von  $p$  der Hütte entnommen.

Tabelle II.

| $T$  | $\frac{1000}{T}$   | $p$   | $(\epsilon - 1) \cdot 10^5$ | $P$   |
|--|--------------------|-------|-----------------------------|-------|
| Methyläther.                                    |                    |       |                             |       |
| $M = 46,05; \rho = 0,001434 \text{ g/cm}^3$      |                    |       |                             |       |
| 298,0  | 3,356              | 57,00 | 465,5                       | 49,74 |
| 338,0  | 2,958 <sub>5</sub> | 64,88 | 426,8                       | 45,61 |
| 378,0  | 2,645 <sub>5</sub> | 72,76 | 398,5                       | 42,59 |
| 218,0  | 2,392              | 80,63 | 372,5                       | 39,82 |
| ethylather.                                    |                    |       |                             |       |
| $M = 74,08; \rho = 0,002369 \text{ g/cm}^3$      |                    |       |                             |       |
| 313,0  | 3,195              | 60,26 | 495,0                       | 51,51 |
| 353,0  | 2,833              | 68,55 | 469,2                       | 48,83 |
| 393,0  | 2,545              | 76,85 | 449,6                       | 46,80 |
| 433,0  | 2,309              | 85,14 | 430,4                       | 44,80 |
| Propylather.                                    |                    |       |                             |       |
| $M = 102,11; \rho = 0,002090 \text{ g/cm}^{31)}$ |                    |       |                             |       |
| 368,0  | 2,717              | 46,28 | 359,7                       | 58,60 |
| 408,0  | 2,451              | 51,72 | 349,5                       | 56,93 |
| 448,0  | 2,232              | 57,15 | 339,7                       | 55,33 |

Tabelle III.

| $T$   | $\frac{1000}{T}$   | $p$   | $(\epsilon - 1) \cdot 10^5$ | $P$    |
|---|--------------------|-------|-----------------------------|--------|
| Methylchlorid                               |                    |       |                             |        |
| $M = 50,48; \rho = 0,001558 \text{ g/cm}^3$ |                    |       |                             |        |
| 298,0                                       | 3,356              | 56,84 | 797,6                       | 85,92  |
| 338,0                                       | 2,958 <sub>5</sub> | 64,68 | 718,4                       | 77,41  |
| 378,0                                       | 2,645 <sub>5</sub> | 72,52 | 657,0                       | 70,81  |
| 418,0                                       | 2,392              | 80,36 | 605,6                       | 65,27  |
| ethylchlorid                               |                    |       |                             |        |
| $M = 64,50; \rho = 0,001570 \text{ g/cm}^3$ |                    |       |                             |        |
| 298,0                                       | 3,356              | 45,47 | 773,0                       | 105,58 |
| 338,0                                       | 2,958 <sub>5</sub> | 51,81 | 698,2                       | 95,38  |
| 378,0                                       | 2,645 <sub>5</sub> | 58,14 | 637,0                       | 87,05  |
| 418,0                                       | 2,392              | 64,46 | 596,7                       | 81,55  |
| Propylchlorid                               |                    |       |                             |        |
| $M = 78,51; \rho = 0,001290 \text{ g/cm}^3$ |                    |       |                             |        |
| 338,0                                       | 2,958 <sub>5</sub> | 34,15 | 500,7                       | 101,41 |
| 378,0                                       | 2,645 <sub>5</sub> | 38,38 | 460,3                       | 93,25  |
| 418,0                                       | 2,392              | 42,60 | 429,1                       | 86,92  |
| 458,0                                       | 2,183 <sub>5</sub> | 46,83 | 401,9                       | 81,42  |

<sup>1)</sup> ( $pT$ )-Abhängigkeit bei konstanter Dichte ist experimentell von Gächter bestimmt; dagegen nicht der Betrag von  $\rho$ . Dieser ist berechnet nach dem Gasgesetz für die Bedingungen der höchsten Versuchstemperatur, was ohne merklichen Einfluss auf die Grösse des zu berechnenden elektrischen Momentes ist.

**Tabelle IV.**

| $T$   | $\frac{1000}{T}$   | $p$   | $(\epsilon - 1) \cdot 10^5$ | $P$   |
|---|--------------------|-------|-----------------------------|-------|
| Methylamin                                  |                    |       |                             |       |
| $M = 31,05; \rho = 0,000664 \text{ g/cm}^3$ |                    |       |                             |       |
| 338,0                                       | 2,958 <sub>5</sub> | 45,08 | 265,2                       | 41,28 |
| 378,0                                       | 2,645 <sub>5</sub> | 50,47 | 244,1                       | 38,00 |
| 418,0                                       | 2,392              | 55,87 | 230,7                       | 35,92 |
| 458,0                                       | 2,183 <sub>5</sub> | 61,26 | 218,4                       | 34,00 |
| Dimethylamin                                |                    |       |                             |       |
| $M = 45,06; \rho = 0,000835 \text{ g/cm}^3$ |                    |       |                             |       |
| 298,0                                       | 3,356              | 34,17 | 204,0                       | 36,67 |
| 338,0                                       | 2,958 <sub>5</sub> | 38,95 | 190,5                       | 34,25 |
| 378,0                                       | 2,645 <sub>5</sub> | 43,73 | 180,9                       | 32,52 |
| 418,0                                       | 2,392 <sub>5</sub> | 48,49 | 173,3                       | 31,15 |
| Trimethylamin                               |                    |       |                             |       |
| $M = 59,08; \rho = 0,001022 \text{ g/cm}^3$ |                    |       |                             |       |
| 338,0                                       | 2,958 <sub>5</sub> | 36,52 | 145,6                       | 28,03 |
| 378,0                                       | 2,645 <sub>5</sub> | 40,97 | 142,9                       | 27,52 |
| 418,0                                       | 2,392              | 45,43 | 139,4                       | 26,85 |
| 458,0                                       | 2,183 <sub>5</sub> | 49,88 | 136,4                       | 26,27 |

**Tabelle V.**

1,2-Dichloräthan.

 $M = 98,95.$ 

| $T$   | $\frac{1000}{T}$ | $p$   | $(\epsilon - 1) \cdot 10^5$ | $P$  |
|---|------------------|-------|-----------------------------|------|
| $\rho = 0,001240 \text{ g/cm}^3$ <sup>1)</sup>  |                  |       |                             |      |
| 453,0   | 2,208            | 35,26 | 199                         | 53,0 |
| $\rho = 0,0007045 \text{ g/cm}^3$ <sup>1)</sup> |                  |       |                             |      |
| 334,0   | 2,994            | 14,77 | 109                         | 51,0 |

In den Figuren 1 bis 5 sind die Messergebnisse graphisch dargestellt. Bei 1,2-Dichloräthan (Fig. 5) sind zudem die Beob-

<sup>1)</sup> Die Dichte berechnet mit Hilfe der Van der Waals'schen Gleichung. Die Messungen GÄCHTER's über den Temperaturgang von  $p$  bei konstanter Dichte ergaben bei den Anfangsbedingungen  $T = 333,0$  und  $p = 16,19 \text{ cm Hg}$  ( $p/T = 4862$ ), die Endwerte  $T = 453,0$  und  $p = 22,07$  bzw.  $22,09$  für die eine Messung bzw. für die Wiederholung ( $p/T = 4872$  bzw.  $4876$ ); damit zeigt sich eine sehr kleine Abweichung vom Gasgesetz.

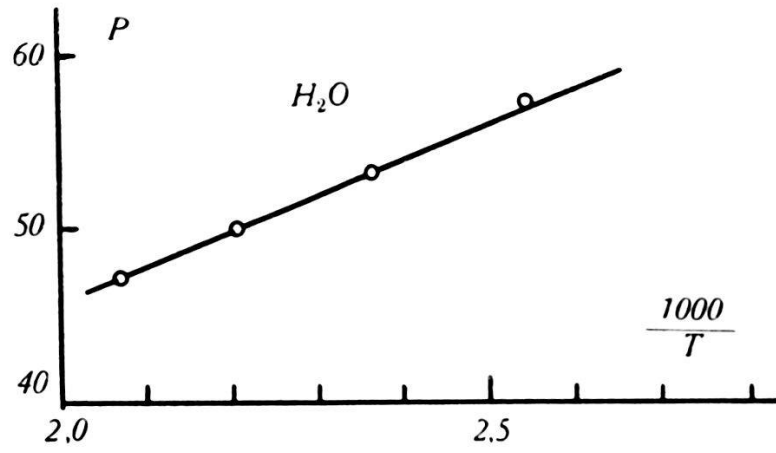


Fig. 1.

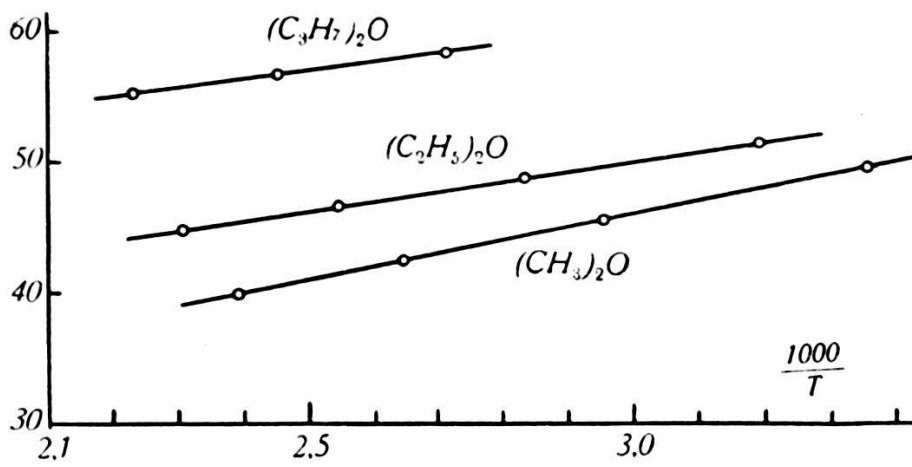


Fig. 2.

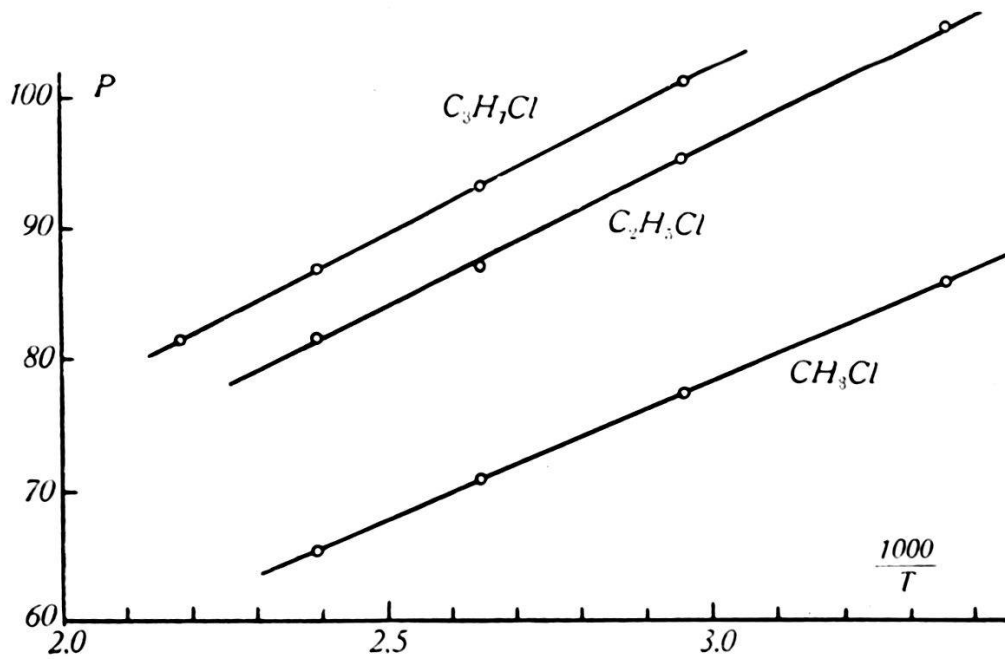


Fig. 3.

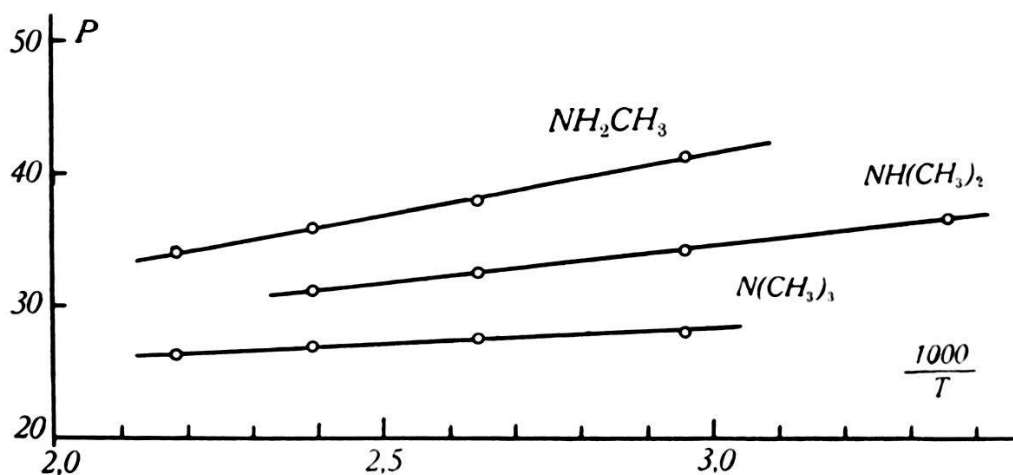


Fig. 4.

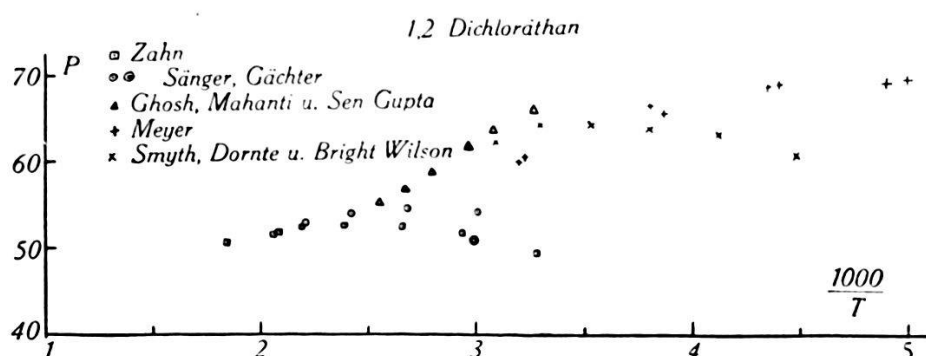


Fig. 5.

achtungen von ZAHN<sup>1)</sup>, L. MEYER<sup>2)</sup> und SMYTH, DORNTE und BRIGHT WILSON<sup>3)</sup> eingetragen. Während ZAHN den Temperaturgang der Molekularpolarisation ebenfalls an dampfförmigem 1,2-Dichloräthan misst, bestimmen die letzteren die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation aus der bei verschiedener Temperatur beobachteten Konzentrationsabhängigkeit von  $P$  in verdünnten Lösungen von 1,2-Dichloräthan in Hexan bzw. Heptan.

Tabelle VI gibt endlich eine Zusammenstellung der für die dielektrischen Eigenschaften charakteristischen Größen von Wasser, den untersuchten Äthern, Chloriden und den Methylaminen. Die erste Kolonne bezeichnet die Substanz, während in der zweiten und dritten Kolonne die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate aus den Werten der Tabellen I bis IV, berechneten Konstanten  $A$  und  $B$  der Debye'schen Gleichung:

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

1) C. T. ZAHN, Phys. Rev. **38**, 521, 1931.

2) LOTHAR MEYER, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 27, 1930.

3) C. P. SMYTH, R. W. DORNTE und E. BRIGHT WILSON, Jr., Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 4242, 1931.

( $N$  Loschmidtsche Zahl,  $\alpha$  Polarisierbarkeit,  $\mu$  elektrisches Moment des Moleküls) stehen. In der vierten Kolonne folgt die Molekularrefraktion

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

für die Wellenlänge der NaD-Linie ( $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ), berechnet aus den Angaben über den Brechungsindex  $n$  in den Landolt-Börnstein-Tabellen. Für Propylather und Propylchlorid ist der Wert der Molekularrefraktion, da keine Messbefunde an Gasen vorliegen, aus der flüssigen Phase übernommen. Dort, wo Angaben über den Brechungsindex für verschiedene Wellenlängen zu finden sind und damit eine Extrapolation auf Wellenlänge  $\infty$  möglich ist (Darstellung mit einer ultravioletten Eigenfrequenz), geben wir den zugehörigen extrapolierten Wert  $P_\infty$  in der nächsten, fünften Kolonne. Für die Amine sind überhaupt keine Messungen des Brechungsvermögens bekannt; hier ist  $P_{\text{NaD}}$  aus den im „Refraktometrisches Hilfsbuch“ von ROTH und EISENLOHR für die Atomrefraktionen angegebenen Werten nach der Additivitätsregel berechnet. Die sechste Kolonne der Tabelle VI enthält die aus der Konstante  $B$  resultierenden Werte des elektrischen Momentes des Moleküls, und in der letzten Kolonne sind die von anderen Beobachtern gefundenen Werte des elektrischen Momentes angeführt.

Die Übereinstimmung der von uns gefundenen Werte des elektrischen Momentes mit denen anderer Beobachter ist eine gute bei STUART, FUCHS, HÖJENDAHL-POHRT, ebenso bei MEYER und BÜCHNER, schlecht dagegen mit den indischen Autoren. Welcher Ursache diese abweichenden Werte zuzuschreiben sind, ist schwer zu sagen; teilweise wird die Einführung des Gasgesetzes in die Debyesche Gleichung, wie sie von den indischen Autoren gehandhabt wird, mitspielen.

Der relative Messfehler für den Ultrarotanteil  $A - P_\infty \sim A - P_{\text{NaD}}$  ist gross, besonders für die höheren Verbindungen. Bei den athern und Chloriden darf aber doch den Messungen entnommen werden, dass der Ultrarotanteil mit wachsendem Alkyradikal merklich zunimmt. Bei den Aminen kann darüber nichts ausgesagt werden, da der Fehler den Anstieg in  $A - P$  überdeckt.

Unsere frühere Erorterung über den Verlauf des elektrischen Momentes in der äther- und Chloridreihe ist dahin zu ergänzen, als durch das Experiment nun einwandfrei feststeht, dass wohl eine merkliche Änderung des elektrischen Momentes beim Übergang von der Methyl- zur athyilverbindung besteht, eine kaum

Tabelle VI.

| Substanz  | A           | B      | $P_{\text{NaD}}$ | $P_{\infty}$       | $\mu$                     | Andere Beobachter <sup>1)</sup>                       |
|---|-------------|--------|------------------|--------------------|---------------------------|---|
| Wasser H <sub>2</sub> O . . . . .                                     | 3,76 ± 0,06 | 20 970 | 3,76             | 3,67 <sup>2)</sup> | 1,84 <sub>2</sub> ± 0,008 | 1,87 JONA   |
| Methyläther (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .               | 15,4 ± 0,5  | 10 230 | 12,97            | —                  | 1,28 <sub>7</sub> ± 0,010 | 1,29 STUART   |
| Äthyläther (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .  | 27,6 ± 0,5  | 7 490  | 21,67            | 21,22              | 1,10 ± 0,020              | 1,15 STUART; 1,14 FUCHS                               |
| Propyläther (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . . | 41,3 ± 1,8  | 6 350  | 31,71            | —                  | 1,02 ± 0,05               | 1,16 ± 0,05 MEYER u. BÜCHNER                          |
| Methylchlorid CH <sub>3</sub> Cl . . . . .                            | 14,1 ± 0,3  | 21 390 | 12,69            | —                  | 1,86 <sub>1</sub> ± 0,005 | 1,86 FUCHS; 1,69 SIRCAR; 2,00 MAHANTI; 1,89 HÖJENDAHL |
| Äthylchlorid C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl . . . . .               | 20,9 ± 1,8  | 25 180 | 17,65            | —                  | 2,02 <sub>0</sub> ± 0,025 | 2,05 FUCHS; 1,98 SIRCAR; 2,00 MAHANTI; 2,06 HÖJENDAHL |
| Propylchlorid C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl . . . . .              | 25,3 ± 0,4  | 25 710 | 20,81            | 20,33              | 2,04 <sub>0</sub> ± 0,007 | 2,03 MAHANTI; 2,11 HÖJENDAHL                          |
| Methylamin NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .                  | 13,4 ± 0,7  | 9 420  | 10,3             | —                  | 1,23 ± 0,02               | 0,99 GHOSH und CHATTERJEE; 1,31 HÖJENDAHL             |
| Dimethylamin NH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                       | 17,4 ± 0,2  | 5 730  | 15,1             | —                  | 0,96 ± 0,01               | 0,90 GHOSH und CHATTERJEE; 1,05 HÖJENDAHL             |
| Trimethylamin N (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .             | 21,5 ± 0,4  | 2 230  | 20,0             | —                  | 0,60 ± 0,02               | 0,82 GHOSH und CHATTERJEE                             |

<sup>1)</sup> M. JONA, Phys. Zeitschr. **20**, 14, 1919; H. A. STUART, Zeitschr. f. Phys. **51**, 490, 1928; O. FUCHS, Zeitschr. f. Phys. **63**, 824, 1930; S. C. SIRCAR, Ind. Journ. Phys. **3**, 197, 1928; P. C. MAHANTI, Phys. Zeitschr. **31**, 546, 1930; P. N. GHOSH und T. P. CHATTERJEE, Phys. Rev. **37**, 427, 1931; K. HÖJENDAHL, Diss. Kopenhagen, 1928, nach Versuchen von G. POHRT, Ann. d. Phys. **42**, 569, 1913, bei nur einer Temperatur (*A* aus der Optik übernommen); L. MEYER und A. BÜCHNER, Phys. Zeitschr. **33**, 1932, Elektrisches Moment ermittelt aus dem Temperaturgang der Molekularpolarisation gemessen in verdünnter Hexanlösung.

<sup>2)</sup> Nach Dispersionmessungen von C. und M. CUTHBERTSON, Phil. Trans. London, A **213**, 1, 1913.

merkliche, aber zwischen der ethyl- und Propylverbindung. STUART<sup>1)</sup> erklärt die Änderung des elektrischen Momentes beim Übergang von der Methyl- zur ethylverbindung durch eine auf die nachfolgenden CH-Gruppen ausgeübte, polarisierende Wirkung der ersten ein elektrisches Moment tragenden Cl – C- bzw. O – C-Bindung; dabei ist eine durch die räumliche Konfiguration vorgezeichnete Hinderung der freien Drehbarkeit zu berücksichtigen. Dass bei den thern auch eine leichte Öffnung des Sauerstoffvalenzwinkels mitspielen kann, hat SÄNGER<sup>2)</sup> zu zeigen versucht. Die kleine Differenz in den Werten des elektrischen Momentes der ethyl- und Propylverbindungen, wie sie unsere Messungen andeuten (nach MEYER und BÜCHNER soll bei Äther keine Differenz bestehen), kann in ähnlicher Weise erklärt werden, zeigt aber, dass die polarisierende Wirkung der ersten, polaren Gruppe kaum über die zweite CH-Gruppe hinausreicht. Für den Verlauf des elektrischen Momentes bei den Methylaminen können wir eine entsprechende Erklärung suchen. Jede Ersetzung eines H-Atoms durch eine Methylgruppe bedeutet eine Vergrösserung der Polarisierbarkeit des Radikals; dies verlangt aber (die Verbindung in grober Approximation als heteropolar aufgefasst) eine stärkere Kompensation im Gesamtmoment durch das im Radikal induzierte, vergrösserte Teilmoment, und zudem kann eine, wenn auch schwache Öffnung der Valenzwinkel am N-Atom mitreden.

In der oben erwähnten Arbeit hat der eine von uns für die Molekularpolarisation von 1,2-Dichloräthan als Funktion der reziproken Temperatur bei einer verhältnismässig kleinen Dichte von  $\rho = 0,01240 \text{ g/cm}^3$  einen gekrümmten Verlauf gefunden. Eine einzelne, bei noch kleinerer Dichte für die tiefste Versuchstemperatur ausgeführte Messung ergab, wohl durch Zufallsfehler, einen etwas grösseren Wert für die Molekularpolarisation; dieser Umstand, zusammen mit dem experimentellen Befund von GHOSH, MAHANTI und SEN GUPTA<sup>3)</sup>, die für eine noch wesentlich kleinere Dichte einen linearen Verlauf von  $P$  als Funktion von  $1/T$  finden, liess die Möglichkeit nahetreten, die beobachtete Krümmung der Kurve  $P$  ( $1/T$ ), als eine Assoziations- oder auch Adsorptionserscheinung aufzufassen. Das neue, in Tabelle IV wiedergegebene Messresultat und die inzwischen veröffentlichten Messungen ZAHNS<sup>4)</sup>, die innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein-

1) H. A. STUART, *Ergebn. der exakt. Naturw.* X, p. 187 u. f., 1931.

2) loc. cit.

3) P. N. GHOSH, P. C. MAHANTI und D. N. SEN GUPTA, *Zeitschr. f. Phys.* **54**, 711, 1929.

4) loc. cit.

stimmen, zeigen aber, dass der Temperaturgang der Molekularpolarisation von 1,2-Dichloräthan dem Debyeschen Gesetz nicht gehorcht und nur erklärt werden kann durch die Annahme eines temperaturveränderlichen elektrischen Momentes des Moleküls. Übernehmen wir den Wert des temperaturunabhängigen Gliedes der Molekularpolarisation  $A \sim P_{\text{NaD}}$  aus der Optik, so berechnet sich aus den gefundenen Werten von  $P$  das elektrische Moment bei  $T = 334,0$ , zu  $\mu = 1,23 \cdot 10^{-18}$ ; bei  $T = 453,0$ , zu  $\mu = 1,48 \cdot 10^{-18}$ .

Die Temperaturveränderlichkeit des elektrischen Momentes haben wir aber nun so zu verstehen, dass schon bei mittleren Temperaturen (Zimmertemperatur) der Unterschied der potentiellen Energie in der Stellung der beiden endständigen, polaren CCl-Gruppen gegeneinander, genommen für die cis- und die trans-Stellung, vergleichbar ist mit der Energie der Wärmebewegung  $kT$ , mit anderen Worten, dass bei diesen Temperaturen die trans-Stellung bevorzugt ist und die relative Bewegung der beiden CCl-Gruppen zueinander vermutlich nur noch in einer Schwingung um die gemeinsame C—C-Achse besteht. Bei hohen Temperaturen dagegen würde die freie Drehbarkeit eine ungehinderte sein. Da bei vollständig ungehinderter Drehbarkeit und undeformierten Valenzwinkeln das zu beobachtende elektrische Moment des Gesamtmoleküls nach der Formel von Williams  $2,4 \cdot 10^{-18}$  beträgt, der starren trans-Stellung aber das Moment 0 entspricht, wird damit das mit der Temperatur abnehmende elektrische Moment des Gesamtmoleküls erklärlich. Solange über den Verlauf des Energiepotentials in Abhängigkeit vom Winkel, den die beiden endständigen CCl-Gruppen miteinander bilden, nicht näheres ausgesagt werden kann, ist aber ein genaues Verfolgen des Temperaturganges des elektrischen Momentes unmöglich<sup>1)</sup>. Versuche<sup>2)</sup> wurden zwar unternommen durch mehr oder weniger willkürliche Annahmen über die Lokalisierung der Teilmomente im Molekülgehäuse zu einer quantitativen Erklärung der Temperaturveränderlichkeit des elektrischen Momentes des Gesamtmoleküls zu gelangen; doch stellen sie nur eine sehr grobe Näherung dar. In der zitierten Arbeit von SMYTH, DORNT und BRIGHT WILSON ist der ganze Fragenkomplex eingehend erörtert, einschliesslich quantentheoretischer Erwägungen über die Gestalt des Energie-

<sup>1)</sup> Da bei gelösten Molekülen das Energiepotential vom Lösungsmittel abhängig sein wird, ist dadurch auch verständlich, dass die aus verdünnten Lösungen ermittelten Werte von  $P$  von denen der Gase stark abweichen und bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel möglicherweise auch unter sich unterscheiden.

<sup>2)</sup> L. MEYER, Zeitschr. f. phys. Chem. (B), **8**, 27, 1930.

potentials. Eine Möglichkeit scheint besonders für sich zu sprechen, nämlich das Vorhandensein dreier Energieminima, ein Hauptminimum, das der exakten Transstellung beider endständigen Gruppen entspricht und zwei Nebenminima in symmetrischer Lage dazu mit so niederem trennendem Energiewert, dass eine chemische Trennung beider Molekulkonfigurationen unmöglich ist. Erst Versuche über die spezifische Wärme, wie sie schon von EBERT<sup>1)</sup> angedeutet wurden, und den Ramaneffekt können näheren Aufschluss bringen.

Für das Interesse, das Herr Prof. Dr. SCHERRER allen unseren Untersuchungen entgegenbrachte, möchten wir unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Pasadena, Calif. Inst. of Technology, und Zürich,

---

<sup>1)</sup> L. EBERT, Leipziger Vorträge, 1929.