

有極性液体の電媒常數に就て¹⁾

山 北 逸 郎*

I 緒 論	V Onsager の説の論議
II Debye 及び Fowler の回轉障害説	VI Onsager の説の有極性液体への適用
III van Arkel 及び Snoek の經驗式	VII Onsager の説の有極性溶液への適用
IV Onsager の説	VIII 結 語

I. 緒 論

有極性液体の電媒常數**をその分子恒數から如何に説明するかと云ふ問題は長い間の懸案であり近年に至る迄僅かの進歩しか見られなかつた。

Debye²⁾ 及び Fowler³⁾ 等は回轉障害説 (Theory of hindered rotation) を提出したが此の説によつて或る實驗的事實が説明出来ても充分満足のものではなかつた。

數年前 Onsager⁴⁾ は Debye の説を根本的に修正して液体の透電的性質を一般にうまく説明が出来る説を打立てた。此の説は最近に至つて Kirkwood⁵⁾ によつて更に進展させられた。

本紹介は Onsager の説を中心とした論議とその實驗への應用とが主である。先づガス電媒質に関する理論を基礎とした Debye 等の回轉障害説並に van Arkel 及び Snoek⁶⁾ 等の經驗式を述べ、此 Debye の説を有極性液体に適用した場合理論的にどの點が不都合かを指摘し、次に Debye の理論を根本的に修正した Onsager の理論式の誘導法を簡単に述べ、更に有極性分子の異方性を考慮した修正式を用ひ、液体から求めた双極子能率 μ と同じ物質のガス體から求めた双極子能率 μ_0 との比較から有極性液体分子の會合状態を窺ふてみた結果に就て述べる。

II. Debye 及び Fowler の回轉障害説

ガス體並に無極性液体の透電的性質は次の(1)式⁷⁾によつてうまく説明される

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N \left(a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \dots\dots\dots(1)$$

茲に ϵ は電媒常數 N は 1cc. 中の分子の數、 a は平均偏極度、 μ は永久双極子能率。

(1) 式は次の二つの假定の下に誘導されてゐる。

- i) 實驗的に適用された電場は充分弱し。
- ii) 注目すべき分子の周圍に於ては他の分子は充分離れてゐてそれらの影響は殆んどないか或は可なり近付いてゐても互に打消し合つて影響のないのと殆んど同じである。

ガス體並に無極性液体に(1)式が適用されるのは i) 及び ii) の假定が充分満足されてゐるからである。

Debye 及び Fowler は有極性分子は液体中で自由に回轉せずに短週期の間には隣接せ

* 化学研究所。

** Dielectric constant を化学では透電恒數、物理學では電媒常數、電氣工學では透電率と稱する。

る分子の配列状態によつて回轉軸が固定されてゐると云ふ 假定の下に有極性液体の透電的性質を説明しようとした。双極子が振動軸の周りを θ だけの角度で回轉する時 $-W \cos \theta$ なるポテンシャルエネルギーを持つてゐる。此の外更に有極性液体に於ても Clausius-Mossotti の内部電場即ち既述の ii) の條件及び i) の條件がそのまま適用されると云ふ 假定の下に (1) 式に於ける $\mu^2/3kT$ なる項に $1-L^2(y)$ なる補正項を乗じなければならぬと云ふことを示した。茲に $L(y)$ は Langevin の函數で $L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y}$, $y = \frac{W}{kT}$ である。 W の一定値を用ひて Debye は水蒸氣と水との Kerr 効果, 分子偏極, 電媒飽和等の差異を説明しようとしたが W を理論的に算出する方法が知られてゐない。 van Vleck⁸⁾ の意見に従へば 100°K に於ける HCl, HBr, の結晶の電媒常数その他の性質に存在する不連続性は自由回轉の停止によるものとして合理的に説明出来るが自由回轉の障害は此等の物質の高温に於ける透電的性質を矛盾なく説明するには用ひられない。

自由回轉障害の説は Müller⁹⁾ によつても論じられたそして彼はエネルギー W が大體 $\frac{2}{3} CN\mu$ (但し C は van Arkel 及び Snoek の經驗式に含まれる恒數) と同じものであることを示した。

III. van Arkel 及び Snoek の經驗式

有極性液体の分子恒數と透電的性質との關係を示す澤山の經驗式が提出されてゐるがこれらの中で最も適用範圍の廣いのは次の van Arkel 及び Snoek¹⁰⁾ の經驗式である

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi N}{3} \left(a + \frac{\mu^2}{3kT + CN\mu^2} \right) \dots\dots\dots (2)$$

(2) は (1) と $CN\mu^2$ なる項だけ異なる。これは双極子配向の重價を減少させるために導入されたのである。恒數 C は Hydrogen bridge を有する液体を除いては有極性液体の種類によつて餘り變らないが、温度には僅かに變化する。無極性溶媒に有極性物質を溶した濃厚な溶液に於ては溶媒の種類によつて變化する。

IV. Onsager の説

(1) 式を有極性液体に適用した時の缺陷に対する理由は Clausius-Mossotti の内部電場が適用出来ないことである。¹¹⁾ Onsager は内部電場に代るべき理論を導いた。

Onsager は液体中に於ける有極性分子を電媒常数が均一なる等方性媒体内の球状の空洞の中心にある點状双極子と考へた。空洞の半径 a は分子半径に匹敵する大きさのものである。此の模型に對して古曲靜電氣學の法則により此の双極子に働く内部電場は二つの電場 R と G との總和として表はされる。茲に R は双極子の電場のため周囲の媒體の偏極によつて起され、瞬間的双極子の方向と並行に働き電場を掛けない場合にも存在する。空洞電場 G は用ひた電場 E によつて起され、それに並行に作用する。 R と G とを計算してみると (3) (4) 式の如くなる

$$R = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{m}{a^3} \dots\dots\dots (3) \qquad G = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E \dots\dots (4)$$

但し m は瞬間的双極子の方向とその大きさを表はすベクトルである。

Clausius-Mossotti の内部電場の誘導は次の如くである。その半径が分子の大きさに比して充分大なる球面が偏極媒體中に存在する。此の球面の中心に於て、分子に働く電場は、二つの

電場 E_1 と E_2 との總和と考へる。 E_1 は用ひた電場と球の外に分子の偏極に基づくものであり、 E_2 は注目する分子を除く球内の分子に基づく電場である。充分稀薄なガスに於ては、球内にはその中心以外に分子が存在しないとみてよい。その場合 E_2 の値は零である。又球内の双極子が立方格子状に配列されてゐる場合も $E_2=0$ である。此等兩方の場合が Clausius-Mossotti の内部電場となる。 $E_2 \neq 0$ なる場合に於ては E_2 の計算は困難である。Debye の式を無極性溶媒中に於ける有極性分子の稀薄溶液に適用した時 E_2 は無視出来ると云ふ假定に基づいてゐる。此の假定の正しくないことは Müller⁹⁾ の實驗によつて示されてゐる。

Clausius-Mossotti の電場と Onsager の電場との差異は、次の如くである。Clausius Mossotti の場合は、分子の偏極を Onsager の場合の如く階間的に變るものとせず平均の値を取つてゐることである。Onsager が示した如く、 R の値は用ひられた分子模型が簡單過ぎるために實在の液体には嚴密に適用出来ない。二つの電場 R と G との影響の下に分子の偏極が起り或瞬間に於てはその双極子能率は永久双極子能率 μ でなしに次の式で示す m となる。

$$m = \mu u + \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} a E_1 \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{a}{a^3} m \dots\dots\dots (5)$$

茲に u は μ の方向に於ける單位ベクトルである。(5) 式を m に関して解き双極子のポテンシャルエネルギーを用ひた電場に於ける方位の函数として計算し Boltzmann の統計力學を用ひて $\overline{m_E}$ (電場の方向に於ける平均の能率) を算出することは容易である。

静電氣學の根本法則に従つて得られる液体の電媒常数 ϵ と $\overline{m_E}$ との間には、次の關係式が成立する。

$$P = \frac{\epsilon-1}{4\pi} E = N \overline{m_E} \dots\dots\dots (6)$$

空洞の半徑 a は次の如く定める。

$$\frac{4\pi}{3} N a^3 = 1 \text{cm}^3 \dots\dots\dots (7)$$

偏極率 a と屈折率 n との間には

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi N a}{3} = \frac{\rho}{M} (P_E + P_A) \dots\dots\dots (8)$$

但し ρ は液の密度、 M は分子量、 P_E 及び P_A は夫々電子偏極並に原子偏極である。

なほ此の外に實驗に用ひられる電場は充分弱くて、これを冪級數として表はした場合第1項以外は無視出来ると云ふ假定の下に次式が導かれる。

$$\frac{(\epsilon-n^2)(2\epsilon+n^2)}{\epsilon(n^2+2)} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式は與へられたる條件の下に、有極性液体の透電恒數と屈折率とからその分子の双極子能率が如何にして算出されるかを示す式である。

V. Onsager の説の論議

Onsager の理論では有極性分子の光學的異方性に就ては何等の考慮も拂はれてゐない。 R は分子の瞬間的雙極子の軸の方向に向つてゐるので永久雙極子の軸に沿つて E 成分を持つてゐるから Kerr 効果、有極性ガス中に於ける散光の偏光解消等の實測から雙極子軸の方向の偏極

度は一般に總ゆる方向の平均の偏極度とは一致しない。此の事實を考慮に入れて双極子に働く力は(3)と(4)とによつて與へられ、Eと μ との方向に於て瞬間的双極子が成分A及びBを有するものとする。 μ の方向に於ける力によつて生ぜしめられた偏極は双極子軸に沿ふ極偏度 a によつて計算出来る。Eの方向に於ける力によつて生ぜしめられた偏極は平均偏極度 a によつて計算出来ると假定して(5)式の如く取扱へば

$$m = \bar{\mu}A + BE, \mu = u + \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} aE + \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \left(A \frac{a_1}{a^3} \mu + B \frac{a}{a^3} E \right) \dots\dots (10)$$

(7)及び(8)式と同様にし且つ a_1 は次の(11)式の如く定める。

$$a_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \dots\dots\dots (11)$$

(10)式の u 及びEの係数を等しいと置いてA, Bを解き更に $a^3 a$ 及び a_1 を(7)(8)及び(11)式を用ひてを置換せば

$$m = \frac{(2\epsilon+1)(n_1^2+2)}{3(2\epsilon+n_1^2)} u \mu + \frac{\epsilon(n_1^2+2)}{2\epsilon+n_1^2} aE \dots\dots\dots (12)$$

(9)式を導いたと同様にして最後の結果は、

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon} - \frac{3(n_1^2-1)}{2\epsilon+n_1^2} = \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 \frac{(2\epsilon+1)(n_1^2+2)^2}{(2\epsilon+n_1^2)^2} \dots\dots\dots (13)$$

有極性分子の光學的異方性を考慮してゐない Onsager の計算法は次に述べる如き種々の理由から實際の液体に於てRは極く概略的な値しか與へないと云ふことが認められる。

- i) 實在の分子をその中心に双極子を含む球と考へること
- ii) 分子の周囲は均一な媒體で滿されてゐると考へること。
- iii) 双極子の近傍に於ける電媒飽和の現象を無視してゐること。
- iv) a の値を任意に選ぶこと。

實在の分子が Onsager の分子模型と違ふことによつてRの計算に當つて入つて來る誤差は僅かであらうがその符號や大きさを評價することは容易でない

實驗と理論との違ひは吾々が會合誤差 (association error) と呼ぶ今一つの原因からも期待される

無極性溶媒を用ひた有極性物質の溶液に於ては双極子間に存在する引力が有極性分子の集合體の生成に導かれることが Fuoss¹⁰⁾によつて示された。斯様な集合體は單一分子の如く用ひられた交番電場の方向に従ふものとは考へられない。各双極子はその隣りの双極子の配向と影響する電場を生ずる。その結果双極子がどんな方法で會合したかによつて μ^2 の有効平均値に於ける増加或は減少となる。斯かる効果は純液体に於ても存在するものと考へられる。

Kirkwood は更に會合効果を形式的に考慮に入れて液体電媒質の理論を強固に基礎づけた。双極子能率が μ 偏極度が 0 (従つて $n=1$)なる液体に對して(9)式と同じ形の式を導いた。 μ^2 の代りに $d \cdot \bar{d}$ と置いた、 \bar{d} は分子の直徑より大なる球内に含まれる總ての分子の能率の平均の合成値である。 $d \cdot \bar{d}$ は $\mu \bar{\mu} \cos \theta$ (θ は d と \bar{d} との間の角)に對するベクトル記號である。Kirkwoodの理論式は古典的統計學の方法を合理的に適用することによつて導かれ、その幾學的な模型に拘泥されない妥當性から Onsager の理論式は μ^2 の代りに $d \cdot \bar{d}$ に類推的な量を含むべきことが期待される。

此處に云ふ双極子會合は化學會合とは別である。液体の熱力學的性質による効果は、化學會合による効果よりも遙かに微弱なものである。上述の分子會合は化學的な重合體とは考へられないで強電解質の溶液内に存在する + 及び - イオン間の引力のための會合體の様なものである。

例へば Hydrogene bond を有する液体の如く化學會合が起るならば μ^2 の平均値に強い影響を與へなければならぬ。

吾々は双極子會合を二階級に分けることが出来る。双極子が第1圖甲の如く首尾結合をしてその能率は増強される“coassociation”と、第1圖乙の如くに逆平行の配置を取りその能率は減少させられる“contra association”とに分たれる。

會合誤差は温度の上昇或は無極性溶媒中に於ける有極性溶質の濃度の零に近付くと共に減少することが特徴である。有極性液体に於て會合誤差は Onsager の式を實驗結果から偏倚せしめる reaction field の誤差よりも重要である。

van Vleck⁹⁾ は Onsager の内部電場が Clausius Mossotti の内部電場より双極子結合の統計學的取扱に一致することを示した。そして又 Onsager の理論は適当な強さの電場の下に有機性液体に對する Clausius Mossotti の理論によつて示された著しい電媒飽和現象の存在しない事實を示した。van Vleck は又分子の自由回轉の週期は有極性透電體の緩和時間より遙かに小であるから双極子の周囲の液体は、その偏極を回轉してゐる双極子の交番電場の方向へ向ける時間がないかも知れないと云ふ。H. Müller によつて示された可能性を述べてゐる。

よし此の効果が存在するとしても R の値を Onsager によつて計算したものよりも遙かに小さくするであらう。H. Müller の指示にどれだけの重價を置くべきか經驗的に決めることは困難である。液体分子は自由に回轉せずには變化する割合が自由回轉の割合に比して遅い平衡状態の位置の周りを振動するものと考へるのは液体構造の現代の考へとよく一致するものである。

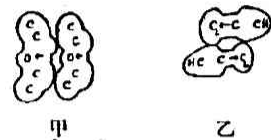
Kirkwood の理論によつて有極性液体の電媒常数から d_L, \bar{d}_L が計算出来る。 d_L に對應する μ_L は液体に於ける一つの分子の双極子能率でガス體に於ける値とは異つてゐる。 μ_L は液体に於ける双極子會合の尺度である。

Kirkwood の理論に従ひ電媒常数から d_L, \bar{d}_L を計算するに當つて reaction field と會合誤差との合はさつた効果に就いての知識を得ることが出来ても、個々別々のものに就いては何も解らない。

Onsager の説を論議するに當つて分子間の作用を二つに分けて考へる。 reaction field の効果は液体中に於ける有極性分子の平均の能率の増加する結果となり、會合効果は與へられた双極子の配向がどの程度隣の双極子の作用によつて影響されるかを示す尺度である。

VI. Onsager の理論の有極性液体への適用

Böttcher¹¹⁾ によつて(9)式は van Arkel 及び Snock の半經驗式(2)の形に置かれ(2)式の實驗恒數 C は



第一圖

- 甲. エチルエーテル分子の
coassociation.
乙. 鹽化ベンゼン分子の
contraassociation.

$$\frac{4\pi}{3} \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{n^2+2}{3}$$

に等しいことが見出された。

又 Böttcher は多くの有極性純液體に就て(9)式から求めた μ と同じ物質を無極性溶媒に溶し、稀薄溶液法*によつて(1)式から求めた μ_s とその物質のガス體に付き(1)式から求めた μ_G との比較を企てた。第1表はその結果を示す。

第 1 表

液 體	μ	μ_G	μ_s
ニトロベンゼン	4.2	4.2	3.9-4.1
ニトロメタン	3.7	3.4	3.0-3.1
0・ニトロトルエン	3.9	3.6	3.7
アセトン	3.0-3.1	2.8	2.7-2.8
アニリン	1.5	1.5	1.5-1.6
アセトニトリル	3.6	3.9	3.1-3.5
ベンゾニトリル	3.6-3.7	4.4	3.9
アニソール	1.5	1.2	1.2-1.3
メチルクロリド	1.8	1.8	1.6-1.8
臭化メチル	1.6	1.8	1.5
臭化エチル	1.8-1.9	2.0	1.8-1.9
臭化ベンゼン	1.5-1.6	1.7	1.5-1.6
酢 酸	1.3-1.7	1.7	
水	3.0-3.1	1.8	1.7-2.0
酒 精	2.8-3.1	1.7	1.7
沃化メチル	1.3-1.4	1.6	1.4

上掲の如き μ と μ_G との満足すべき一致は實驗的に望ましいことかも知れないが、理論的には驚くべきことである。何故ならば會合誤差、reaction field の誤差、光學的異方性を無視することに含まれる誤差等幾つかの誤差が互に打消し合つてゐるものとも考へられるからである。

μ_G はガス體の電媒常數の最近の測定値から得られたもので、會合してゐない単一分子の永久双極子能率である。有極性液體の電媒常數から(9)式によつて計算した双極子能率 μ がど

無極性溶媒に有極性溶質を溶した場合溶液の全偏極 P は次の如く與へられる

$$P = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{M}{\rho} = P_1 f_1 + P_2 f_2$$

但し ϵ , M , ρ は夫々溶液の電媒常數、平均分子量、密度である。

P_1, P_2 は夫々溶質並に溶媒の分子偏極

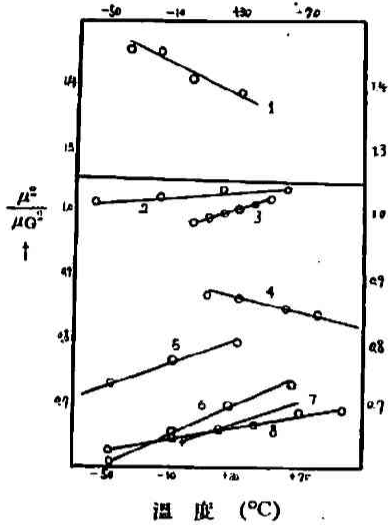
f_1, f_2 は夫々溶質並に溶媒のモル分率

P_1 は溶質の濃度と共に變化するが P_2 は不變と見做してよい。

$$\text{上式より } P_1 = \frac{P - P_2 f_2}{f_1}$$

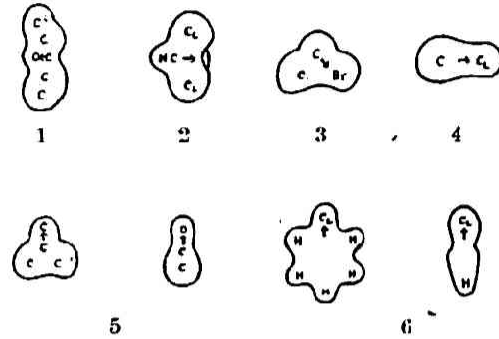
$f_1 \rightarrow 0$ 即ち無限大稀薄度に於ける P_1 の値を求め、此の場合有極性溶質分子はガス分子と同じ舉動をするものと考へ(1)式を利用して溶質分子の双極子能率 (μ_s) を決定することが出来る。

の程度に μ_G と違ふか各温度に於て比較したのが第2圖である。温度の上昇と共に減少すると考へられる會合誤差の定性的な評價が第3圖に示す分子模型の考察によつて第2圖からなされる。第3圖の分子模型は Pauling によつて與へられた van der Waals 半径と結鎖の長さをと



第二圖

- | | |
|-------------|------------|
| 1. 酢エチルエーテル | 2. クロ、ホルム |
| 3. アセトン | 4. ニトロベンゼン |
| 5. 臭化エチル | 6. 沃化エチル |
| 7. ベンゾニトリル | 8. 鹽化ベンゼン |



第三圖

- | | |
|-------------|-----------|
| 1. 酢エチルエーテル | 2. クロ、ホルム |
| 3. 臭化エチル | 4. 鹽化メチル |
| 5. アセトン | 6. 鹽化ベンゼン |
- 5, 6 は同一分子模型を正面及び側面から見た圖である

目安にして描かれたものである。有效双極子の位置は短い矢によつて示される。Onsager の分子模型は大體クロ、ホルムやアセトンに就いては實在のものに妥當してゐることが第(2)圖から認められる。 $\frac{\mu^2}{\mu_G^2}$ の値が、クロ、ホルムに對しては1より稍大であり、又アセトンに對しては1より稍小である點からみて夫々前者には coassociation の誤差、後者には contraassociation の誤差の存在を期待することが出来る。エーテルは、比較的大なる coassociation の誤差があることが期待される。鹽化物に於てはメチル、エチル、フェニルの順に増加して行く contra association の存在を期待出来る。此等の場合温度の上昇と共に $\frac{\mu^2}{\mu_G^2}$ が1に近付くが1にはならない。此の點から見て(9)式を用ひて得られた結果は餘り満足されないことが解る。そこで光學的異方性を考慮に入れた計算を行つてみる。此の場合 n_1^2 の計算は次の様にする。

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{H}{\rho} = (P_E + P_A)_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha} (P_E + P_A) \dots \dots \dots (14)$$

α_1 及び α は夫々永久双極子の軸の方向に於ける分子偏極及び總ゆる方向に於ける平均の分子偏極である。 $\frac{\alpha_1}{\alpha}$ の値はガス體の偏光解消の實驗値を以て計算される。(14)式の假定は勿論近似値であるが大なる誤差の原因ともならない。斯様にして(13)式を用ひて求めた μ と同じ物質のガス體から求めた μ_G とを比較してみたのが第4圖である。此の場合誤差の符號は總ての場合に於て分子構造の知識を土臺にしてなされた豫言と一致し $\frac{\mu^2}{\mu_G^2}$ の値は温度の上

昇と共に1に近付く、光學的異方性を考慮すれば Onsager の理論と實驗結果とは可なりよく一致することが解る。此の結果は合合誤差の大きさの尺度を示すものと考へられる。

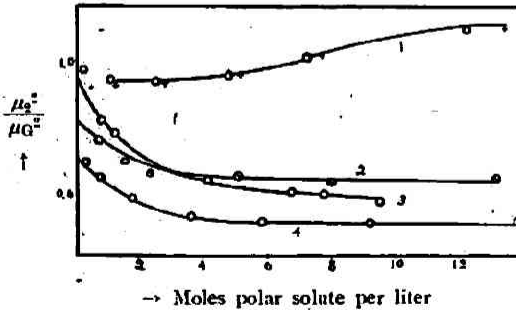
VII. Onsager の説の有極性溶液への適用

Onsager⁴⁾ は有極性溶液の電媒常数を説明するため (9) 式を擴張した。彼と同じやり方によつて (13) 式の擴張形であり、有極性分子の光學的異方性を考慮に入れた式が導かれる。無極性溶媒に單一有極性溶質を溶かした溶液に對して次の式が與へられる。

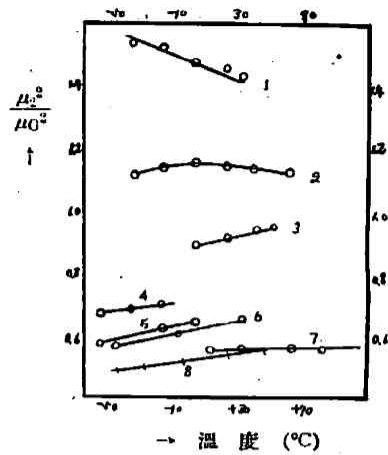
$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = \frac{4\pi N_2}{9kT} \mu_2^2 \frac{(n_2^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{2\epsilon + n_2^2} + \frac{3\theta_2(n_2^2 - 1)}{(2\epsilon + n_2^2)} + \frac{3\theta_1(n_1^2 - 1)}{2\epsilon + n_1^2} \dots (15)$$

茲に N_2 は溶液 1cc. 中に含まれてゐる有極性分子の數 θ_2 , θ_1 は夫々溶質並に溶媒によつて占められてゐる部分の容積, n_2 は有極性分子の平均屈折率, n_1 は永久双極子の軸の方向に於ける偏極に對する屈折率。

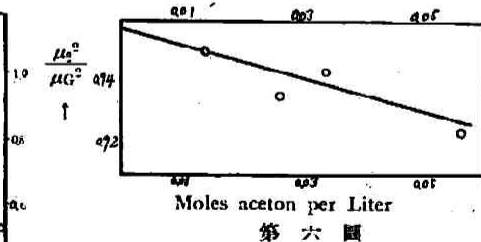
(15) 式によつて有極性溶質に對する μ_2^2 の値を計算し、これと同じ物質のガス體の場合の値 μ_0^2 とを比較し溶質の濃度の函數として表はしたのが第5圖である。豫期せる如く臭化エチルと鹽化ベンゼンとに於ては、濃度の減少と共に1に近付く。クロ、ホルムに見られる様相は理解に苦しむが電媒常数測定上の僅かの誤差か、 n^2 の値の選擇による誤差か、それとも reaction field の誤差によるもの解らない。第6圖の非常に稀薄なアセトンのベンゼン溶液の電媒常数から計算された曲線は充分満足のゆくものであるが、此の場合の合合誤差は全く小さい、此の曲線を無限大稀釋度に外挿して得られる μ_2^2 の値を用ひ $\frac{\mu_2^2}{\mu_0^2}$ を求めてみると 0.96



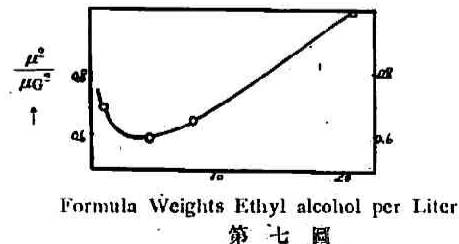
第五圖
1. クロ、ホルム (0.40°C; +, -50°C)。
2. 臭化エチル (40°C)
3. 鹽化ベンゼン (50°C)
4. 臭化エチル (-90°C)



第四圖
1. ジエチルエーテル 2. クロ、ホルム 3. アセトン 4. 鹽化メチル 5. 臭化メチル 6. 臭化エチル 7. エトロベンゼン 8. 鹽化ベンゼン



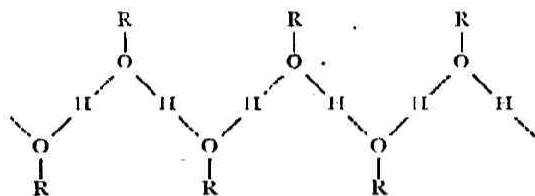
第六圖



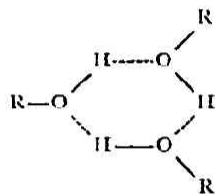
第七圖

となり丁度1にならない、これは無限大の稀薄度に於ても reaction field の誤差が實在するものであらう。

第7圖は 20°C に於ける酒精のベンゼン溶液に對する $\frac{\mu_2^2}{\mu_0^2}$ の値を酒精の濃度の函數として圖示したものである。此の μ_2^2 の計算に際しては酒精中に偏極楕圓體の存在が知られてゐないから n_{01}^2 は n_2^2 に等しいと置いてある。こゝに得られた曲線は次の様に解釋される。濃厚な溶液中では高級の重合體が澤山あることが期待される。その多くは曲り易い第8圖の様な鎖狀體をなしてゐるものと推定される。此等の鎖狀體は大なる能率を有し、その存在が μ_2^2 の平均の値の増加となる。



第八圖



第九圖

此の鎖狀體は環を作ることも可能であり、環を作ると特別の Hydrogen bond の生成によつて安定化され、この傾向が含まれてゐるエントロピーの減少によつて逆はれる、もつと稀薄な溶液に於ては低級の重合體が出來、この場合は環を作る傾向が大となり、環生成に當つてエントロピーの減少は、長い結鎖のものよりも小である。

第9圖の如き能率零の三重合體に對して可能な構造から見られる如く、環狀體の双極子能率は小さくなるであらう。斯様な環狀體の澤山存在することが第7圖の曲線の最小値を示すことになるであらう。なほ低濃度に於ては單重合體が多くなり、そして $\frac{\mu_2^2}{\mu_0^2}$ の値は大體1に近づく。酒精の場合の曲線を説明するためには稀薄なヘキサン溶液に於ては二重合體の安定な分子配列が cyclic のものであると假定するを要する。今の所一價アルコールの環狀二重合體の存在を實證する實驗例はないから更に検討の餘地がある。

VIII. 結 語

以上有極性液体の電媒常数に關する見解の最近に至る迄の進展の様を一通り述べた。一般電媒質の概念に基礎を與へた Debye の理論も有極性液体には適用出來ないためにこれに代るべき種々の説が提出された。その中でも Onsager の説は Debye の理論の難點となつてゐる Clausius-Mossotti の内部電場に修正を加へたものである。更に此の Onsager の説に有極性分子の光學的異方性を考慮に入れて修正したものによつて、有極性液体中の分子の様相を定性的ではあるが論ずることが可能となつた譯である。勿論此の方法が萬能と云ふのではないが液體系研究の一助としての手掛りを得るには充分である。

文 献

- 1) J. N. Wilson, *Chem. Rev.*, 25, 377, (1939).
- 2) P. Debye, *Physik. Z.*, 36, 100, 193 (1935).
- 3) R. H. Fowler, *Proc. Roy. Soc., A*, 149 (1935).
- 4) R. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486 (1936).
- 5) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 7, 911 (1939).
- 6) A. E. van Arkel & J. L. Snoek, *Physik. Z.*, 35, 662 (1932); 35, 187 (1934); *Trans. Farad. Soc.*, 30, 707, (1934).
- 7) (1) 式の誘導法の詳細に就ては P. Debye, *Polar molecules*, 27 (1929); C. P. Smyth, *Dielectric Constant and Molecular Structure* 17, (1930); R. J. W. Le Fevre, *Dipole Moments*, 1 (1933); 水島三一郎, 分子構造論の諸問題, 13 (昭15).
- 8) J. H. van Vleck, *J. Chem. Physik.*, 5, 320, 556 (1937).
- 9) F. H. Müller, *Physik. Z.*, 34, 688 (1933); *Trans. Faraday. Soc.*, 30, 729 (1934).
- 10) R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1031 (1934); *Physik. Z.*, 35, 59 (1934).
- 11) C. J. F. Böttcher, *Physica*, 6, 59 (1939).