BERICHTE

Moderne Theorien des Dielektrikums

Paul Walden zum 85. Geburtstage gewidmet

Die für die dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes charakteristische Größe, die Dielektrizitätskonstante ε (D.K.), läßt sich seit den Arbeiten von H. A. Lorentz und L. Lorenz auf eine Moleküleigenschaft, die Polarisierbarkeit, zurückführen; bei elektrisch unsymmetrischen Molekülen geht außerdem noch das Dipolmoment ein. Die Erkenntnis der Zusammenhänge zwischen der makroskopischen D.K. und den molekularen Größen erfordert die Berücksichtigung nicht nur des elektrischen Feldes, das man durch Anlegen einer Spannung bei der Messung der D.K. erzeugt, des *äußeren Feldes*, sondern daneben noch die Berücksichtigung eines *inneren Feldes*, das durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen im polarisierten Dielektrikum zustande kommt. Mit Hilfe eines Gedankenexperimentes kann man die innere Feldstärke, die ihrer Größe nach zwischen der dielektrischen Verschiebung und der äußeren Feldstärke liegen muß, berechnen; man denkt sich ein Molekül in einen Hohlraum innerhalb des Dielektrikums eingeführt[1]. Um die Rechnung durchführen zu können, muß man dann weiter Annahmen über die Lagerung der Moleküle um diesen Hohlraum herum machen. H. A. Lorentz hat unter der Voraussetzung, daß die Moleküle regellos gelagert sind — was für Gase sicher zutrifft —, oder daß das im Hohlraum befindliche Molekül im Eckpunkt eines kubischen Molekülgitters sich befindet, die innere Feldstärke berechnet; es ergibt sich die Beziehung

$$\mathfrak{E}_i = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P},$$

worin $\mathfrak{E}_i$ die innere, $\mathfrak{E}$ die äußere Feldstärke, $\mathfrak{P}$ die Polarisation bedeuten.

Auf dieser Grundlage, mit dem Faktor $4\pi/3$ des Lorentz-Feldes, hat nun Debye die Beziehungen zwischen D.K. bzw. dem Brechungsindex $n = \sqrt{\varepsilon}$, der Orientierungspolarisation P und dem Dipolmoment μ hergeleitet, deren man sich bedient, wenn man die an reinen Stoffen oder Lösungen gemessenen Dielektrizitätskonstanten molekulartheoretisch auswerten will. Die grundlegenden Gleichungen von Debye lauten[2]:

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

(N Loschmidtsche Zahl, k Boltzmannsche Konstante, α Polarisierbarkeit des Moleküls, M Molekulargewicht, d Dichte).

[1] Siehe darüber Debye, Polare Molekeln, Verlag Hirzel, Leipzig 1929, oder auch W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 44 f., 5. Auflage, Leipzig 1948.

Daß die Orientierungspolarisation P noch zu unterteilen ist in eine Elektronenpolarisation P_E und eine Atompolarisation P_A ($P = P_E + P_A$), spielt bei dem hier zu behandelnden Problem keine Rolle.

Hier kommt es vielmehr auf das innere Feld an. Debye[2] war sich über die einengende Voraussetzung, unter der es berechnet ist, vollkommen klar und hat wiederholt davor gewarnt, obige Formel unbedenklich auf kondensierte Phasen, insbesondere polare Flüssigkeiten und Lösungen polarer Stoffe, anzuwenden. Dennoch ist dieses geschehen, weil es an theoretischen Berechnungen des inneren Feldes, die von allgemeineren Voraussetzungen als Lorentz ausgingen, fehlte. Seitdem aber Kirkwood neuerdings[3] auf Abweichungen vom Lorentz-Feld hingewiesen hat, ist hier eine breitere Basis geschaffen worden, indem erst Onsager, dann Kirkwood Theorien für die Berechnung des inneren Feldes entwickelt haben. Da diese in Deutschland bisher so gut wie unbekannt geblieben sind, soll hierüber berichtet werden. Sie haben insbesondere Bedeutung für die Berechnung von Dipolmomenten aus D.K.-Messungen an Lösungen. Sie sollen deshalb, ausgehend von diesem Problem[4], betrachtet werden.

Für theoretische Betrachtungen, die über den Vergleich von konstitutionsabhängigen Dipolmomenten hinausgehen, welche aus unter analogen Bedingungen gemessenen Orientierungspolarisationen berechnet worden sind, ist heute, nachdem der erste Überblick schon längst gewonnen worden ist, in vielen Fällen ein Abgehen von dem nach Lorentz berechneten inneren Felde bei reinen Dipolsubstanzen wie bei deren Lösungen nicht zu umgehen. Für konzentriertere Lösungen wie für den reinen Stoff führt nämlich die Debyesche Formel zu mit der Erfahrung in Widerspruch stehenden Folgerungen. Es wird danach für alle Stoffe mit einigermaßen hoher D.K. die Polarisierbarkeit des reinen Stoffes einfach fast gleich dessen Molvolumen; z. B. gilt für $\varepsilon = 15$ (Cyclohexanol bei 20°) der Faktor 0,8, für $\varepsilon = 25$ (Äthylalkohol bei 20°) 0,9. Der temperaturabhängige Ausdruck $\frac{4\pi}{3}\alpha + \frac{\mu^2}{kT}$ kann außerdem niemals größer

[2] P. Debye, Polare Molekeln[1]; P. Debye u. H. Sack, Handbuch der Radiologie **6**, 2. Aufl., 2. Hälfte, Leipzig 1934.

[3] J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **4**, 592 [1936].

[4] Mit ihm hat sich P. Walden in den letzten Jahren seiner experimentellen Tätigkeit beschäftigt. P. Walden u. O. Werner, Z. physik. Chem., Abt. B, **2**, 10 [1929]. Die von ihm in dieser Arbeit gezogenen Schlußfolgerungen werden freilich von den neuen Theorien nicht wesentlich berührt.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

als das Molvolumen werden, welche Forderung bei einer bestimmten Temperatur, bei der der Ausdruck gleich dem Molvolumen wird, gleichbedeutend mit dem Nullwerden des Dipolmomentes μ wäre — eine Art Curie-Temperatur für die D.K. im Vergleich mit der Curie-Temperatur bei ferromagnetischen Stoffen. Etwas Derartiges ist aber nie beobachtet worden.

Man könnte nun versucht sein, die Debyesche Formel dennoch im Prinzip beizubehalten und sie durch Zusatzglieder, die sich aus Zusatzannahmen ergeben, zu ergänzen[1]. Das Ergebnis solcher Bemühungen ist aber wenig befriedigend gewesen. Das war schon auf Grund der Tatsache zu vermuten, daß bei der Extrapolation des Dipolmomentes aus verdünnten Lösungen häufig der für den Gaszustand geltende Wert des Dipolmomentes *nicht* herauskommt, die Debyesche Formel daher nicht allgemein als Grenzformel für sehr verdünnte Lösungen gebraucht werden darf, obwohl manchmal dort die Rechnungen mit ihr ganz gut stimmen. Man muß daher mit einer grundsätzlich andersartigen Berechnung des inneren Feldes beginnen. Diese speziell auf den Dipol und dessen individuelle Wechselwirkung mit der Umgebung zu gründen und dennoch möglichst universell zu gestalten, ist keineswegs einfach und nur unter bestimmten Annahmen möglich; die Rechenergebnisse in eine handliche Form zu bringen, setzt außerdem gewisse Vereinfachungen voraus. Deswegen kann es noch nicht als sicher gelten, ob hier die Theorie das letzte Wort gesprochen hat. Doch stellen die Überlegungen und Rechnungen von Onsager[5], die etwas später Kirkwood[6] vertieft und mit Hilfe der statistischen Mechanik erweitert hat, einen so wichtigen Fortschritt dar, daß man heute auf die von ihnen erhaltenen Formeln eher zurückgreifen wird als auf die Debyesche Formel, sobald es sich um tiefergehende molekulartheoretische Betrachtungen über den flüssigen Zustand bei Dipolsubstanzen und ihren Lösungen handelt. Da die Rechnungen, die zu den neuen Formeln führen, recht umständlich sind, kann hier nur der neuartige *physikalische* Ansatz zur Berechnung des inneren Feldes, der bei Onsager und Kirkwood etwas verschieden ist, erörtert und das Rechenergebnis gebracht werden.

Onsager[5] führt wie Lorentz das Molekül als Probeladung in einen Hohlraum ein und behandelt die Nachbarschaft des Moleküls als Kontinuum. Dieses Kontinuum wird nun durch den hineingebrachten Dipol des Moleküls polarisiert, welcher Umstand bei Lorentz unberücksichtigt bleibt. Dadurch erhält Onsager in der Nachbarschaft des Moleküls eine örtliche Polarisation, die proportional dessen Feld, das Onsager „Reaktionsfeld" nennt, ist. Die in die Rechnung eingehende D.K. des Kontinuums ist infolge dieser Störung eine etwas andere, und zwar höhere, als die des Lösungsmittels bzw. bei einem reinen Stoff dessen eigene; Lorentz dagegen rechnet so, als ob der das Molekül umgebende Raum mit als Kontinuum betrachteter Materie von deren makroskopischer D.K. gefüllt sei.

Kirkwood[6] geht bei der Berechnung des inneren Feldes über Onsager insofern hinaus und entfernt sich damit noch weiter als dieser von Lorentz, als er für die Umgebung des als Probeladung eingeführten Dipols die Kontinuumvorstellung fallen läßt. Dadurch gewinnt er die Möglichkeit, nicht nur die Polarisation der Nachbarmoleküle durch den eingebrachten Dipol, sondern auch deren von der Temperatur abhängigen Orientierungsgrad um den Dipol herum in Rechnung zu stellen; er muß dabei die Rechenmethoden der statistischen Mechanik anwenden. Physikalisch kommt also bei dieser Rechnung für die makroskopisch beobachtete D.K. nicht allein das Moment μ des Einzelmoleküls in Betracht, sondern auch das Gesamtmoment μ^*, welches dieses Molekül in Wechselwirkung mit seinen Nachbarn ohne Berücksichtigung des äußeren Feldes besitzt und sich vom Moment des Einzelmoleküls um einen mit g bezeichneten Faktor unterscheidet: $\mu^* = g\mu$. Somit erscheint im Rechenergebnis an Stelle der Größe μ^2 das Produkt $\mu\mu^*$ oder $\mu^2 g$. Das Moment μ^* kann dabei auf das Potential des Drehmoments zurückgeführt werden, das die relative Rotation benachbarter Moleküle hemmt.

Auf das Endergebnis hin gesehen, führt die Kirkwoodsche Theorie zu folgenden formelmäßigen Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment:

$$P_0 = \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} \frac{M}{d} \qquad \text{und}$$

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = P_E + P_A + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu\mu^*}{3kT}.$$

Diese Formeln[7] scheinen z. Zt. die brauchbarsten zu sein, wenn man die dielektrischen Verhältnisse in flüssigen Dipolsubstanzen oder in Lösungen von Dipolmolekülen erörtern will[8].

Walter Hückel.

[5] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

[6] J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **7**, 911 [1939].

[7] W. H. Rodebush u. C. R. Eddy, J. chem. Physics **8**, 424 [1940], welche ihren Betrachtungen an den Lösungen aliphatischer und aromatischer Halogenide die Onsagersche Theorie zugrunde legen, benutzen für reine polare Flüssigkeiten die Formel

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = N \frac{\mu\mu^*}{3kT} + \frac{3\varepsilon(n^2 - 1)}{2\varepsilon + n^2},$$

in der aber μ^* nicht die gleiche theoretische Bedeutung hat wie bei Kirkwood.

[8] Prüfung der Onsager-Kirkwoodschen Theorie an der Temperaturabhängigkeit von ε bei aliphatischen Ketonen: R. H. Cole, J. chem. Physics **9**, 251 [1941]. Anwendung auf Wasser und Alkohole: J. G. Kirkwood u. G. Oster, J. chem. Physics **11**, 175 [1943]; S. 176 wird hier die Arbeit von Cole fälschlich als Untersuchung aliphatischer Alkohole zitiert. G. Oster, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2036 [1946]. Dipol-Ionen in Lösungsmittelgemischen, G. Oster, J. Amer. chem. Soc. **66**, 948 [1944].