

Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ und die elektrischen Momente von NO_2 und N_2O_4 .

Von Rudolf Willi Schulz in Königsberg Pr.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1938.)

Es werden Präzisionsmessungen über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ausgeführt. Die Untersuchungen erfolgten nach der Schwebungsmethode. Aus der ermittelten Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten wird das elektrische Moment des NO_2 -Moleküls zu $0,29 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. und das des N_2O_4 -Moleküls zu $0,37 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. berechnet. In der Diskussion wird an Hand besonderer Untersuchungen gezeigt, daß die von J. W. Williams, C. H. Schwingel und C. H. Winning gezogenen Schlußfolgerungen, die ein temperaturabhängiges Dipolmoment ergeben, nicht zutreffen.

1. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der elektrischen Momente des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, um daraus Schlüsse auf die Form des NO_2 - und N_2O_4 -Moleküls ziehen zu können. Zu Beginn dieser Untersuchungen lagen eine Arbeit von Ghosh und Mahanti¹⁾, ferner orientierende Messungen von Zahn²⁾ sowie eine Veröffentlichung von Williams, Schwingel und Winning³⁾ über den gleichen Gegenstand vor.

Während Ghosh und Mahanti keine eigenen Messungen ausführten, sondern auf Grund älterer Daten von Bädcker⁴⁾ aus dem Jahre 1901 für das NO_2 -Molekül ein elektrisches Moment von $0,62 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh. berechneten, fand Zahn für NO_2 ein konstantes elektrisches Moment von $0,39 \cdot 10^{-18}$ und für N_2O_4 ein solches von $0,55 \cdot 10^{-18}$. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen, die für N_2O_4 ein größeres elektrisches Moment als für NO_2 ergeben, finden Williams und Mitarbeiter für N_2O_4 kein oder nur ein von Null wenig verschiedenes elektrisches Moment und für NO_2 ein solches, das in dem beobachteten Meßbereich von 25°C bis 125°C von $0,58 \cdot 10^{-18}$ auf $0,30 \cdot 10^{-18}$ abnimmt, also temperaturabhängig ist.

¹⁾ P. N. Ghosh u. P. C. Mahanti, Phys. ZS. **30**, 531, 1929. — ²⁾ C. T. Zahn, Phys. ZS. **34**, 461, 1933. — ³⁾ I. W. Williams, C. H. Schwingel u. C. H. Winning, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1, 197, 1936. — ⁴⁾ K. Bädcker, ZS. f. phys. Chem. **36**, 315, 1901.

Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten der Messung sind gewisse Abweichungen in der Größe der elektrischen Momente möglich, jedoch lassen sich die teilweise entgegengesetzten Ergebnisse der beiden zuletzt genannten Arbeiten hierdurch nicht erklären. Aus diesem Grunde war eine erneute genaue Messung erforderlich, um zuverlässige Werte für das elektrische Moment zu erhalten. Die Schwierigkeiten bei der Messung bestanden einerseits in der Notwendigkeit, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten auf einige Milliontel genau zu messen, andererseits in dem Umstand, daß die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des NO_2 allein nicht direkt gemessen werden kann, da dieses mit N_2O_4 immer in einem gewissen Gleichgewicht steht und daher also stets nur die Summe der Anteile beider Komponenten des Gasgemisches zu beobachten ist. Wohl sind bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von einigen hundert Millimetern Quecksilbersäule fast alle N_2O_4 -Moleküle zu NO_2 dissoziiert, doch sind dann die Messungen wegen der bei dieser Temperatur bereits beginnenden Zersetzung des NO_2 in Sauerstoff und Stickoxyd nur bedingt zu verwerten.

Nach der Dipoltheorie von Debye gilt für die Molekularpolarisation von Gasen in Strenge die Beziehung

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

Hierbei bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante des untersuchten Gases, M das Molekulargewicht, ϱ die Dichte, N die Loschmidtsche Zahl, γ die molekulare Polarisierbarkeit, hervorgerufen durch die Elektronen- und Atompolarisation, μ das von vornherein vorhandene elektrische Moment des Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur.

Da die zu untersuchende Substanz kein einheitliches Gebilde ist, sondern sich aus den Komponenten NO_2 und N_2O_4 zusammensetzt, muß der obige Ausdruck die Form erhalten

$$\begin{aligned} P &= \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 c_1 + M_2 c_2}{\bar{\varrho}} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{\bar{M}}{\bar{\varrho}} \\ &= \frac{4\pi N}{3} \left(c_1 \gamma_1 + c_1 \frac{\mu_1^2}{3kT} + c_2 \gamma_2 + c_2 \frac{\mu_2^2}{3kT} \right), \quad (2) \end{aligned}$$

wobei M_1 und M_2 das Molekulargewicht von NO_2 und N_2O_4 bedeuten. Weiter bezeichnet c_1 die Konzentration des NO_2 und c_2 diejenige des N_2O_4

in Molenbrüchen. Die Größen ε , \bar{M} und \bar{Q} sind Mittelwerte für das Gasgemisch $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Da für Gase $\varepsilon + 2$ genähert 3 ist, läßt sich der Ausdruck (2) auch schreiben

für den Druck p_1

$$\varepsilon_1 - 1 = \frac{4\pi N \bar{Q}_1}{\bar{M}_1} \left(c_{11} \gamma_1 + c_{11} \frac{\mu_1^2}{3 k T} + c_{21} \gamma_2 + c_{21} \frac{\mu_2^2}{3 k T} \right), \quad (3a)$$

für den Druck p_2

$$\varepsilon_2 - 1 = \frac{4\pi N \bar{Q}_2}{\bar{M}_2} \left(c_{12} \gamma_1 + c_{12} \frac{\mu_1^2}{3 k T} + c_{22} \gamma_2 + c_{22} \frac{\mu_2^2}{3 k T} \right), \quad (3b)$$

wobei der erste Index bei der Konzentration c sich auf das NO_2 - bzw. N_2O_4 -Molekül, der zweite auf die Messung beim Druck p_1 bzw. p_2 des Gasgemisches bezieht. Durch Subtraktion der Gleichung (3b) von (3a) ergibt sich

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 4\pi N \left[\left(\frac{c_{11} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1} - \frac{c_{12} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2} \right) \gamma_1 + \left(\frac{c_{11} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1 3 k T} - \frac{c_{12} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2 3 k T} \right) \mu_1^2 \right. \\ \left. + \left(\frac{c_{21} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1} - \frac{c_{22} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2} \right) \gamma_2 + \left(\frac{c_{21} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1 3 k T} - \frac{c_{22} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2 3 k T} \right) \mu_2^2 \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

Nach der Lorentz-Lorenzschen Beziehung $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{Q} = \frac{4\pi N}{3} \cdot \gamma$ lassen sich die γ -Werte aus den Molekularrefraktionen berechnen. Die Gleichung (4) kann daher einfacher geschrieben werden

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 4\pi N (a + b\mu_1^2 + c + d\mu_2^2), \quad (5)$$

wobei a , b , c und d bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck bekannte Größen sind. Es ist

$$\begin{aligned} a = \left(\frac{c_{11} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1} - \frac{c_{12} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2} \right) \gamma_1, \quad b = \left(\frac{c_{11} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1 \cdot 3 k T} - \frac{c_{12} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2 \cdot 3 k T} \right), \\ c = \left(\frac{c_{21} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1} - \frac{c_{22} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2} \right) \gamma_2, \quad d = \left(\frac{c_{21} \cdot \bar{Q}_1}{\bar{M}_1 \cdot 3 k T} - \frac{c_{22} \cdot \bar{Q}_2}{\bar{M}_2 \cdot 3 k T} \right). \end{aligned}$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt die Differenz der ε -Werte dar, die sich bei gleicher Temperatur, aber verschiedenen Gasdrucken ergeben

und kann direkt gemessen werden. Mißt man die Differenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ noch bei anderen Drucken oder bei einer anderen Temperatur, so hat man zwei voneinander unabhängige Gleichungen mit zwei Unbekannten und kann somit μ_1 und μ_2 daraus berechnen. Die Messung von $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ bei verschiedenen Temperaturen liefert genauere Werte für die elektrischen Momente als die Messung bei verschiedenen Druckstufen, da sich der Dissoziationsgrad mit der Temperatur erheblich, mit dem Druck jedoch nur sehr wenig ändert. Aus diesem Grunde wurden die meisten Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und nur in einem besonderen Falle, der später noch behandelt werden soll, erfolgte die Messung bei gleichen Temperaturen aber geänderten Druckstufen.

2. Meßmethode.

Da die Dielektrizitätskonstante bei Gasen außerordentlich klein ist, $\varepsilon - 1$ beträgt hier nur etwa $1/1000$, und dieser Wert möglichst noch auf

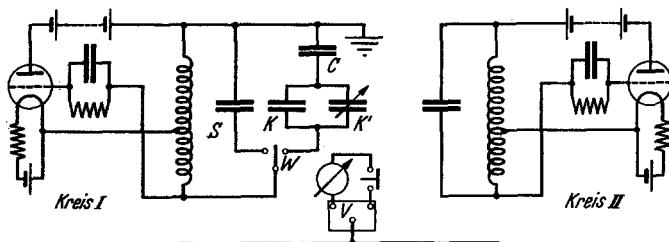


Fig. 1. Schaltung der Schwingungskreise.

einige Promille genau gemessen werden soll, kam nur eine Schwebungsmethode mit ungedämpften elektrischen Wellen in Frage. Es wurde die gleiche Meßmethode benutzt, wie sie von Stuart¹⁾ beschrieben worden ist. Daher sei wegen der Einzelheiten auf diese Veröffentlichung verwiesen. Die benutzte Schaltung der Schwingungskreise ist der besseren Übersicht wegen hier noch einmal angegeben (Fig. 1).

Der für die Untersuchung des Gasgemisches dienende Gaskondensator C ist mit dem Drehkondensator K' , zu dem der feste Kondensator K parallel liegt, in Reihe geschaltet. Der Kondensator S ist thermisch besonders geschützt. Mit ihm wird die Konstanz der Kapazität des Kondensatorsystems CKK' überprüft.

¹⁾ H. A. Stuart, ZS. f. Phys. 47, 457, 1928.

Bezeichnet ΔC die beim Ausströmen des Gases hervorgerufene Kapazitätsänderung des Gaskondensators, welche durch den Kapazitätsbetrag $\Delta K'$ am Drehkondensator K' wieder kompensiert wird, so gilt

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{C_E} + \frac{1}{K + K'} &= \frac{1}{C_E - \Delta C} + \frac{1}{K + K' + \Delta K'} \\ \Delta C &= \frac{C_E^2}{(K + K')^2 + (K + K' + C_E) \cdot \Delta K'} \cdot \Delta K'. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Wie aus diesem Ausdruck ersichtlich ist, kann durch einen Kondensator K von großer Kapazität erreicht werden, daß einem kleinen ΔC im Gaskondensator ein großes $\Delta K'$ am Drehkondensator entspricht, d. h. es lassen sich kleine Kapazitätsänderungen des Gaskondensators noch sehr genau messen.

Die Größe C_E in Gleichung (6) setzt sich aus der wirksamen Kapazität C_0 des Gaskondensators und der gegen diese als klein zu bezeichnenden Kapazität c_x , herrührend von Zuleitungen und festen Isolatoren, zusammen; es gilt somit $C_E = C_0 + c_x$. In der Zuleitungskapazität c_x ist auch der durch die beiden Quarzisolatoren hervorgerufene und für die Messung unwirksame Kapazitätsbetrag der beiden Quarzisolatoren enthalten. Die Bestimmung von c_x erfolgte in der Apparatur selbst nach einer von Fuchs¹⁾ angegebenen Methode. Dabei ergab sich für die Kapazität c_x unter Berücksichtigung der Kapazität für die Quarzisolatoren ein Wert von 17,5 cm.

3. Versuchsanordnung.

Der Aufbau der Schwingungskreise und die Meßmethode waren im wesentlichen so, wie sie von Stuart (l. c.) bei der Untersuchung von CO_2 benutzt wurden. Als Gaskondensator war der bis dahin verwandte Messingkondensator nicht brauchbar, weil das Gasgemisch $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ alle unedlen Metalle angreift. Da sich vergoldete und platierte Kondensatoren bei früheren Versuchen nicht bewährt hatten, wurde ein neuer Gaskondensator aus einer Gold-Platin-Legierung mit etwa 90% Gold und 10% Platin angefertigt. Der 10%ige Zusatz von Platin gab dem Kondensator genügend Festigkeit, um selbst bei einer Wandstärke von 0,5 mm den Zusammenbau des Kondensators mit einem definierten Plattenabstand zu ermöglichen. Die beiden Kondensatorzylinder waren oben und unten

¹⁾ O. Fuchs, ZS. f. Phys. **63**, 824, 1930.

durch je ein Quarzglasscheibchen isoliert, siehe Fig. 2, und hatten 0,5 mm Abstand voneinander. Die Endflächen der Zylinder wiesen je vier Öffnungen auf, damit das Gas ungehindert ein- und ausströmen konnte. Der Kondensator war in ein Glasgefäß eingeschmolzen. Er wurde im Glaskörper durch drei um 120° gegeneinander versetzte Goldfedern gehalten. Die Verbindung mit der Apparatur erfolgte durch eingeschmolzene Platindrähte.

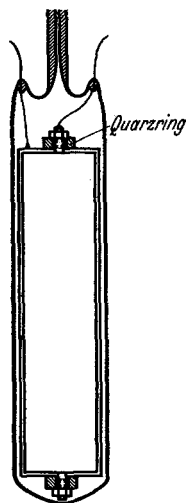


Fig. 2.
Gaskondensator.

Zur Heizung des Gaskondensators diente ein elektrischer Ofen. Dieser bestand aus einem dickwandigen Kupferrohr, das die mehrfach unterteilte Heizwicklung trug und zur guten Wärmeisolation in ein Dewarsches Spezialgefäß gesetzt war. Das Dewarsche Gefäß selbst befand sich in einem mit Kieselgur ausgefüllten Holzgehäuse. Zur Bestimmung der Temperatur diente ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Platin-Widerstandsthermometer mit vier Zuleitungen. Weiter waren drei Thermoelemente aus Silber-Konstantan angefertigt worden, welche die Temperatur am unteren Ende, in der Mitte und am oberen Ende des Gaskondensators zu messen gestatteten. Für die Thermoelemente wurde eine Kompensationsschaltung benutzt. Zur genauen Ablesung diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun.

Die Beobachtung der Schwebungsfrequenz geschah mit einem Vibrationsgalvanometer, dessen Eigenfrequenz bei 622 Schwingungen in der Sekunde lag und das eine sehr steile Resonanzkurve hatte. Mittels einer Beleuchtungsvorrichtung wurde ein schmaler Spalt über den Spiegel des Vibrationsgalvanometers auf einer Mattscheibe scharf abgebildet. Im Resonanzfall zog der Spiegel das Spaltbild zu einem breiten Lichtband auseinander. In Reihe mit dem Vibrationsgalvanometer war ein Telefon geschaltet, so daß an der Tonhöhe erkennbar war, in welcher Weise die Kapazität des Schwingungskreises geändert werden mußte, um die Schwebungsfrequenz in Resonanz mit dem Vibrationsgalvanometer zu bringen.

Für die Druckmessung des Gasgemisches wurde ein Quarzmanometer der Firma Heraeus-Hanau verwandt. Die Verwendung von Quecksilber war nicht möglich, da das NO_2 , auch wenn es nur in Spuren vorhanden ist, mit dem Quecksilber in Reaktion tritt. Aus diesem Grunde hatte Zahn

bei seinen Messungen ein Manometer mit konzentrierter Schwefelsäure benutzt, wogegen die Untersuchungen von Williams und Mitarbeitern ohne Manometer vorgenommen und der Gasdruck als Sättigungsdruck nach einer empirischen Dampfdruckformel berechnet wurde. Bei der Verwendung des Quarzmanometers vermeidet man einerseits eine unmittelbare Berührung des zu untersuchenden Gases mit der Manometerflüssigkeit und hat andererseits den Vorteil einer direkten Druckablesung. Ursprünglich diente das Quarzmanometer als Nullinstrument. Da aber die Messung des Druckes auf diese Weise umständlich und zeitraubend war, wurde es später als direkt zeigendes Instrument benutzt, nachdem durch entsprechende Versuche festgestellt worden war, daß sich die Empfindlichkeit von 0 bis zu etwa 600 mm Hg herauf nicht merklich änderte und auch die Druckangaben jederzeit reproduzierbar waren. Der Ausschlag des Spiegels war dem Druck im ganzen vorgenannten Bereich fast proportional. Die Eichung geschah mit einem Quecksilbermanometer. Die Ablesung erfolgte mittels Fernrohr. Ein Skalenteil bedeutete 0,8 mm Hg. Da 0,1 Skalenteil noch geschätzt werden konnte, ist die Genauigkeit der Druckablesung etwa 0,1 mm Hg.

Um eine Beeinflussung des Meßergebnisses durch Unreinheit des verwendeten Gases auszuschließen, wurde das $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ -Gemisch nach den Angaben von Moser¹⁾ aus Bleinitrat von Merck, das vorher bei 110° C längere Zeit getrocknet wurde, in der Apparatur selbst hergestellt. Die Retorte, in der das Gas erzeugt wurde, war mit den Phosphor-pentoxyd-trockenrohren und der übrigen Apparatur unter Vermeidung jeglicher Kork-, Gummi- oder Schliffverbindungen direkt verblasen. Unter Benutzung aller Vorsichtsmaßnahmen konnte dann eine bei tieferen Temperaturen rein weiße Substanz erhalten werden. Diese wurde noch in der von Bodenstein²⁾ angegebenen Weise behandelt. Außer der rein weißen Farbe, die gerade bei N_2O_4 ein gutes Kennzeichen für die Reinheit der Substanz ist, zeigte die Übereinstimmung des Dampfdruckes mit den aus dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommenen Daten, daß das erzeugte Gas für die Untersuchung geeignet war.

Einige Schwierigkeiten bereitete die Frage der Dichtung der Absperrhähne. Da alle fetthaltigen Dichtungsmittel von dem $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ -Gemisch angegriffen wurden, und die Versuche, die Dichtung mit Phosphor-

¹⁾ L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart, Verlag Enke, 1920. — ²⁾ M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. **100**, 68, 1922.

pentoxyd oder mit einem Gemisch aus Paraffin und Paraffinöl vorzunehmen, keine befriedigenden Ergebnisse lieferten, wurde ein Absperrventil nach Bodenstein benutzt¹⁾ (Fig. 3). Mit diesem Ventil, das ganz aus Glas besteht und zu seinem Betrieb kein Dichtungsmittel erfordert, war ein einwandfreies Arbeiten möglich.

Die Messungen bei den höheren Temperaturen zeigten, daß durch das Einströmen der auf Zimmertemperatur befindlichen Gase in den geheizten Gaskondensator eine merkbare Abkühlung desselben eintrat. Aus diesem

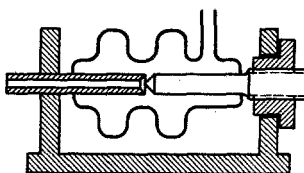


Fig. 3. Bodenstein-Ventil.

Grunde mußte die zum Ofen führende Rohrleitung eine besondere Heizwicklung erhalten, obwohl die Zuführungsleitung zum Gaskondensator zum Zwecke der Vorheizung der Gase bereits etwa 20 cm tief in den Ofen hineingeführt worden war und das Einströmen durch eine in die Rohrleitung eingeschmolzene Kapillare sehr langsam erfolgte. Die Zeitdauer, um den Druck z. B. von 200 mm Hg auf 560 mm Hg ansteigen zu lassen, betrug etwa 15 Minuten. Trotz des langsamen Ein- und Ausströmens trat beim Ausströmen, also bei der Expansion des Gases, eine geringe Abkühlung ein. Die entsprechende Kompressionswärme beim Einströmen machte sich ebenfalls bemerkbar²⁾, konnte aber durch geeignete Einstellung der Vorheizung ausgeglichen werden.

Obwohl sich diese Unterschiede bei einiger Sorgfalt sehr klein machen lassen, bleiben sie doch noch merklich und müssen bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstanten ihre Berücksichtigung finden. Aus diesem Grunde ist abwechselnd beim Ein- und Ausströmen gemessen und aus mehreren Einzelmessungen dann das Mittel genommen worden.

Vor Beginn jeder Meßreihe wurde die Temperatur des Ofens durch Abtasten mit einem Thermoelement geprüft und so eingestellt, daß die Ab-

¹⁾ M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. Abt. B, Bd. 7, Heft 5. — ²⁾ Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei den Messungen von H. A. Stuart an CO₂ beobachtet. ZS. f. Phys. 47, 457, 1928.

weichungen kleiner als $0,1^{\circ}\text{C}$ blieben. Wenn sich die Ofentemperatur in einigen Stunden nicht änderte, war die Apparatur meßbereit. Zu Beginn und nach Schluß jeder Messung wurde die Kapazität C_E des Gaskondensators einschließlich der Zuleitung festgestellt. Während der Messung selbst konnte an einem Lichtzeiger die Temperatur des Ofens dauernd überwacht werden.

Um eine möglichst gleichbleibende Frequenz der Schwingungskreise zu gewährleisten, war die gesamte Apparatur in dem isothermen Raum des Instituts, der zugleich auch sehr erschütterungsfrei ist, aufgebaut worden. Das einwandfreie Arbeiten der Meßanordnung konnte durch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von CO_2 geprüft werden.

4. Meßergebnisse und Berechnung der elektrischen Momente.

Es wurde die Dielektrizitätskonstante des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drucken gemessen. Die nachfolgende Tabelle 1 enthält einen Teil der beobachteten Werte.

Tabelle 1.

Meßreihe Nr.	Temperatur $t^{\circ}\text{C}$	Gasdruck mm Hg	Kapazität des Dreh- kondensators cm	Kapazitäts- änderung $\Delta K'$ cm	Gas- kondensator- kapazität C_E cm	Gas- kondensator- kapazität C_0 cm
1	52,0	561,9	159,17	94,77	331,1	313,5
2	52,0	199,9	253,94		331,1	313,5
3	66,1	563,6	171,99	80,12	330,9	313,4
4	66,1	200,0	252,11		330,9	313,4
5	77,4	562,2	189,94	70,61	331,0	313,5
6	77,4	199,2	260,55		331,0	313,5
7	89,9	562,6	176,61	63,29	331,0	313,5
8	89,9	199,8	239,90		331,0	313,5

Nach S. 521, Gleichung (6) gilt für die Kapazitätsänderung im Gaskondensator

$$\Delta C = \frac{C_E^2}{(K + K')^3 + (K + K' + C_E) \cdot \Delta K'} \cdot \Delta K'.$$

Da die Dielektrizitätskonstante definiert ist durch die Beziehung

$$\varepsilon = \frac{C_0 + \Delta C}{C_0} \quad \text{folgt} \quad \varepsilon - 1 = \frac{\Delta C}{C_0}.$$

Somit gilt

$$\varepsilon_1 - 1 = \frac{\Delta C_1}{C_0} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 - 1 = \frac{\Delta C_2}{C_0}$$

mithin

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_2}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0}.$$

Demnach ist

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{C_E^2 \cdot \Delta K'}{(K + K')^2 + (K + K' + C_E) \cdot \Delta K'} \cdot \frac{1}{C_0}. \quad (7)$$

Die zu den beobachteten Größen in Tabelle 1 gehörenden Werte für den Dissoziationsgrad α , die Konzentrationen c_1 und c_2 , das Molekulargewicht \bar{M} der Gasmischung, die Dichte $\bar{\rho}$ sowie die nach Gleichung (7) errechneten Daten für $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Meßreihe Nr.	Temperatur $t^\circ \text{C}$	Druck mm Hg	Dissoziationsgrad α	Konzentration des NO_2 c_1	Konzentration des N_2O_4 c_2	Mittleres Molekulargewicht \bar{M}	Mittlere Dichte $\bar{\rho} \cdot 10^6$	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + 1$ $\cdot 10^6$
1	52,0	561,9	0,4915	0,6591	0,3409	61,68	1702	748,5
2	52,0	199,9	0,6873	0,8147	0,1853	54,53	535	
3	66,1	563,6	0,6567	0,7928	0,2072	55,53	1479	631,4
4	66,1	200,0	0,8254	0,9043	0,0957	50,40	478	
5	77,4	562,2	0,7697	0,8699	0,1301	51,99	1335	554,5
6	77,4	199,2	0,8967	0,9455	0,0545	48,51	444	
7	89,9	562,6	0,8601	0,9248	0,0752	49,46	1232	499,5
8	89,9	199,8	0,9428	0,9706	0,0294	47,35	420	

In die Rechnung für die Bestimmung der elektrischen Momente gehen neben den gemessenen Werten für die Dielektrizitätskonstante vor allem der Dissoziationsgrad α und die Dichte $\bar{\rho}$ des Gasgemisches ein. Der Dissoziationsgrad α kann aus der Gleichgewichtskonstanten K_p für das Gasgleichgewicht $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ berechnet werden, da er mit der Gleichgewichtskonstanten K_p in folgender Weise in Beziehung steht:

$$K_{p(\text{Atm})} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4 p' \cdot \alpha^2}{760 (1 - \alpha^2)}.$$

Hierbei bedeutet α den Dissoziationsgrad und p' den Druck des Gasgemisches in mm Hg. Die Gleichgewichtskonstante für $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

ist nach einer sehr genauen Methode von Wourtz¹⁾ bestimmt worden. Danach ist

$$\log K_p(\text{Atm}) = -\frac{2810,5}{T} + \log T + 6,1100.$$

Diese Gleichung ist für den Temperaturbereich von 0 bis 86,5° C aufgestellt, stimmt aber bei 100° C noch auf etwa 1⁰/₁₀₀, auf den Dissoziationsgrad bezogen, mit den Daten von Bodenstein²⁾ überein. Die Gleichgewichtskonstanten bzw. der Dissoziationsgrad für die einzelnen Meßtemperaturen und Gasdrucke sind daher nach der Formel von Wourtz berechnet worden und in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

$t^{\circ}\text{C}$	$p(\text{mm})$	Dissoziationsgrad α	$K_p(\text{Atm.})$	$\log \cdot K_p(\text{Atm.})$
52	561,9	0,491 52	0,942 06	— 0,025 92
52	199,9	0,687 32	0,942 06	— 0,025 92
66,1	563,6	0,656 74	2,249 7	0,352 13
66,1	200,0	0,825 38	2,249 7	0,352 13
77,4	562,2	0,769 69	4,300 9	0,633 56
77,4	199,2	0,896 65	4,300 9	0,633 56
89,9	562,6	0,860 09	8,417 6	0,925 19
89,9	199,8	0,942 84	8,417 6	0,925 19

Da der Dissoziationsgrad α den Bruchteil der zerfallenen Mole angibt, bleiben von einem Mol Stickstofftetroxyd $1 - \alpha$ Mole undissoziiert, während α Mole N_2O_4 in 2α Mole NO_2 zerfallen. Aus der Kenntnis von α lassen sich daher die Konzentrationen c_1 und c_2 des NO_2 bzw. N_2O_4 berechnen. Es ergibt sich somit

$$c_1 = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

wobei c_1 und c_2 die Konzentrationen in Molenbrüchen bedeuten.

Die Dichte $\bar{\rho}$ des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ist den Messungen der Gebr. Natanson³⁾ entnommen worden, die von Schreiber⁴⁾ unter Berücksichtigung der Beobachtungsfehler kritisch überprüft worden sind.

¹⁾ E. Wourtz, C. r. **169**, 1397, 1919. — ²⁾ M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. **100**, 75, 121, 1922. — ³⁾ Ed. u. Lad. Natanson, Wied. Ann. **27**, 606, 1886. — ⁴⁾ K. Schreiber, ZS. f. phys. Chem. **24**, 651, 655, 1897.

Die folgende Tabelle 4 enthält die von Schreiber ausgewählten, aber für den vorliegenden Zweck auf g/cm^3 umgerechneten Dichten des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Tabelle 4.

$t^\circ \text{C}$	Druck $P(\text{mm})$	Dichte g/cm^3	$t^\circ \text{C}$	Druck $P(\text{mm})$	Dichte g/cm^3	$t^\circ \text{C}$	Druck $P(\text{mm})$	Dichte g/cm^3
0	37,96	160,39	49,7	26,80	64,13	73,7	504,14	1223,50
0	86,57	393,82	49,7	93,75	241,20	73,7	633,27	1571,60
0	172,48	827,62	49,7	182,69	497,88	99,8	520,98	1079,90
0	250,66	1237,96	49,7	261,37	738,11	99,8	658,31	1378,50
21,0	491,60	2083,90	49,7	497,75	1535,40	99,8	675,38	1414,30
21,0	516,96	2206,70	73,7	107,47	238,89	99,8	732,51	1544,50
21,0	556,50	2383,80	73,7	164,59	369,95			
21,0	639,17	2772,10	73,7	302,04	703,83			

Wie aus der graphischen Darstellung der Dichtewerte in Fig. 4 ersichtlich ist, lassen sich durch die einzelnen Meßpunkte recht gut schwach

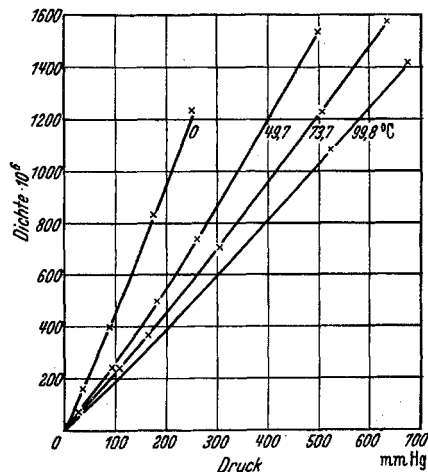


Fig. 4. Dichte des $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ in Abhängigkeit vom Druck.

gekrümmte Kurven legen, die alle durch den Nullpunkt gehen. Weiter hat eine Durchrechnung gezeigt, daß diese Dichtewerte eine vernünftige Abweichung von den nach der idealen Gasgleichung aus dem Dissoziationsgrad berechneten Dichten aufweisen. Die nach den Schreiberschen Werten

extrapolierte Dichte liegt z. B. bei 25° C und 600 mm Hg etwa 1,3% höher als die nach der idealen Gasgleichung berechnete, d. h. ungefähr so, wie man es erwarten würde. Nach diesen Überlegungen schien es angebracht, trotz der schon länger zurückliegenden Messungen, die von Schreiber ausgewählten Dichtewerte zu benutzen.

Wie aus Gleichung (4) auf S. 519 hervorgeht, lassen sich die elektrischen Dipolmomente von NO_2 und N_2O_4 prinzipiell aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bestimmen; doch treten dann in der Rechnung vier Unbekannte auf, nämlich die molekulare Polarisierbarkeit γ_1 und γ_2 , sowie die elektrischen Momente μ_1 und μ_2 . Da sich bei der Auflösung des Gleichungssystems schon kleine Fehler außerordentlich bemerkbar machen, müßte die Genauigkeit in den Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante noch weit größer sein, als es sich bisher erreichen ließ. Die optischen Beiträge γ_1 und γ_2 zur Molekularpolarisation lassen sich aber, wie auf S. 519 näher ausgeführt ist, aus den Molekularrefractionen für NO_2 und N_2O_4 berechnen. Diese nach der Lorentz-Lorenzsche Beziehung ermittelten γ -Werte enthalten, von einem konstanten Faktor abgesehen, das von der Verschiebung der Elektronen herrührende Glied P_E der Deformierungspolarisation, aber nicht das durch die Atompolarisation bedingte Glied P_A .

Um den Betrag P_A für die Atompolarisation wenigstens annähernd zu ermitteln, ist nach einem Vorschlag von Stuart für das NO_2 ein ähnlicher Verlauf der Dispersionskurve angenommen worden, wie ihn das N_2O aufweist. Wird der hiernach auf die Wellenlänge $\lambda = \infty$ extrapolierte Brechungsindex in die Lorentz-Lorenzsche Formel eingesetzt, so ergibt sich die auf $\lambda = \infty$ extrapolierte Elektronenpolarisation P_E . Da nach Messungen von Czerlinski¹⁾ bekannt ist, daß bei N_2O die Atompolarisation 5,9% von P_E beträgt, ist ein ähnliches Verhalten bei NO_2 vorausgesetzt und zu dem extrapolierten P_E ein Zuschlag von 6% für P_A gemacht worden. Nach den Daten von Cuthbertson²⁾ beträgt der Brechungsindex für NO_2 1,000509 und für N_2O_4 1,001123, wobei diese Werte auf 0° C, 760 mm Hg und eine Wellenlänge von 6440 Å bezogen sind. Hiernach ergeben sich unter Berücksichtigung der Atompolarisation P_A für

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= 0,312 \cdot 10^{-23} \text{ elst. Einh.}, \\ \gamma_2 &= 0,69 \cdot 10^{-23} \text{ elst. Einh.}\end{aligned}$$

¹⁾ E. Czerlinski, ZS. f. Phys. **88**, 515, 1934. — ²⁾ C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) Vol. **89**, 361, 1913.

Unter Benutzung dieser Größen¹⁾ sind die in der Tabelle 5 aufgeführten Werte für das elektrische Dipolmoment des NO_2 - und N_2O_4 -Moleküls errechnet worden.

Tabelle 5.

Meßreihe Nr.	Atompolarisation P_A nicht berücksichtigt		Atompolarisation P_A mit 6 % angenommen	
	NO_2 $\mu_1 \cdot 10^{18}$	N_2O_4 $\mu_2 \cdot 10^{18}$	NO_2 $\mu_1 \cdot 10^{18}$	N_2O_4 $\mu_2 \cdot 10^{18}$
$\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$	0,321	0,416	0,287	0,372
$\frac{1}{2}$ „ $\frac{5}{6}$	0,320	0,416	0,286	0,372
$\frac{1}{2}$ „ $\frac{7}{8}$	0,320	0,415	0,287	0,371
$\frac{3}{4}$ „ $\frac{5}{6}$	0,318	0,418	0,279	0,374
$\frac{3}{4}$ „ $\frac{7}{8}$	0,320	0,415	0,289	0,371
$\frac{5}{6}$ „ $\frac{7}{8}$	0,321	0,411	0,287	0,356
Mittel	0,320	0,415	0,286	0,371

Da die Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Meßreihen aus denen die Dipolmomente berechnet worden sind, verschieden groß sind, haben die Einzelergebnisse ein bestimmtes „Gewicht“. Daher ist die Bestimmung der Mittelwerte unter Berücksichtigung des „Gewichtes“ der Einzelergebnisse erfolgt. Die so erhaltenen Mittelwerte stehen in der letzten Reihe der Tabelle 5.

Die bei der Bestimmung der elektrischen Momente auftretenden Fehler sind einerseits durch die Fehler in der Differenz der Dielektrizitätskonstanten, in der Dichte und dem Dissoziationsgrad bedingt, andererseits durch die Unsicherheit der Atompolarisation. Bei der Messung von $\Delta K'$ ergeben sich 3%/₀₀ bei C_E ebenfalls 3%/₀₀ und bei C_0 5%/₀₀ Fehler. Die Ungenauigkeit der verwendeten Normalluftkondensatoren beträgt nach den Prüfscheinen der P. T. R. 1,5%/₀₀, so daß sich für die Differenz $\epsilon_v - \epsilon_{v+1}$ ein Fehler im Absolutwert von 1,2% ergibt, wogegen der relative Fehler, der allein für die Berechnung der Momente maßgebend ist, 3%/₀₀ beträgt. Setzt man für die Unsicherheit der Dichte und des Dissoziationsgrades je 1%/₀₀ an, so ergibt sich zusammen mit dem Fehler von 3%/₀₀ für $\epsilon_v - \epsilon_{v+1}$ ein Fehler von

¹⁾ Ohne Berücksichtigung der Atompolarisation P_A beträgt

$$\gamma_1 = 0,299 \cdot 10^{-23} \text{ und } \gamma_2 = 0,661 \cdot 10^{-23}.$$

Mit einem Aufschlag von 6% für P_A zu der nach S. 529 für unendlich lange Wellen extrapolierten Elektronenpolarisation P_E ergibt sich für

$$\gamma_1 = 0,312 \cdot 10^{-23} \text{ und } \gamma_2 = 0,69 \cdot 10^{-23}.$$

etwa 5% für das elektrische Moment. Hierbei ist der Fehler in den Temperatur- und Druckmessungen, der kleiner als $1\frac{0}{00}$ ist, vernachlässigt worden. Dagegen würde sich eine Änderung der optischen Beiträge $\gamma_1 = 0,812 \cdot 10^{-23}$ und $\gamma_2 = 0,69 \cdot 10^{-23}$, in denen die Atompolarisation enthalten ist, im Werte für das elektrische Moment bemerkbar machen.

5. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter.

Wie schon eingangs erwähnt, berechnen Ghosh und Mahanti für NO_2 ein Moment von $0,62 \cdot 10^{-18}$. Ihre Berechnungen gründen sich auf Messungen der Dielektrizitätskonstante von Bädeker, die im Jahre 1901 ausgeführt wurden. Bädeker arbeitete mit der Nernstschen Brückenmethode. Da die Genauigkeit der Brückenmethode erheblich kleiner ist, als die der Schwebungsmethode, läßt sich die Abweichung schon allein hieraus erklären. Außerdem gibt Bädeker selbst an, daß er bei seinen Messungen störende Adsorptionsschichten beobachtet habe und daß sich die Einstellung des Minimums nur kriechend vollzog. Auch hierdurch können größere Fehler entstanden sein, so daß der von Ghosh und Mahanti errechnete Wert von $0,62 \cdot 10^{-18}$ für das Moment von NO_2 zur Klärung feinerer Fragen der Molekülstruktur nicht herangezogen werden kann.

Eine weitere Bestimmung des elektrischen Momentes von NO_2 und N_2O_4 ist von Zahn¹⁾ im Jahre 1933 vorgenommen worden.

Tabelle 6.

Beobachter	Ohne Berücksichtigung der Atompolarisation		Mit Berücksichtigung der Atompolarisation	
	NO_2	N_2O_4	NO_2	N_2O_4
Ghosh u. Mahanti	$0,62 \cdot 10^{-18}$	—	—	—
C. T. Zahn	$0,39 \cdot 10^{-18}$	$0,55 \cdot 10^{-18}$	$0,33 \cdot 10^{-18}$	$0,47 \cdot 10^{-18}$
I.W.Williams, C.H.Schwinn- gel, C.H.Winning	$0,30^2)$ bis $0,58 \cdot 10^{-18}$	0	—	—
R. W. Schulz	$0,32 \cdot 10^{-18}$	$0,42 \cdot 10^{-18}$	$0,29 \cdot 10^{-18}$	$0,37 \cdot 10^{-18}$

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, liegen die Werte von Zahn nur wenig höher als die durch diese Arbeit ermittelten. Bemerkenswert ist, daß auch von Zahn für das N_2O_4 ein außerhalb der Fehlergrenzen liegendes

¹⁾ C. T. Zahn, l. c. — ²⁾ Temperaturabhängiges Moment, $0,30 \cdot 10^{-18}$ bei 125°C und $0,58 \cdot 10^{-18}$ bei 25°C .

elektrisches Moment gefunden worden ist, und daß weiterhin dieses Moment um etwa 40% größer ist als das des NO_2 in guter Übereinstimmung mit den eigenen Messungen, die einen etwa 30% größeren Wert für N_2O_4 ergeben. Die geringe Abweichung der von Zahn ermittelten Momente könnte durch das von Zahn benutzte Schwefelsäuremanometer entstanden sein. Bei früher ausgeführten Versuchen ist nämlich beobachtet worden, daß sich in Schwefelsäure ganz beträchtliche Mengen des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ lösen und scheinbar auch in Reaktion miteinander treten.

Die größten Abweichungen von den in Tabelle 5 angegebenen Werten für die elektrischen Momente weist die Arbeit von Williams, Schwingel und Winning (l.c.) auf. Die Verfasser ziehen aus ihren Beobachtungen den Schluß, daß das elektrische Dipolmoment des NO_2 veränderlich ist, wie die Tabelle 7 zeigt. Sie stellen die Molekularpolarisation in Abhängigkeit vom Molenbruch n_1 graphisch dar, siehe Fig. 5, und finden daraus einen extrapolierten Wert für die Molekularpolarisation des N_2O_4 von $16,87 \text{ cm}^3$. Dies ist ein Wert, der mit dem aus den Refraktionsdaten von Cuthbertson für die Elektronenpolarisation errechneten von $16,73 \text{ cm}^3$ fast übereinstimmt, so daß der Dipolbeitrag P_0 zur Molekularpolarisation praktisch Null ist und für das Dipolmoment des N_2O_4 -Moleküls der Wert Null gefolgert werden muß.

Tabelle 7.

$t^\circ \text{C}$	Elektrisches Moment für NO_2 $\mu_1 \cdot 10^{18}$	Deformierungs- polarisation P_D	Orientierungs- polarisation P_0	Molekular- polarisation P_{molar}
25	0,58	7,616	7,06	14,68
45	0,49	7,616	4,62	12,24
70	0,41	7,616	3,07	10,69
95	0,35	7,616	2,03	9,65
125	0,30	7,616	1,41	9,03

Eine Prüfung dieses Ergebnisses, daß das elektrische Moment von N_2O_4 gleich Null und dasjenige von NO_2 temperaturabhängig sein soll, ist mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten nicht möglich, da in diesem Falle der Ausdruck von Debye für die Molekularpolarisation nicht mehr gilt. Dagegen kann man die Tatsache benutzen, daß der Dissoziationsgrad des Gasgemisches $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ bei gleichbleibender Temperatur keine lineare Funktion des Druckes ist, um zwei voneinander unabhängige Gleichungen zu erhalten. Die Abweichungen sind zwar klein, und es müssen sehr genaue Messungen ausgeführt werden,

um sichere Werte berechnen zu können, doch kommt es hierbei weniger auf die Absolutwerte der elektrischen Momente, als vielmehr darauf an, daß das elektrische Moment für NO_2 wirklich mit steigender Temperatur abnimmt und dasjenige von N_2O_4 sich zu Null ergibt.

In den nachstehenden Tabellen 8a und 8b sind die beobachteten Werte zusammengestellt.

Tabelle 8a.

Nr.	$t^\circ \text{C}$	Druck mm Hg	Kapazität cm	$\Delta K'$ cm	Dissoziations- grad
1	25,3	350,0	226,10	85,00	0,2705
2	25,3	100,3	311,10		0,4647
3	40,2	350,3	221,04		0,4344
4	40,2	100,6	291,67	70,63	0,6688
5	70,8	350,1	200,75	48,96	0,7852
6	70,8	100,6	249,71		0,9212
7	98,6	350,6	193,77	39,88	0,9362
8	98,6	101,1	233,65		0,9803
9	25,3	600,6	134,9	89,40	0,2097
10	25,3	350,1	224,3		0,2705
11	40,2	601,8	134,68	77,36	0,3453
12	40,2	350,4	212,04		0,4343
13	70,8	602,3	151,68	53,40	0,6950
14	70,8	349,9	205,08		0,7853
15	98,6	601,8	153,32	41,14	0,8973
16	98,6	350,6	194,46		0,9362

Tabelle 8b.

Nr.	Konzentration		Molekular- gewicht \bar{M}	Dichte $\bar{\rho}$	C_E cm	C_0 cm	$\epsilon_\nu - \epsilon_\nu + 1$ $\cdot 10^6$
	c_1	c_2					
1	0,4258	0,5742	72,41	1372,8	330,9	313,4	658,6
2	0,6346	0,3654	62,81	339,8	330,9	313,4	
3	0,6057	0,3943	64,14	1156,0	330,9	313,4	
4	0,8016	0,1984	55,13	284,6	330,9	313,4	549,3
5	0,8797	0,1203	51,54	843,1	330,9	313,4	
6	0,9590	0,0410	47,88	224,8	330,9	313,4	384,4
7	0,9670	0,0330	47,52	719,4	330,9	313,4	
8	0,9900	0,0100	46,46	202,7	330,9	313,4	314,2
9	0,3467	0,6533	76,05	2485,3	330,9	313,4	
10	0,4258	0,5742	72,42	1373,2	330,9	313,4	711,4
11	0,5133	0,4867	68,39	2123,0	330,9	313,4	
12	0,6056	0,3944	64,14	1156,5	330,9	313,4	616,8
13	0,8201	0,1799	54,28	1528,9	330,9	313,4	
14	0,8797	0,1203	51,53	842,5	330,9	313,4	425,2
15	0,9458	0,0542	48,49	1260,8	330,9	313,4	
16	0,9670	0,0330	47,52	719,4	330,9	313,4	328,1

Werden aus diesen Beobachtungswerten die elektrischen Momente von NO_2 und N_2O_4 berechnet, so ergeben sich unter Benutzung von $\gamma_1 = 0,312 \cdot 10^{-23}$ und $\gamma_2 = 0,69 \cdot 10^{-23}$ für die optischen Beiträge zur Molekularpolarisation P_E und P_A die Werte in Tabelle 9.

Tabelle 9.

Temperatur $t^\circ \text{C}$	Elektrisches Moment für NO_2 $\mu_1 \cdot 10^{18}$	Elektrisches Moment für N_2O_4 $\mu_2 \cdot 10^{18}$
25,3	0,27	0,33
40,2	0,24	0,36
70,8	0,31	0,33
98,6	0,30	0,15

Diese Messungen zeigen, daß weder das elektrische Dipolmoment von N_2O_4 Null ist, noch sich eine Abnahme des elektrischen Momentes von NO_2 mit steigender Temperatur ergibt. Weiterhin folgt aus diesen Messungen, daß das Moment von N_2O_4 größer ist als dasjenige von NO_2 , in völliger Übereinstimmung mit den bereits mitgeteilten Daten und den Werten von Zahn. Wenn man berücksichtigt, daß für diese Berechnung nur die kleinen Änderungen des Dissoziationsgrades mit dem Druck bei gleichbleibender Temperatur benutzt worden sind, so stimmen auch die Absolutwerte mit den früher gefundenen noch gut überein. Der Wert für μ_2 bei $98,6^\circ \text{C}$ muß allerdings davon ausgenommen werden, da bei dieser Temperatur die Konzentration des N_2O_4 nur noch einige Hundertstel von derjenigen des NO_2 beträgt und sich daher kleinere Meßfehler in der Größe von μ_2 außerordentlich bemerkbar machen.

Betrachtet man von den drei Werten für μ_2 denjenigen bei $70,8^\circ \text{C}$, bei dem sich ein Meßfehler am meisten bemerkbar machen würde, so könnte sich μ_2 im ungünstigsten Falle um $0,07 \cdot 10^{-18}$ ändern. Der von Williams, Schwingel und Winning angegebene Wert Null für das Moment des N_2O_4 liegt also weit außerhalb der Meßfehler. Daß die Ergebnisse von Williams und Mitarbeitern von denen des Verfassers so abweichen, gründet sich auf die von ihnen vorgenommene Extrapolation der Molekularpolarisation. Bei der Temperatur von 25°C ist die Molekularpolarisation für NO_2 bis zu der Konzentration 0,3 herab gemessen worden, wobei die Konzentration durch den Molenbruch ausgedrückt ist, siehe die graphische Darstellung Fig. 5. Der für die Konzentration Null der Molekularpolarisation für NO_2 extrapolierte Wert liegt mithin beträchtlich außerhalb des Meßbereiches. Bei höheren Temperaturen werden die Verhältnisse noch ungünstiger. So

reichen die Messungen bei 95° C nur noch bis zu einer Konzentration von 0,929 herab, während bei 125° C und einer Konzentration bis zu 0,980 die Meßpunkte selbst infolge ihrer großen Streuung eine Extrapolation ausschließen. Die aus solchen Extrapolationen gezogenen Schlüsse können daher nur den Charakter von Vermutungen tragen.

Ferner liegt der von Williams, Schwingel und Winning für die Molekularpolarisation P_{molar} des N_2O_4 -Moleküls extrapolierte Wert von $16,87 \text{ cm}^3$ nur um etwa 0,8% höher als die aus der Molekularrefraktion

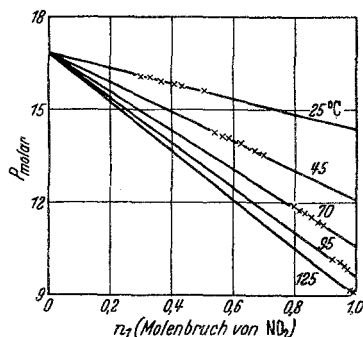


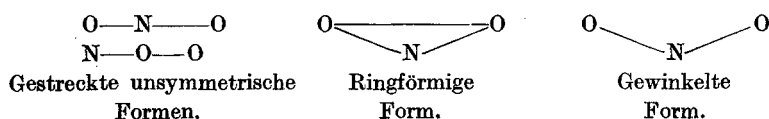
Fig. 5. Abhängigkeit der Molekularpolarisation vom Molenbruch n_1 nach Williams, Schwingel und Winning.

mit den Daten von Cuthbertson errechnete Elektronenpolarisation P_E von $16,73 \text{ cm}^3$. Da nach den bisherigen Erfahrungen die Atompolarisation P_A einige Prozent der Elektronenpolarisation ausmacht, die bei den eigenen Messungen mit 6%, wie auf S. 529 näher ausgeführt ist, im allgemeinen aber mit 10% und mehr angenommen wird, würde sich bei dem Aufschlag von 6% für den optischen Beitrag $P_E + P_A$ zur Molekularpolarisation der Wert $17,76 \text{ cm}^3$ ergeben. Zieht man diesen Wert von der extrapolierten Molekularpolarisation ab, um die Orientierungspolarisation P_0 für das N_2O_4 -Molekül zu erhalten, so ergibt sich ein negativer Betrag, was physikalisch unmöglich ist. Wenn man überhaupt mit einem Zuschlag für die Atompolarisation rechnet, so würden schon bei einem Zuschlag von 1% die extrapolierten Werte von Williams und Mitarbeitern zu niedrig sein.

6. Elektrisches Moment und Struktur des NO_2 bzw. des N_2O_4 .

Aus dem Vorhandensein eines elektrischen Momentes für das NO_2 -Molekül lassen sich Schlüsse auf dessen Form ziehen. Da ein gestrecktes

Molekül in der symmetrischen Anordnung $\text{O}—\text{N}—\text{O}$ kein Dipolmoment besitzen kann, kommt diese Struktur für das NO_2 nicht in Frage. Dagegen muß zwischen der gestreckten unsymmetrischen, der ringförmigen und der gewinkelten Form entschieden werden, da alle diese ein größeres elektrisches Moment aufweisen müssen:



Bei der ersten Art der unsymmetrisch gestreckten Form haben die beiden Sauerstoffatome verschiedenen Abstand von dem in der Mitte liegenden Stickstoffatom. Dies setzt aber einen verschiedenen Bindungscharakter voraus, was wegen der Gleichheit der beiden Sauerstoffatome unwahrscheinlich ist. Zwischen der zweiten Art des unsymmetrischen Stabes und der ringförmigen bzw. der gewinkelten Form kann allein aus der Kenntnis des elektrischen Momentes heraus nicht entschieden werden.

In neuerer Zeit sind jedoch mehrfach Untersuchungen des ultravioletten Absorptionsspektrums vorgenommen worden, so von Harris, Benedict und King¹⁾, Henri²⁾ und Herrmann³⁾. Nach ihnen zeigt die Absorptionsbande bei $\lambda = 2459 \text{ \AA}$ eine doppelte Rotationsstruktur, wie sie bei einer σ -Bande des symmetrischen Kreisels auftritt. Danach muß man für das NO_2 -Molekül eine gewinkelte eventuell ringförmige Form annehmen, im Gegensatz zu der früher von Bailey und Cassie⁴⁾ vertretenen Ansicht einer gestreckten Anordnung.

Über die genaue Struktur des N_2O_4 -Moleküls lassen sich zur Zeit noch keine Angaben machen. Die Tatsache jedoch, daß dieses Molekül ein elektrisches Dipolmoment besitzt, schließt die Existenz einer symmetrischen Anordnung $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}—\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ aus, da sich hierbei die entgegengesetzten

Momente der beiden NO_2 -Moleküle aufheben müßten. Die Untersuchungen von Harris und King⁵⁾ bestätigen diesen Schluß, da sie im Spektrum mehrere Merkmale vorfinden, nach denen die NO_2 -Gruppen nicht in der gleichen Ebene liegen. Aber selbst wenn man eine Verdrehung der Ebenen

¹⁾ L. Harris, W. S. Benedict u. G. W. King, Nature **131**, 621, 1933. —

²⁾ V. Henri, Leipziger Vorträge 1931, S. 131. — ³⁾ A. Herrmann, Ann. d. Phys. **15**, 89, 1932. — ⁴⁾ C. R. Bailey u. A. B. D. Cassie, Nature **131**, 239, 1933. — ⁵⁾ L. Harris u. G. W. King, Journ. Chem. Phys. **2**, 51, 1934.

um die N—N-Achse annimmt, würde sich, solange die N—O-Bindungen gleich sind, immer noch kein merkbares elektrisches Moment ergeben, wie es die hier mitgeteilten Beobachtungen erfordern. Um die Frage nach der Form des N_2O_4 -Moleküls erschöpfend beantworten zu können, sind daher weitere Untersuchungen notwendig.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. H. A. Stuart für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge danken. Herrn Prof. W. Schütz gebührt für seine freundliche Unterstützung nach der Übernahme des hiesigen Instituts ebenfalls mein Dank.

Auch der Helmholtz-Gesellschaft bin ich für die Bereitstellung einiger Normal-Luftkondensatoren und dem Königsberger Universitätsbund für die leihweise Überlassung des Goldkondensators verpflichtet.

Königsberg Pr., März 1938.
