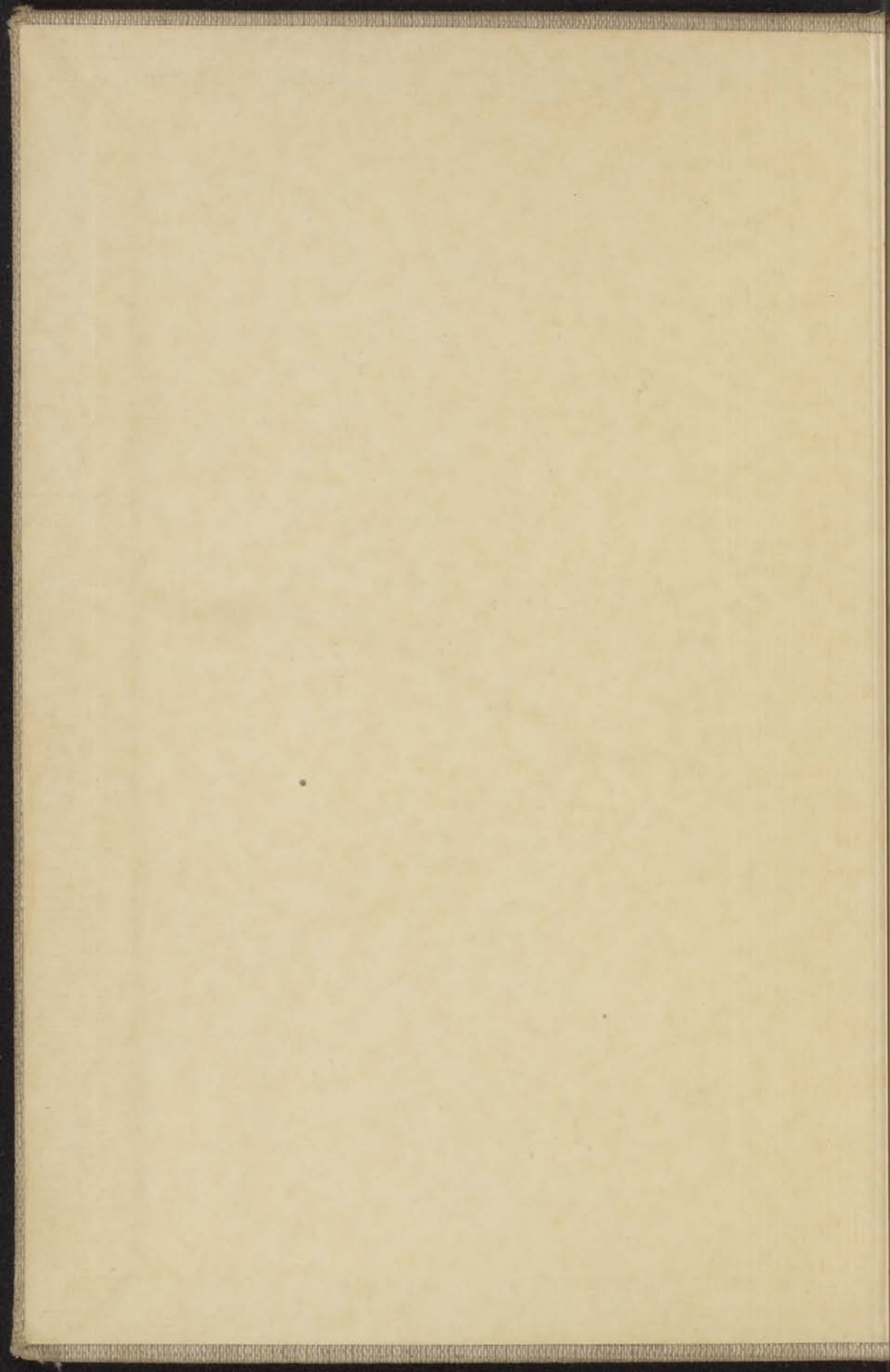


14B  
183

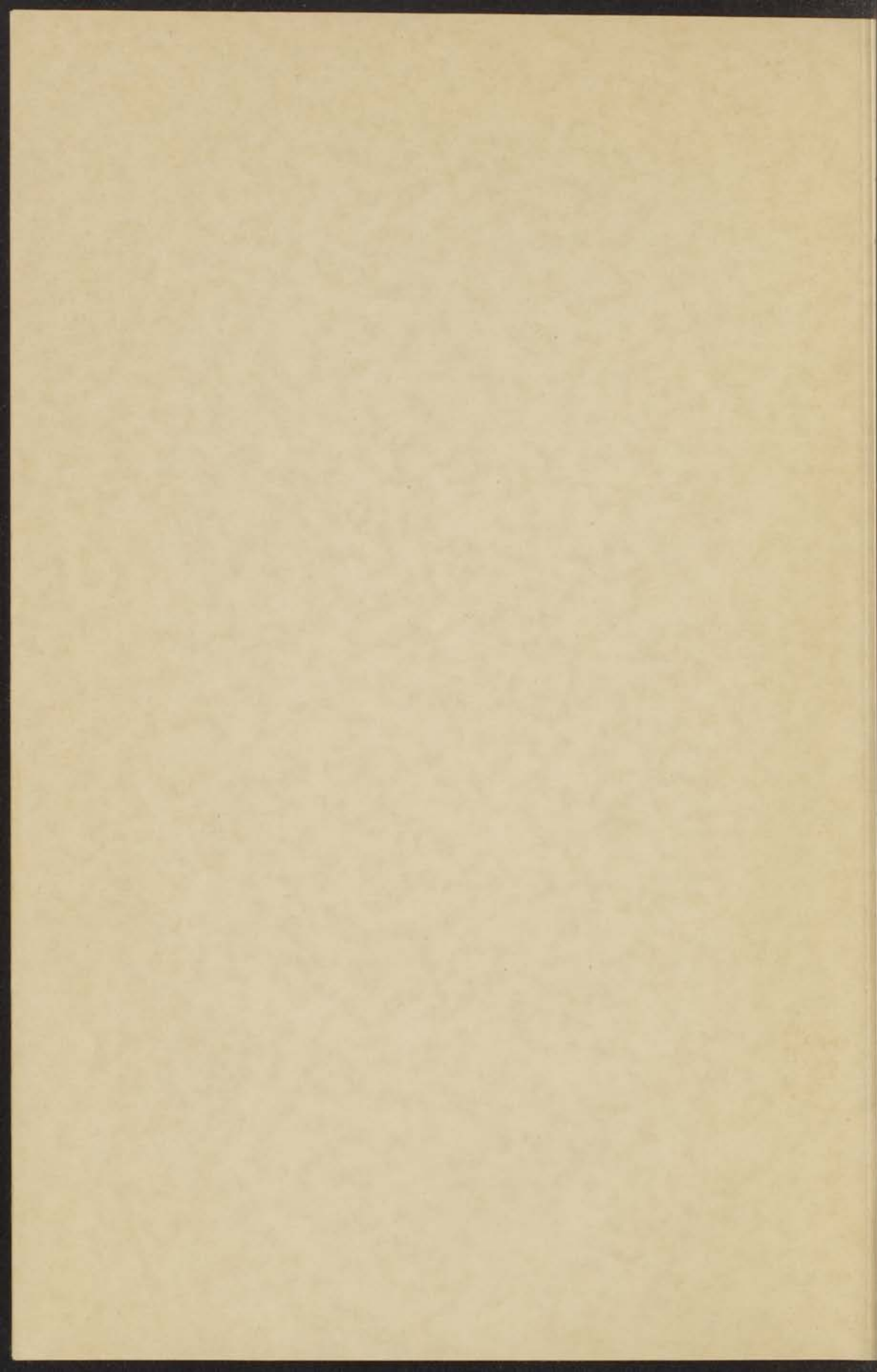
40

DE DIËLECTRISCHE  
CONSTANTE  
VAN VLOEISTOFFEN

C. J. F. BÖTTCHER



ANORGANISCH CHEMISCH LABORATORIUM  
LEIDEN.





DE DIËLECTRISCHE CONSTANCE VAN VLOEISTOFFEN

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

# DE DIËLECTRISCHE CONSTANCE VAN VLOEISTOFFEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD  
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN  
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN  
DEN RECTOR MAGNIFICUS DR FRED. MULLER,  
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN  
EN WIJSBEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS-  
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG  
16 APRIL 1940, DES NAMIDDAGS TE VIER UUR

DOOR

CARL JOHANN FRIEDRICH BÖTTCHER

GEBOREN TE ROTTERDAM

DRUKKERIJ „LUCTOR ET EMERGO” — LEIDEN

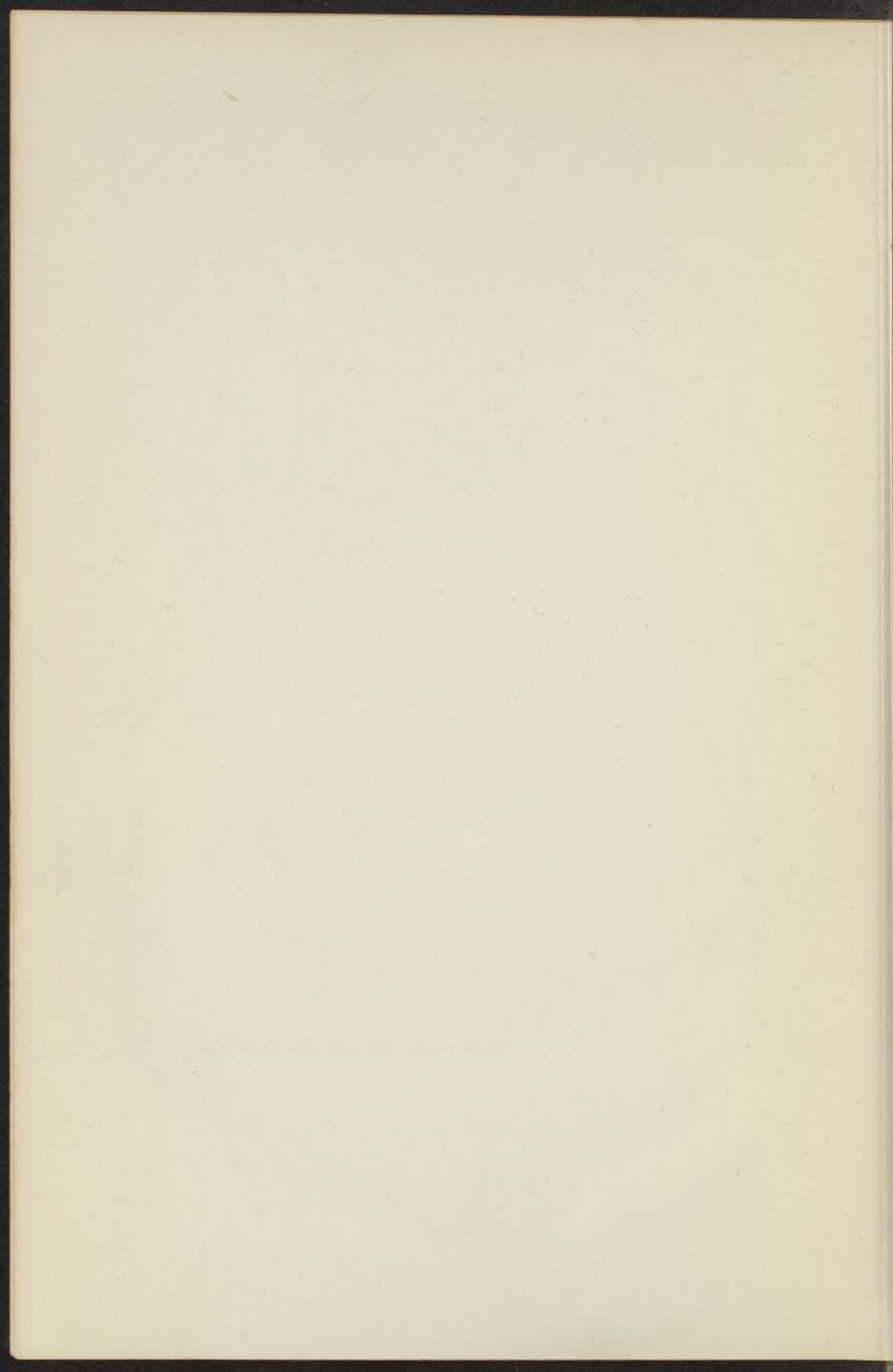
DE BIJLECTISCHE CONSTANTEN  
VAN VLOEISTOFFEN

TOEGELIJDIG MET VERVOLGENDE VERHAAL VAN  
HET VERHOUDEN TUSSEN DE BIJLECTISCHE  
CONSTANTEN EN DE VLOEISTOFFEN  
VAN WELKE HET VERHOUDEN  
TOEGELIJDIG MET VERVOLGENDE VERHAAL VAN  
HET VERHOUDEN TUSSEN DE BIJLECTISCHE  
CONSTANTEN EN DE VLOEISTOFFEN  
VAN WELKE HET VERHOUDEN  
TOEGELIJDIG MET VERVOLGENDE VERHAAL VAN  
HET VERHOUDEN TUSSEN DE BIJLECTISCHE  
CONSTANTEN EN DE VLOEISTOFFEN  
VAN WELKE HET VERHOUDEN

DE BIJLECTISCHE CONSTANTEN  
VAN VLOEISTOFFEN



*Aan allen, die mij dierbaar zijn.*



Promotor: Prof. Dr A. E. VAN ARKEL

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF TORONTO

## INHOUD.

Inleiding . . . . .	Blz. 1
---------------------	-----------

### HOOFDSTUK I

#### Theoretisch gedeelte.

De diëlectrische constante $\epsilon$ . . . . .	4
Het inwendige veld $E_i$ . . . . .	5
Het holteveld $E_h$ . . . . .	6
Het reactieveld R van een dipool . . . . .	7
Het richtende veld $E_r$ . . . . .	10
De formule van Debye . . . . .	12
De formule van van Arkel en Snoek . . . . .	13
De formules van Onsager . . . . .	14
De formule van Sugden . . . . .	20
De formule van Wyman . . . . .	20
De formule van Müller . . . . .	21

### HOOFDSTUK II

#### Experimenteel gedeelte.

Apparaat . . . . .	23
Ijkvloeistoffen . . . . .	25

### HOOFDSTUK III

#### Toetsing der formules.

Onverdunde dipoolvloeistoffen . . . . .	28
a) organische verbindingen . . . . .	31
b) anorganische verbindingen . . . . .	34
c) kleine dipoolmomenten . . . . .	38
d) associatie- en verzadigingsverschijnselen . . . . .	41
e) extreme gevallen . . . . .	43



	Blz.
Mengsels van niet-polaire vloeistoffen . . . . .	45
Mengsels van een dipoolvrije vloeistof en een dipoolstof . . . . .	49
Mengsels van twee dipoolvloeistoffen. . . . .	57

#### HOOFDSTUK IV

##### Afleiding of nadere beschouwing van enkele formules.

De polarisatie $P$ . . . . .	59
Het inwendige veld $E_i$ . . . . .	59
Het holteveld $E_h$ . . . . .	60
Het reactieveld $R$ van een dipool . . . . .	62
Summary. . . . .	65
Litteratuurlijst . . . . .	68
Stellingen . . . . .	71

## INLEIDING.

---

De diëlectrische constante staat in direct verband met de verandering die de materie ondergaat onder invloed van een storend electricisch veld. Het moet dus mogelijk zijn uit metingen van de diëlectrische constante  $\epsilon$  iets te weten te komen omtrent de ladingsverdeeling in het molecule.

Reeds vóór 1900 was van vele vloeistoffen  $\epsilon$  bekend, vooral door het werk van Drude <sup>11)</sup>, die van honderden vloeistoffen  $\epsilon$  bepaalde. Systematische onderzoeken over het verband tusschen  $\epsilon$  en de bouw der moleculen werden echter eerst verricht nadat Nernst en Thomson de regel hadden opgesteld, dat het dissocieerend vermogen van een oplosmiddel des te grooter zou zijn naarmate  $\epsilon$  grooter is.

Schlundt <sup>12)</sup> en Walden <sup>13)</sup> bepaalden om deze regel te controleeren  $\epsilon$  van zeer vele vloeistoffen. Het bleek, dat de regel van Nernst en Thomson slechts beperkte geldigheid heeft. Pogingen van Walden om het verband tusschen  $\epsilon$  en andere physische constanten op te sporen hadden slechts weinig resultaat.

In 1912 toonde Debye <sup>14)</sup> aan, dat twee moleculaire grootheden verantwoordelijk zijn voor de diëlectrische constante, namelijk de polariseerbaarheid  $\alpha$  en het permanente dipoolmoment  $\mu$ . Voordien had men ook bij theoretisch-physische beschouwingen over  $\epsilon$  geen rekening gehouden met de mogelijkheid, dat in het neutrale molecule de zwaartepunten van positieve en negatieve lading meestal niet samenvallen, dus dat het molecule een permanent dipoolmoment heeft.

Weliswaar kwam Reinganum <sup>28)</sup> reeds in 1903 tot deze overtuiging op grond van beschouwingen over de toestandsvergelijking, doch Debye was de eerste, die het verband tusschen dit permanente dipoolmoment en  $\epsilon$  aantoonde.

Aanvankelijk paste Debye zijn theorie zoowel op gassen als op vloeistoffen toe, doch al spoedig bleek, dat de aldus bere-

kende dipoolmomenten in gas- en vloeistoftoestand sterk verschilden. Zoo berekende Debye voor nitrobenzol in de vloeistof een moment, dat ongeveer 65 % lager was dan het later aan nitrobenzoldamp gemeten moment.

Ter verklaring van deze afwijking werd vooral ook door Debye aangenomen, dat dipoolvloeistoffen sterke associatie zouden vertoonen. Hierbij zouden dan dubbelmoleculen met dipoolmoment nul ontstaan, waardoor het gemiddelde moment kleiner zou worden. Op grond van deze voorstelling zouden de meeste organische vloeistoffen voor meer dan de helft geassocieerd zijn, hetgeen o.a. uit chemisch oogpunt niet zoo waarschijnlijk is, terwijl bovendien onbegrijpelijk is, waarom juist die associaties de voorkeur zouden hebben, waarbij het dipoolmoment verkleind wordt.

*dit is nu enigszins  
begrijpelijk van  
asymmetrisch  
gelegen dipolen*

De theorie van Debye bleek nog wel op te gaan voor zeer verdunde oplossingen van dipoolstoffen in een dipoolvrij oplosmiddel. Door extrapolatie voor oneindige verdunning kan dan het dipoolmoment berekend worden. Met behulp van deze methode zijn van ongeveer tweeduizend verbindingen de dipoolmomenten bepaald. Het is echter vooral de laatste jaren gebleken, dat de met deze methode bepaalde momenten over het algemeen iets lager zijn dan die welke in de gastoestand gevonden worden. Door Müller<sup>10)</sup> werd een empirische formule opgesteld, die het verband aangeeft tusschen deze afwijking en de diëlectrische constante van het gebruikte oplosmiddel.

Ook nog na 1912 werd door vele onderzoekers niet alleen  $\epsilon$  van verdunde oplossingen gemeten, maar ook van geconcentreerde oplossingen en onverdunde dipoolvloeistoffen, hoewel in deze gevallen het verband tusschen  $\epsilon$  en  $\mu$  voorloopig nog onbekend was.

Verskillende empirische formules, die dit verband weer zouden geven, werden voorgesteld; de meeste echter bleken slechts in een beperkt aantal gevallen op te gaan.

De belangrijkste is die van van Arkel en Snoek<sup>2)</sup>. Deze formule geeft goede resultaten, behalve in het geval van associeerende vloeistoffen.

In 1936 stelde Onsager<sup>1)</sup> de hypothese op, dat de afwij-



kingen van de theorie van Debye in dipoolvloeistoffen veroorzaakt worden door het „reactieveld” van de dipool. Hij toonde aan, dat één van de door hem afgeleide formules bij benadering overeenstemt met een empirische formule van Wyman<sup>3)</sup>, doch deed verder geen moeite de bruikbaarheid van zijn formules te controleren.

In deze dissertatie wordt de theorie van Onsager verder uitgewerkt en aan de praktijk getoetst, gedeeltelijk aan eigen metingen, doch grootendeels aan de hand van het zeer uitgebreide feitenmateriaal, dat op het gebied van  $\epsilon$  reeds bekend is.

Het blijkt, dat alleen reeds uit het invoeren van het reactieveld de empirische formule van van Arkel en Snoek volgt. Ook blijkt de theorie van Onsager in overeenstemming te zijn met verschillende andere empirische formules o.a. met de reeds genoemde regel van Müller.

Uit  $\epsilon$  van zuivere dipoolvloeistoffen worden met de formule van Onsager momenten berekend, die over het algemeen zeer goed met de gevonden momenten in damp en verdunde oplossingen overeenstemmen. Bij verbindingen, die algemeen als „associeerend” bekend staan, treden afwijkingen op, die op eenvoudige wijze verklaard kunnen worden.

De diëlectrische constante van de onverdunde dipoolvloeistof blijkt dus een belangrijk hulpmiddel te zijn om het dipoolmoment te berekenen. Alleen reeds uit de genoemde metingen van Drude, Schlundt, Walden, e.a. is het mogelijk om honderden tot dusver onbekende dipoolmomenten te berekenen.

Het zou echter onjuist zijn het berekenen van dipoolmomenten als doel van de formules van Onsager te beschouwen. Daartoe zijn bij de afleiding nog te veel vereenvoudigingen gebruikt. Veel belangrijker is, dat we uit eventuele afwijkingen tusschen de op deze wijze berekende momenten en in de damp gemeten waarden conclusies omtrent de vloeistoftoestand kunnen maken.

Tenslotte blijken ook de formules voor mengsels uitstekende resultaten te geven. Het is zelfs mogelijk om uit metingen aan mengsels van twee dipoolvloeistoffen de dipoolmomenten van beide componenten te berekenen.

## HOOFDSTUK I.

### THEORETISCH GEDEELTE.

#### De diëlectrische constante.

Bevindt zich een niet-geleider in een homogeen electricch veld, dus bijvoorbeeld tusschen de twee platen van een geladen condensator, dan treden twee verschijnselen op:

1. De zwaartepunten van de positieve en de negatieve ladingen in de moleculen worden verder uit elkaar gebracht; de moleculen worden gepolariseerd.
2. Voor zoover deze zwaartepunten ook zonder uitwendig veld niet samenvallen, d.w.z. indien de moleculen een permanent dipoolmoment bezitten, tracht het veld de dipolen te richten, hetgeen wordt tegengewerkt door de warmtebeweging der moleculen.

Het gevolg van deze verschijnselen is, dat de lading der condensatorplaten schijnbaar verminderd wordt doordat de positieve lading in de materie naar de negatieve condensatorplaat verschoven wordt en de negatieve lading naar de andere condensatorplaat.

Men verstaat onder de electriche veldsterkte  $\mathbf{E}$  in het diëlectricum de veldsterkte, die gemeten zou worden in een cilindervormige holte met lengteas in de richting der krachtlijnen en met zeer kleine doorsnede.

Daar de lading der condensatorplaten schijnbaar verminderd is, is deze veldsterkte  $\mathbf{E}$  kleiner dan de veldsterkte  $\mathbf{E}_0$  welke bij dezelfde lading der condensator gemeten zou worden, indien er geen materie tusschen de platen zou zijn. Onder de diëlectrische verschuiving  $\mathbf{D}$  verstaat men de veldsterkte, die gemeten



zou worden in een holte begrensd door twee vlakken loodrecht op de krachtlijnen op zeer kleine afstand van elkaar.

**D** is juist gelijk aan de genoemde veldsterkte  $\mathbf{E}_0$ , want op de twee aangebrachte vlakken zouden geïnduceerde ladingen ontstaan, die het effect van de schijnbare vermindering der condensatorlading weer compenseeren.

Het elektrische moment, dat per volume-eenheid in de materie geïnduceerd wordt, noemt men de polarisatie **P**.

Zoolang de veldsterkte van het inducerende veld niet te groot is, is dit moment rechtevenredig met die veldsterkte. De afstand, waarover de zwaartepunten van + en - lading ten opzichte van elkaar verschoven worden is namelijk zelfs bij zeer hoge veldsterkten daarmee evenredig, terwijl bij niet te lage temperatuur de warmtebeweging der moleculen het richten van de dipolen zoo sterk zal belemmeren, dat ook het hierdoor veroorzaakte moment evenredig met de veldsterkte is.

In dat geval is er sprake van een diëlectrische *constante*  $\epsilon$  en geldt:  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$  en  $\mathbf{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}$  (zie pag. 59).

Is de veldsterkte echter zoo groot, dat het richten van de dipolen tamelijk volledig begint te worden, dan spreekt men van *verzadiging*; de toename van **D** met **E** is nu niet meer lineair;  $\epsilon$  neemt dan af bij toenemende veldsterkte.

De diëlectrische constante  $\epsilon$  kan practisch bepaald worden door de verandering van de capaciteit van de condensator na te gaan bij het aanbrengen van het diëlectricum. Deze wordt namelijk daarbij met  $\epsilon$  vermenigvuldigd.

### Het inwendige veld $\mathbf{E}_i$ .

Het veld, waarin een bepaald molecule in de materie zich bevindt, zal tusschen **D** en **E** in liggen. Om dit veld te bepalen, zou men het molecule weg moeten nemen en daarbij de toestand in het omringende diëlectricum onveranderd laten. De hierdoor ontstane holte heeft een vorm, die tusschen de twee extreme cilindervormige resp. doosvormige holten inligt. In de

gastoestand, waar de gemiddelde afstand der moleculen groot is, vindt men voor dit inwendige veld:

$$\mathbf{E}_i = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E}$$

welke formule ook nog voor een regelmatige rangschikking der moleculen in vaste stof of vloeistof bewezen kan worden. De afleiding van deze formule wordt op pag. 59 besproken.

Voor een willekeurige vloeistof staat de juistheid van deze formule niet vast; we mogen echter wel aannemen, dat in ieder geval deze formule voor  $\mathbf{E}_i$  hier een goede benadering is. Dit blijkt trouwens reeds uit het feit, dat de formule van Debye, die op deze formule voor het inwendige veld steunt voor verdunde oplossingen van dipoolstoffen in een dipoolvrij oplosmiddel (dus voor vloeistoffen!) goede resultaten geeft.

### Het holteveld $\mathbf{E}_h$ .

We kunnen ook een „werkelijke” bolvormige holte in het diëlectricum aanbrengen, waarbij dus de toestand in de omringende materie wel verandert tengevolge van het maken van de holte. Van dit bekende probleem uit de electrostatica is de oplossing, dat indien in het diëlectricum vóór het aanbrengen van de holte een homogeen veld met veldsterkte  $\mathbf{E}$  heerschte er in de holte ook een homogeen veld ontstaat met veldsterkte

$$\mathbf{E}_h = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E}$$

We zullen dit het holteveld noemen.

De afleiding van deze formule wordt op pag. 60 besproken.

Het verschil tusschen holteveld en inwendige veld is des te grooter naarmate  $\varepsilon$  grooter is, hetgeen uit onderstaande tabel blijkt:

$\epsilon$	$E_h/E$	$E_i/E$
1	1.00	1.00
2	1.20	1.33
3	1.29	1.67
10	1.43	4.00
30	1.47	10.67
80	1.49	27.33

Terwijl dus  $E_h$  een limiet 1.5 E heeft, neemt  $E_i$  lineair toe met  $\epsilon$ .

### Het reactieveld R van een dipool.

1. Van een dipoolvloeistof *zonder uitwendig veld* kunnen we ons het volgende beeld maken:

Een bepaald dipoolmolecule veroorzaakt om zich heen een inhomogeen veld, waarvan de veldsterkte evenredig is met het dipoolmoment  $\mu$ .

Dit veld richt en polariseert de omringende dipoolmoleculen. Het gevolg is, dat deze omringende moleculen weer een veld veroorzaken ter plaatse van de dipool zelf, dat om symmetrie-redenen dezelfde richting zal hebben als de dipool en ook weer evenredig zal zijn met het dipoolmoment  $\mu$ , indien geen verzadigingsverschijnselen optreden.

Dit veld noemde Onsager het reactieveld **R**.

$$\text{Dus: } R = f\mu.$$

Hoewel het begrip „reactieveld” reeds lang gebruikt werd, is Onsager de eerste geweest, die de factor  $f$  berekende. Bij deze berekening nam hij een starre dipool  $\mu$  in het middelpunt van een bolvormige holte met straal  $r$  in een diëlectricum. Voor de factor  $f$  vond hij in dat geval:

$$f = \frac{1}{r^3} \cdot \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \quad (\text{afleiding op pag. 62}).$$

Hij veronderstelde nu, dat deze formule ook nog geldt voor



een holte ter grootte van een molecule (dus als  $\frac{4}{3}\pi r^3 = 1/N$  waarin  $N =$  aantal moleculen per cc). Dan is

$$f = \frac{4}{3}\pi N \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}$$

2. Een andere methode om de factor  $f$  te berekenen ontleenen we aan het verschil tusschen het holteveld en het inwendige veld bij een diëlectricum, dat zich in een uitwendig veld bevindt.

Dit verschil wordt blijkbaar veroorzaakt, doordat we bij de afleiding van het inwendige veld de omringende materie onveranderd laten.

Noemen we nu de straal van de holte  $r$ , dan was toen de holte nog met materie gevuld was hierin een dipool geïnduceerd ter grootte  $\frac{4}{3}\pi r^3 \mathbf{P}$  want  $\mathbf{P}$  is het geïnduceerde moment per volume-eenheid.

Het reactieveld van deze dipool is dus  $f \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \mathbf{P}$  en zal nu juist het verschil tusschen het inwendige veld en het holteveld zijn.

$$\text{Dus} \quad f \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \mathbf{P} = \mathbf{E}_i - \mathbf{E}_h$$

$$f \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E} - \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E}$$

$$\text{dus} \quad f = \frac{1}{r^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}$$

We vinden op deze wijze dus inderdaad dezelfde factor  $f$  als door Onsager berekend werd.

Dit was te verwachten, want de benaderingen, die Onsager gebruikte, zijn dezelfde als die, welke men gebruikt bij de afleiding van de formule voor het inwendige veld (bolvormig molecule en isotrope omgeving).

De veel omstreden factor  $\frac{\varepsilon + 2}{3}$  in het inwendige veld is dus ook nog in de theorie van Onsager behouden gebleven bij enkelvoudige dipoolvloeistoffen.

3. Bij de berekening van het reactieveld van een polariseerbare dipool <sup>4)</sup> moeten we rekening houden met het feit, dat door zijn eigen reactieveld R de dipool met een bedrag  $\alpha R$  vergroot wordt als  $\alpha$  de polariseerbaarheid is.

Dus dan voldoet R aan de betrekking

$$R = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} (\mu + \alpha R)$$

Nu is 
$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Hierin is n de brekingsindex voor  $\lambda \rightarrow \infty$ ; de beteekenis van n wordt uitvoerig besproken in hoofdstuk III. Vullen we deze betrekking in, dan krijgen we door algebraïsche herleiding

$$R = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + n^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \mu$$

Zeer belangrijk is, dat deze formule ook voor oplossingen geldig blijft, want omtrent de aard van het omringende diëlectricum is geen veronderstelling gemaakt. In dat geval hebben N en n betrekking op de onverdunde dipoolvloeistof, doch  $\varepsilon$  op het mengsel.

4. Het reactieveld is — evenals b.v. de veldsterkte in de naaste omgeving van een ion — zeer groot in vergelijking tot de veldsterkten, die in het laboratorium verkregen worden. Zoo berekenen we voor R bij kamertemperatuur:

nitrobenzol	42 · 10 <sup>6</sup> volt/cm
chloroform	10 · 10 <sup>6</sup>
water	93 · 10 <sup>6</sup>

Door het reactieveld wordt de dipool in aanzienlijke mate vergroot.

Voor de verhouding  $\frac{\mu + \alpha R}{\mu} = \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3}$  vinden we:

nitrobenzol	1.41
chloroform	1.22
aceton	1.22
water	1.25
methyljodide	1.31



Natuurlijk zullen we onder het dipoolmoment van het molecule steeds blijven verstaan het moment van het vrije molecule (dus in de damp). Toch is het wel belangrijk, dat in de vloeistof het moment tengevolge van het reactieveld eigenlijk veel grooter is.

5. Van belang is ook de energie van de dipool in zijn eigen reactieveld.

Deze is per grammolecule  $\frac{1}{2} N_L \mu R$  (als  $N_L =$  getal van Loschmidt) hetgeen dus de bijdrage van de dipolen tot de cohaesie-energie voorstelt. Voor nitrobenzol wordt dit b.v. bij kamertemperatuur  $7.3 N_L kT$ ; bij het kookpunt  $3.3 N_L kT$  op een totale verdampingswarmte van  $11 N_L kT$ . Dit is een plausibel resultaat; daar het kookpunt van nitrobenzol  $130^\circ$  hooger ligt dan dat van benzol, is zeker een belangrijke dipoolbijdrage tot de cohaesie-energie te verwachten. Bij chloroform vinden we voor deze energie slechts  $\frac{1}{2} N_L kT$ ; bij aether nog minder. Inderdaad ligt het kookpunt van aether slechts  $35^\circ$  hooger dan dat van butaan.

Daar de London—van der Waals bijdrage tot de cohaesie-energie niet nauwkeurig berekend kan worden, is het helaas niet mogelijk een en ander nader uit te werken.

### Het richtende veld $E_r$ .

Doordat het uitwendige veld een richtende werking op de dipool uitoefent, draagt deze bij tot de diëlectrische constante. Geven we de gemiddelde grootte van de cosinus van de hoek, die de dipool met de veldrichting maakt, weer door  $\overline{\cos \varphi}$ , dan krijgt namelijk de dipool een gemiddelde component in de veldrichting ter grootte  $\overline{\mu \cos \varphi}$  en draagt dus bij tot de polarisatie.

Het is reeds kwalitatief te begrijpen, dat het reactieveld dit richteffect zal tegenwerken, want tengevolge van de aanwezigheid van dit reactieveld is de dipool met een energie  $\mu R$  aan zijn momentane richting gebonden. Dit beeld werd trouwens reeds door van Arkel en Snoek als grondslag voor hun empirische formule gebruikt. Ze onderstelden dat de wisselwerkingsenergie van de dipool met zijn omgeving op analoge

*immers  
niet alleen  
dipool zelf,  
doch ook de  
omringende  
dipolen kunnen  
van richting  
veranderen.*

wijze als de energie van de warmtebeweging het richten van de dipool tegenwerkt.

Bij de afleiding van de formule van Debye wordt het richtende veld gelijk aan het inwendige veld genomen; men neemt dan dus aan, dat het veld, waarin het molecule zich gemiddeld bevindt, het richtende veld is.

Een deel van dit inwendige veld blijkt nu echter afkomstig te zijn van het reactieveld van de dipool.

Onsager nam daarbij stilzwijgend aan, dat de omgeving van de dipool zoo snel de bewegingen van deze dipool kan volgen, dat steeds het reactieveld dezelfde richting als de dipool heeft. Volgens Van Vleck <sup>69)</sup> zou dit niet in overeenstemming zijn met de relaxatietijden, doch kort geleden deelde Debye mede <sup>6)</sup>, dat uit metingen van de frequentieafhankelijkheid der dielectrische constante inderdaad relaxatietijden volgen, die de gemaakte veronderstelling rechtvaardigen.

Dan zal, wanneer de dipool een gemiddelde waarde  $\overline{\mu \cos \varphi}$  in de veldrichting krijgt, het reactieveld bijdragen tot het inwendige veld met een bedrag  $R \overline{\cos \varphi}$ .

Dit deel van het inwendige veld werkt echter niet richtend op de dipool, dus kunnen we een en ander als volgt quantitatief weergeven:

$$E_r = E_i - R \overline{\cos \varphi}$$

Voorals bij groote dipoolmomenten blijkt het richtende veld veel kleiner te zijn dan het inwendige veld. Zou de dipool niet polariseerbaar zijn, dan zou dit richtende veld juist gelijk zijn aan het holteveld. Het veld  $E_r$  induceert echter in het molecule een moment  $\alpha E_r$  en het reactieveld van deze geïnduceerde dipool, die wèl steeds dezelfde richting als het uitwendige veld heeft, bedraagt

$$f \alpha E_r = \frac{4}{3} \pi N \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \alpha E_r = \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} E_r$$

We kunnen dus  $E_r$  berekenen uit de impliciete vergelijking:

$$E_r = E_h + \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot E_r$$

waaruit volgt:

$$\mathbf{E}_r = \frac{\varepsilon (n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \mathbf{E}$$

Deze formule is natuurlijk ook in het geval van mengsels te gebruiken. Dan heeft  $n$  betrekking op een bepaalde component, terwijl  $\varepsilon$  de diëlectrische constante van het mengsel is.

### De formule van Debye.

Daar  $P$  het geïnduceerde moment per volume-eenheid voorstelt, zal gelden:

$$P = N (\alpha E_i + \mu \overline{\cos \varphi})$$

Volgens de bekende berekening van Langevin is zoolang

$$\mu E_r \leq 3kT$$

$$\overline{\cos \varphi} = \frac{\mu}{3kT} E_r$$

dus

$$P = N \left( \alpha E_i + \frac{\mu^2}{3kT} E_r \right)$$

Nu is  $P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E$  en  $E_i = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$

Nemen we dus  $E_r = E_i$  dan gaat de vergelijking over in:

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

Dit is de bekende formule van Debye.

Bij mengsels wordt het rechterlid gesommeerd over de verschillende molecuulsoorten.

Voor een onverdunde dipoolvloeistof kunnen we gebruik maken van de betrekking

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

waardoor na eenige herleiding de formule van Debye overgaat in:

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



We zullen in hoofdstuk III aantonen, dat ook in het geval van de onverdunde dipoolvloeistof deze formule betekenis kan hebben n.l. bij zeer kleine dipoolmomenten.

In dat geval is het reactieveld zoo klein, dat deze correctie van geen belang is.

### De formule van Van Arkel en Snoek.

Door Van Arkel en Snoek <sup>2)</sup> werd voorgesteld de afwijkingen van de formule van Debye te ondervangen door de term  $\frac{\mu^2}{3kT}$  te wijzigen in  $\frac{\mu^2}{3kT + cN\mu^2}$ .

Zij kwamen hiertoe op grond van de volgende overweging: de wisselwerkingsenergie van een molecule ten opzichte van de omgeving is evenredig met  $\mu \cdot \frac{\mu}{r^3}$  dus met  $N\mu^2$ . Deze wisselwerkingsenergie  $cN\mu^2$  zal op analoge wijze als de warmtebeweging het richten van de dipool tegenwerken.

Met deze half-empirische formule werden zeer goede resultaten verkregen. De waarde van  $c$  bleek slechts zeer weinig te variëren en wel blijft  $\frac{3}{4\pi}c$  voor de verschillende verbindingen tusschen 1.0 en 1.5.

We kunnen nu op eenvoudige wijze aantonen, dat de formule van Van Arkel en Snoek direct volgt uit het invoeren van het reactieveld.

Daartoe gaan we weer uit van

$$P = N (\alpha E_i + \frac{\mu^2}{3kT} E_r)$$

$$\text{Nu is} \quad E_r = E_i - R \overline{\cos \varphi}$$

$$\text{dus} \quad E_r = E_i - \frac{\mu R}{3kT} E_r$$

$$\text{of} \quad E_r = E_i \cdot \frac{3kT}{3kT + \mu R}$$

Na invullen krijgen we

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

Daar  $R = cN\mu$  is inderdaad de term  $\mu R$  gelijk aan  $cN\mu^2$ .  
 Uit de formule voor het reactieveld volgt direct, dat

$$\frac{3}{4\pi} c = \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + n^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3}$$

Inderdaad blijkt deze grootheid zich voor de verschillende verbindingen tusschen 1.0 en 1.5 te bewegen.

### De formules van Onsager.

#### A. Onverdunde dipoolvloestof.

1. We gaan weer uit van de formule

$$P = N \left( \alpha E_i + \frac{\mu^2}{3kT} E_r \right)$$

Na invullen van

$$E_i = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$$

$$E_r = \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} E$$

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E$$

gaat deze formule over in:

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

Uit deze formule blijkt duidelijk, dat de correctie op de formule van Debye eerst belangrijk wordt, indien er een groot verschil tusschen  $\varepsilon$  en  $n^2$  bestaat.

Voor de factor  $\frac{3\varepsilon(n^2 + 2)}{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon + 2)}$  vinden we b.v. voor  $n^2 = 2$  de volgende waarden:



$\varepsilon$	factor
2	1
2,5	0,95
3	0,90
4	0,80
5	0,71
10	0,45

Is dus  $\varepsilon - n^2 = 0.5$  dan zijn de momenten, berekend met de formule van Debye slechts 2% te laag.

Gebruikmakende van  $\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  gaat de formule over in:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \cdot \frac{3\varepsilon(n^2 + 2)}{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon + 2)}$$

waaruit na algebraïsche herleiding volgt:

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

In hoofdstuk III A zullen we met deze formule tal van dipoolmomenten berekenen.

2. Anderzijds kunnen we deze formule natuurlijk ook afleiden <sup>4)</sup> uit

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \mu N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT + \mu R} \right)$$

door de gevonden formule voor R

$$R = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + n^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \mu$$

in te vullen.

Na eenige herleiding <sup>4)</sup> levert dit inderdaad dezelfde formule.

### B. Mengsels.

1. Hier kunnen we de formule voor het inwendige veld  $E_i = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$  in het geheel niet meer gebruiken. De reden is,

dat  $\frac{\varepsilon+2}{3}E$  de gemiddelde waarde over ruimte en tijd voorstelt. In een mengsel is de waarde van  $E_i$  echter verschillend ter plaatse van de verschillende molecuulsoorten.

Daartoe beschouwen we b.v. een mengsel van een polaire vloeistof en een niet-polaire vloeistof (oplosmiddel). Ter plaatse van een molecule van het *oplosmiddel* geldt

$$E_i = \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} E$$

want hier is  $E_i = E_r$ .

Dit is inderdaad kleiner dan  $\frac{\varepsilon+2}{3} E$ , want:

$$\frac{\varepsilon+2}{3} - \frac{\varepsilon(n^2+2)}{2\varepsilon+n^2} = \frac{3(\varepsilon-n^2)(\varepsilon-1)}{3(2\varepsilon+n^2)}$$

en daar  $\varepsilon$  van het mengsel groter is dan van het oplosmiddel is dit positief.

Daarentegen zal ter plaatse van een dipoolmolecule het inwendige veld tengevolge van de term  $R \overline{\cos \varphi}$  vaak vele malen groter zijn dan  $\frac{\varepsilon+2}{3} E$ .

2. We kunnen de formule  $E_i = \frac{\varepsilon+2}{3} E$  geheel omzeilen door gebruik te maken van de betrekking

$$E_{i_n} = E_{r_n} + R \overline{\cos \varphi_n}$$

waarin de index  $n$  betrekking heeft op de  $n^e$  component.

De formule

$$P = \sum_n N_n (\alpha_n E_{i_n} + \mu_n \overline{\cos \varphi_n})$$

gaat dan over in:

$$P = \sum_n N_n [\alpha_n E_{r_n} + (\mu_n + \alpha_n R_n) \overline{\cos \varphi_n}]$$

Nu is 
$$E_{r_n} = \frac{\varepsilon(n_n^2 + 2)}{2\varepsilon + n_n^2} E$$

$$P = \frac{\varepsilon-1}{4\pi} E$$

$$\overline{\cos \varphi_n} = \frac{\mu_n}{3kT} E r_n$$

$$\mu_n + \alpha_n R_n = \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n_n^2} \cdot \frac{n_n^2 + 2}{3} \mu_n \quad (\text{zie pag. 9})$$

Bij invullen krijgen we dus:

$$\varepsilon = 1 + \sum_n \left( 4\pi N_n \alpha_n \frac{\varepsilon (n_n^2 + 2)}{2\varepsilon + n_n^2} + \frac{4\pi N_n \mu_n^2}{9kT} \cdot \frac{\varepsilon (2\varepsilon + 1) (n_n^2 + 2)^2}{(2\varepsilon + n_n^2)^2} \right)$$

$$\text{Nu is} \quad \alpha_n = \frac{3}{4\pi N_L} R_n$$

waarin  $N_L$  getal van Loschmidt en  $R_n =$  de moleculairfractie voor  $\lambda \rightarrow \infty$ . (zie pag. 29).

Dus

$$\varepsilon = 1 + \sum_n \left( 3 \frac{N_n}{N_L} R_n \frac{\varepsilon (n_n^2 + 2)}{2\varepsilon + n_n^2} + \frac{4\pi N_n \mu_n^2}{9kT} \cdot \frac{\varepsilon (2\varepsilon + 1) (n_n^2 + 2)^2}{(2\varepsilon + n_n^2)^2} \right)$$

### 3. Het begrip volumefractie.

Wanneer we  $\varphi_1$  en  $\varphi_2$  cm<sup>3</sup> van de componenten 1 en 2 moeten mengen om 1 cm<sup>3</sup> mengsel te krijgen, noemt men  $\varphi_1$  en  $\varphi_2$  de „volumefracties” van die componenten.

Het is duidelijk, dat de volumeverandering bij het mengen in procenten gegeven wordt door de formule:

$$\Delta V = \frac{1 - \sum \varphi_i}{\sum \varphi_i} \times 100 \%$$

De volumefracties hangen op eenvoudige wijze samen met het aantal moleculen per volume-eenheid van de componenten.

$\varphi_i$  cm<sup>3</sup> van de  $i^e$  component bevatten n.l.:

$$\frac{\varphi_i \times d_i}{M_i} \times N_L = N_i \text{ moleculen,}$$

als  $d_i =$  dichtheid van die component

$M_i =$  mol.gewicht van die component

$N_i =$  aantal moleculen per cc van die component in het mengsel

$$\text{dus } \varphi_i = \frac{N_i}{N_L} \cdot \frac{M_i}{d_i}$$

De verhouding  $\frac{N_i}{N_L}$ , die ook in de formules voor  $\epsilon$  voorkomt, is te berekenen uit de gramconcentraties of mol. concentraties. In het geval van twee componenten geldt, indien de gramconcentraties  $g$  en  $(1-g)$  zijn:

$$\frac{N_1}{N_L} = \frac{gd}{M_1} \quad \text{en} \quad \frac{N_2}{N_L} = \frac{(1-g)d}{M_2}$$

dus  $\varphi_1 = \frac{gd}{d_1}$  en  $\varphi_2 = \frac{(1-g)d}{d_2}$

Stellen we de mol.concentraties voor door  $c$  en  $(1-c)$ , dan bevat  $\frac{cM_1 + (1-c)M_2}{d}$  cm<sup>3</sup> mengsel  $c$  g.mol. van de eerste component en  $(1-c)$  g.mol. van de tweede component

$$\text{dus} \quad \frac{N_1}{N_L} = \frac{cd}{cM_1 + (1-c)M_2} \quad \text{en} \quad \frac{N_2}{N_L} = \frac{(1-c)d}{cM_1 + (1-c)M_2}$$

$$\varphi_1 = \frac{cM_1}{cM_1 + (1-c)M_2} \cdot \frac{d}{d_1} \quad \text{en} \quad \varphi_2 = \frac{(1-c)M_2}{cM_1 + (1-c)M_2} \cdot \frac{d}{d_2}$$

Deze formules zijn noodig bij het uitvoeren van berekeningen, want van mengsels wordt altijd de mengverhouding in de vorm van gramconcentraties of mol.concentraties opgegeven.

#### 4. *Mengsels van niet-polaire vloeistoffen.*

In dit geval vallen de termen met  $\mu$  weg en blijft dus over

$$\epsilon = 1 + \sum 3 \frac{N_i}{N_L} R_i \frac{\epsilon(n_i^2 + 2)}{2\epsilon + n_i^2}$$

Nu is 
$$R_i = \frac{M_i}{d_i} \cdot \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$$

dus 
$$\epsilon = 1 + \sum 3 \frac{N_i}{N_L} \cdot \frac{M_i}{d_i} \cdot \frac{\epsilon(n_i^2 - 1)}{2\epsilon + n_i^2}$$

Voor dipoolvrije stoffen geldt nu  $n_i^2 = \epsilon_i$



Voeren we tevens de volumefracties in, dan gaat de formule over in:

$$\varepsilon = 1 + \sum 3 \varphi_i \frac{\varepsilon (\varepsilon_i - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_i}$$

Nu geldt de volgende identiteit:

$$\frac{3\varepsilon (\varepsilon_i - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_i} \equiv \varepsilon - 1 - \frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - \varepsilon_i)}{2\varepsilon + \varepsilon_i}$$

$$\text{dus} \quad \varepsilon - 1 = \sum \varphi_i (\varepsilon - 1) - \sum \varphi_i \frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - \varepsilon_i)}{2\varepsilon + \varepsilon_i}$$

Verwaarloozen we de formuleverandering bij het mengen, dan is  $\sum \varphi_i = 1$ , dus

$$\sum \varphi_i \frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{2\varepsilon + \varepsilon_i} = 0$$

Daar de waarden van  $\varepsilon_i$  voor de componenten gewoonlijk slechts weinig verschillen, mogen we in deze formule de noemers gelijk nemen. We krijgen dan een zeer eenvoudig resultaat:

$$\sum \varphi_i (\varepsilon - \varepsilon_i) = 0$$

$$\text{of} \quad \varepsilon = \sum \varphi_i \varepsilon_i$$

In hoofdstuk III B zullen we deze laatste formule vergelijken met de „klassieke” formule:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum \varphi_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2}$$

Het zal blijken, dat ze minstens even goede resultaten geeft.

##### 5. *Mengsels met dipoolstoffen.*

In hoofdstuk III C zullen we de mengselformule controleren aan mengsels van een dipoolstof en een dipoolvrij oplosmiddel door het dipoolmoment te berekenen.

Zijn er meerdere dipoolstoffen in het mengsel aanwezig, dan is het mogelijk de dipoolmomenten te berekenen, indien we aannemen, dat deze niet van de concentratie afhangen. Dit wordt in hoofdstuk III D aangetoond.



### De formule van Sugden.

Door Sugden <sup>70)</sup> werd langs empirische weg gevonden, dat de formule van Debye voor geconcentreerde oplossingen en zuivere dipoolvloeistoffen gecorrigeerd kan worden door de term  $\frac{\mu^2}{3kT}$  te vermenigvuldigen met de factor:

$$1 - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{3}{\epsilon + 2}$$

Nu vonden we op pag. 14, dat deze factor gelijk is aan:

$$\frac{3}{\epsilon + 2} \cdot \frac{2\epsilon + \epsilon n^2}{2\epsilon + n^2}$$

Inderdaad heeft de formule van Sugden slechts beperkte geldigheid; de overeenstemming is echter voldoende.

### De formule van Wyman.

Wyman <sup>3)</sup> toonde aan, dat bij vele onverdunde dipoolvloeistoffen met groote  $\epsilon$  de betrekking geldt:

$$\frac{4}{3} \pi N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{\epsilon}{A}$$

waarin de constante A slechts weinig varieert.

(De grenzen voor A zijn echter voor groote  $\epsilon$  nog ongeveer 6,5 tot 11; gemiddeld  $A = 8,5$ ).

Onsager wees er reeds op, dat zijn formule voor onverdunde dipoolvloeistoffen

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

bij groote  $\epsilon$  overgaat in:

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

Dus  $A = \frac{1}{2} (n^2 + 2)^2$ . Inderdaad is dit een zeer plausibel resultaat. Daar n slechts weinig varieert voor de verschillende stoffen, zal inderdaad A tamelijk constant zijn.

De gemiddelde waarde  $A = 8,5$  beantwoordt aan  $n = 1,46$ .

### De formule van Müller.

De dipoolmomenten, die bepaald worden met behulp van de extrapolatiemethode uit verdunde oplossingen, zijn kleiner dan die, welke in de damp gevonden worden. Dit effect is o.a. uitvoerig onderzocht door Müller<sup>10)</sup>.

Hij vond de volgende empirische formule:

$$\mu_s^2 = \mu^2 [1 - c(\epsilon - 1)^2]$$

waarin  $c = 0.075$ .

In deze formule is  $\mu_s$  het schijnbare moment, berekend uit de oplossing;  $\mu$  het moment in de damp en  $\epsilon$  de diëlectrische constante van het gebruikte oplosmiddel. Deze formule geeft een goede benadering voor kleine waarden van  $\epsilon$ ; dat ze bij grotere  $\epsilon$  niet juist kan zijn, blijkt reeds uit het feit, dat voor  $\epsilon > 4,5$  de factor waarmee  $\mu^2$  vermenigvuldigd wordt negatief is.

Dat ook in oneindig verdunde oplossing de formule van Debye niet het juiste dipoolmoment oplevert, komt doordat de dipoolbijdrage tot de polarisatie in deze formule gelijk aan  $\frac{\mu^2}{3kT} E_i$  genomen wordt, terwijl dit  $\frac{\mu^2}{3kT} E_r$  moet zijn.

$$\text{Nu is} \quad E_i = \frac{\epsilon + 2}{3} E \quad \text{en} \quad E_r = \frac{\epsilon(n^2 + 2)}{2\epsilon + n^2} E$$

Ook in verdunde oplossing blijven deze uitdrukkingen ongelijk.

We zullen allereerst de formule van Müller afleiden voor een starre dipool.

In dat geval is:

$$E_r = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E = E_h \text{ (holteveld).}$$

$$\text{Nu is} \quad \mu^2 E_r = \mu_s^2 E_i$$

$$\text{en daar} \quad E_i = \frac{\epsilon + 2}{3} E \quad \text{vinden we dus:}$$

$$\mu_s^2 = \mu^2 \cdot \frac{E_r}{E_i} = \mu^2 \cdot \frac{9\epsilon}{(2\epsilon + 1)(\epsilon + 2)}$$

dus  $\mu_s^2 = \mu^2 [1 - c(\epsilon - 1)^2]$

waarin  $c = \frac{1}{(\epsilon + 1/2)(\epsilon + 2)}$

Inderdaad zal voor de gebruikelijke oplosmiddelen  $c$  weinig variëren t.o.v.  $(\epsilon - 1)^2$ .

$\epsilon$	$c$	$(\epsilon - 1)^2$
2.0	0.100	1.00
2.5	0.075	2.25

De gevonden waarde voor  $c$  is ongeveer gelijk aan de door Müller opgegeven gemiddelde waarde 0.075.

Voor een niet-starre dipool zou uit  $\mu^2 E_r = \mu_s^2 E_i$  volgen:

$$\mu_s^2 = \mu^2 \left( 1 - \frac{(\epsilon - n^2)(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 1/2n^2)(\epsilon + 2)} \right)$$

In dit geval is echter ook de polariseerbaarheidsterm van de dipolen in de formules van Onsager en Debye ongelijk. Waarschijnlijk is dit de oorzaak, dat nu toch de formule van Müller bij benadering opgaat.

Tenslotte moeten we wel bedenken, dat ook voor zeer verdunde oplossingen van een dipoolstof in een dipoolvrij oplosmiddel de formule van Debye term voor term onjuist is. Omdat hier echter  $E_r$  ongeveer gelijk is aan  $E_i$  (daar  $E_i$  hier als gemiddelde waarde over alle moleculen slechts voor een zeer klein deel van het reactieveld der dipoolmoleculen afkomstig is) is de fout in het berekende dipoolmoment slechts klein.

## HOOFDSTUK II.

### EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

#### Apparaat.

De metingen werden uitgevoerd volgens de resonantiemethode. Het gebruikte apparaat, ontworpen door Prof. L. Ebert te Karlsruhe, werd reeds vele malen in de litteratuur beschreven<sup>23)</sup>, zoodat we met een korte beschrijving zullen volstaan.

Twee trillingskringen zijn los met elkaar gekoppeld. De eene kring is door middel van een kwartskristal gestabiliseerd en trilt dus met een vrijwel constante frequentie. De golflengte van deze kring is 300 meter. De tweede kring bevat twee variabele draaicondensatoren  $C_1$  en  $C_2$  en de meetcondensator  $C_3$ .

De condensator  $C_1$  heeft een groot meetbereik (totale waarde ongeveer 60 cm) en noemen we daarom de „grove condensator”.

De condensator  $C_2$  heeft een veel kleiner meetbereik, dat naar wensch ingesteld kan worden op ongeveer 0,8, 2, 3, 6, 21 en 30 cm.  $C_2$  noemen we daarom de „gevoelige condensator”.

De interferentietoon van de twee trillingskringen wordt door middel van een derde kring in een telefoon of luidspreker hoorbaar gemaakt. Het is dus mogelijk om bij iedere meting de tweede kring op dezelfde interferentietoon af te stemmen, zoodat de totale capaciteit  $C = C_1 + C_2 + C_3$  in deze kring steeds dezelfde waarde heeft. Verandert dus de capaciteit van de meetcondensator, dan is deze verandering te berekenen uit die, welke we aan  $C_1$  en  $C_2$  moeten geven om weer dezelfde interferentietoon te krijgen.

Houden we de capaciteiten  $C_1$  en  $C_3$  constant en laten we  $C_2$  geleidelijk toenemen, dan hooren we aanvankelijk als regel



een hooge interferentietoon, die steeds lager wordt doordat het verschil in trillingsgetal tusschen de twee kringen afneemt. Zoodra het frequentieverschil kleiner dan ongeveer 20 wordt, is de verschiltoon niet meer hoorbaar en begint de z.g.n. „zwijgzône”, die zich uitstrekt tot het punt waar het frequentieverschil  $-20$  geworden is. Van dit punt af hooren we weer een geleidelijk hooger wordende toon. Bij de meeste metingen kon ingesteld worden op het punt waar juist weer een bromtoon waarneembaar was en waar dus bij toenemende capaciteit van de condensator de toonhoogte toenam.

Bij zeer nauwkeurige metingen (grootste meetbereik van  $C_2$ ) was het echter beter om op een zeer bepaalde toonhoogte af te stellen door te vergelijken met de toon van een stemvork, die met behulp van in een trillingskring opgenomen electromagneetjes continu in trilling gehouden werd. (Deze stemvork werd gebouwd door mej. C. R. v a n d e n H a n d e l, chem. dra.).

De meetcondensator  $C_3$  (een kleine cylindercondensator) is vast gemonteerd in een vaatje, dat gevuld wordt met de vloeistof, waarvan  $\epsilon$  gemeten moet worden. Dit vaatje is omgeven door een watermantel, waardoor water uit een thermostaat rondgepompt wordt. Zoowel op de plaats waar het water de mantel binnenkomt als waar het de mantel verlaat, wordt met behulp van ingebouwde Anschütz-thermometers de temperatuur gemeten. (Deze thermometers gaven bij het gebruikte temperatuurstraject van  $0-50^\circ$  verschillen van hoogstens  $0,1^\circ$  dus van geen invloed op de vierde decimaal van  $\epsilon$ ).

Bij een bepaalde serie metingen wordt één der draaicondensatoren constant gehouden. Daar  $C_1 + C_2 + C_3$  constant blijft en de capaciteit van  $C_3$  rechtevenredig is met  $\epsilon$  van de vloeistof, bestaat er dus een lineair verband tusschen  $\epsilon$  en de capaciteit van de variabele draaicondensator.

Met behulp van twee ijkvloeistoffen met bekende  $\epsilon$  wordt dit verband vastgelegd en kan dus een onbekende  $\epsilon$  bepaald worden.

Hoewel theoretisch met één ijkvloeistof volstaan zou kunnen worden, daar de andere door lucht vervangen kan worden, waarvan  $\epsilon$  pas in de vierde decimaal van 1 afwijkt ( $\epsilon = 1.0006$ ), wordt dit vrijwel nooit toegepast, omdat dan het meetbereik



van de condensator aanzienlijk vergroot zou moeten worden en dus de nauwkeurigheid zou verminderen.

### Ijkvloeistoffen.

De diëlectrische constante wordt sterk beïnvloed door de aanwezigheid van bepaalde verontreinigingen. Verschillende preparaten van eenzelfde stof, die geen meetbare verschillen in kookpunt, smeltpunt en brekingsindex vertoonen, hebben soms nog een aanzienlijk verschil in  $\epsilon$ .

Dit is vooral het geval, indien nog sporen water aanwezig zijn. Daar water een zeer hoge  $\epsilon$  heeft (ongeveer 80) heeft reeds 0.01 % water invloed op de tweede decimaal van  $\epsilon$ .

Anderzijds zal b.v. een verontreiniging van 1 % heptaan in een hexaanpreparaat geen invloed op de derde decimaal van  $\epsilon$  hebben. Bij het zuiveren van preparaten, waarvan  $\epsilon$  gemeten moet worden, dient dan ook vooral gelet te worden op mogelijk aanwezige verontreinigingen, die een groot verschil in  $\epsilon$  met de te zuiveren stof vertoonen.

Als ijkvloeistoffen had ik allereerst ter beschikking een serie preparaten afkomstig van het Diëlkometer-Laboratorium te Berlijn, die speciaal voor dit doel bereid waren en wel:

benzol, cyclohexaan, aethyleenbromide, dioxaan, chloorbenzol, nitrobenzol.

Hiervan werden benzol, aethyleenbromide en chloorbenzol vergeleken met andere zeer zuivere preparaten, waarbij de overeenstemming niets te wenschen over liet.

Daarnaast gebruikte ik hexaan, tetrachloorkoolstof en benzol, die op de volgende wijze gezuiverd werden:

*Hexaan* puriss. uit petroleum werd verscheidene malen geschud met geconcentreerd  $H_2SO_4$ ; daarna met 0,1 n.  $KMnO_4$  in 10 %  $H_2SO_4$  en met 0,1 n.  $KMnO_4$  in 10 %  $NaOH$ . Vervolgens enkele malen met water gewasschen tot de vloeistof helder was; gedroogd op  $CaCl_2$  en gedestilleerd; gedroogd op Na-draad en gefractionneerd. De fractie van 65–70° werd gebruikt.

*Tetrachloorkoolstof* werd gewasschen met geconcentreerd  $H_2SO_4$ , met water, met geconcentreerde  $KOH$  oplossing en weer

met water; gedroogd op  $\text{CaCl}_2$ , gedestilleerd en gedroogd op  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Benzol* thiopheenvrij, puriss. werd verscheidene malen geschud met geconcentreerd  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daarna met water tot de vloeistof helder was. Gedroogd op  $\text{CaCl}_2$ , gedestilleerd en gedroogd op natrium.

Tenslotte werden bij de berekeningen uitsluitend gebruikt: hexaan, tetrachloorkoolstof, benzol en chloorbenzol.

De onderstaande tabel van de diëlectrische constanten van deze vloeistoffen is opgesteld op grond van:

1. de beste literatuurwaarden; 2. de gemeten verhouding tusschen deze vier ijkvloeistoffen; 3. vergelijking met de andere ijkvloeistoffen en de daarbij opgegeven waarden van het Diëlkometer-Laboratorium.

t	hexaan	tetra- chloorkoolstof	benzol	chloorbenzol
0	1.938	2.282	2.324	6.14
10	1.924	2.262	2.304	5.96
20	1.910	2.241	2.284	5.78
30	1.897	2.221	2.264	5.60
40	1.883	2.200	2.244	5.44
50	1.869	2.179	2.224	5.29

Zoals reeds opgemerkt werd, bestaat er een lineair verband tusschen het aantal schaaldeelen  $p$  van de draaicondensator en de te meten  $\epsilon$  dus  $\epsilon = \epsilon_0 - ap$ .

De constante  $a$  (verandering van  $\epsilon$  per schaaldeel van de condensator) bleek de volgende waarden te hebben bij de gebruikte meetcondensator:

grove condensator

$$a = 0.0942$$

gevoelige condensator

gevoeligheid 1  $a = 0.00104$

2 0.00247

3 0.00355

4 0.00598

5 0.0192

6 0.0624

De waarde van  $\epsilon_0$  werd bij elke serie metingen opnieuw bepaald, daar deze door b.v. veranderingen in het kwartskristal wel eens verandert.

Daar het met behulp van een nonius mogelijk is tiende schaaldeelen af te lezen, is het bij de grootste gevoeligheid van condensator  $C_2$  mogelijk om verschillen van 0.0001 in  $\epsilon$  waar te nemen. Voor absolute metingen heeft dit natuurlijk geen beteekenis, daar hiertoe de ijkvloeistoffen niet nauwkeurig genoeg bekend zijn; voor relatieve metingen zooals bij het onderzoek van de xylolen (pag. 39) kunnen dergelijke verschillen wel belangrijk zijn.

Door de grootte van het bij een serie metingen optredende verschil in  $\epsilon$  wordt voorgeschreven, welke gevoeligheid van  $C_2$  gebruikt kan worden, opdat de metingen alle binnen het meetbereik van de condensator vallen.

De dichtheden werden bepaald met een pyknometer volgens *Aubry*. Deze pyknometer heeft een capillaire hals met schaalverdeeling. Door ijking met water wordt het volume bepaald tot de nulstreep en ook per schaaldeel van de hals. Het vullen geschiedt door middel van een in een capillair eindigende druppeltrechter met behulp van de luchtpomp.

Het voordeel van deze pyknometer is, dat ze niet tot de nulstreep met de te meten vloeistof gevuld behoeft te worden, hetgeen veel tijd bespaart.

Een enkele brekingsindex werd bepaald met een *Abbe-refractometer*.

---



## HOOFDSTUK III.

### TOETSING DER FORMULES.

#### A. Onverdunde dipoolvloeistoffen.

De formule voor dit geval was:

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

Hierin beteekent  $N$  het aantal moleculen per cc.

Dus  $N = \frac{d}{M} N_L$  als  $N_L =$  getal van Loschmidt of Avogadro. Gebruiken we dat  $K = 1.37 \cdot 10^{-16}$  erg/graad

$$\text{en } N_L = 6.06 \cdot 10^{23}$$

dan gaat de formule over in:

$$\mu^2 = \frac{MT}{6176,1 d} \cdot \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2}$$

waarin  $\mu$  zooals algemeen gebruikelijk uitgedrukt is in Debye eenheden (1 D.E. =  $10^{-18}$  e.s.e.).

De in deze formule voorkomende grootheid  $n$  levert nog een moeilijkheid op.

Deze  $n$  wordt gegeven door:

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Nu is de polariseerbaarheid  $\alpha$  afhankelijk van de golflengte  $\lambda$  van het polariseerende veld en wel wordt in de electriciteitstheorie de volgende dispersieformule afgeleid:

$$R_\lambda = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha_\lambda = \frac{n_\lambda^2 - 1}{n_\lambda^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum_s \frac{C_s}{\nu_s^2 - \nu^2}$$

$R_\lambda$  heet de moleculair refractie.



In deze formule stellen  $\nu_s$  voor de frequenties van de eigentrillingen der geladen molecuuldeelen;  $C_s$  zijn constanten. Deze absorptiefrequenties  $\nu_s$  zijn in twee groepen te splitsen:

1. frequenties, die beantwoorden aan trillingen der electronen; deze vallen in het ultraviolette en zichtbare deel van het spectrum.
2. frequenties, die beantwoorden aan trillingen der atomen; deze vallen in het infrarood.

(Daar we onder  $\alpha$  alleen rekenen de door ladingsverschuivingen veroorzaakte polarisatie, laten we de trillingen van het geheele molecule, die verband houden met het permanente dipoolmoment en aan het richteffect beantwoorden, weg. Complicaties, veroorzaakt doordat b.v. een dipoolvrij molecule tengevolge van de anisotropie in de polariseerbaarheid toch nog eenigszins gericht wordt in een uitwendig veld, laten we buiten beschouwing).

Daar de theoretische beschouwingen in deel I alle betrekking hadden op statische of quasistatische velden ( $\lambda = \infty$  dan wel  $\lambda \rightarrow \infty$ ) stellen  $\alpha$  en  $n$  in de formules van hoofdstuk I voor:

$$\alpha_\infty \text{ en } n_\infty.$$

Nu is het mogelijk om uit metingen van de brekingsindex bij enkele frequenties *kleiner dan de kleinst voorkomende*  $\nu_s$  te extrapoleeren voor  $\lambda \rightarrow \infty$ .

(Deze extrapolatie kan langs graphische weg geschieden, dan wel met een extrapolatieformule <sup>15)</sup> als:

$$R_\infty = \frac{\lambda_2^2 - \lambda_1^2}{\frac{\lambda_2^2}{R_2} - \frac{\lambda_1^2}{R_1}}$$

Om dus  $R_\infty$ ,  $n_\infty$  en  $\alpha_\infty$  te bepalen, zouden brekings-indices in het infrarood (en wel voorbij het gebied der atoomtrillingen) gemeten moeten worden. Dergelijke metingen zijn moeilijk uit te voeren; er is nog slechts zeer weinig op dit gebied bekend.

Bij stoffen zonder permanente dipool is het nog mogelijk de gezochte waarde van  $n_\infty$  te bepalen uit  $n_\infty^2 = \epsilon$ .

Bij dipoolstoffen kunnen we deze formule niet gebruiken,

omdat het dipoolmoment nu ook een aandeel in  $\epsilon$  heeft; hier is het dus niet eenvoudig om  $R_\infty$  te bepalen. Wel is het in dit geval mogelijk om op eenvoudige wijze het aandeel van de trillingen der electronen in  $R$  te berekenen. We passen daartoe de extrapolatieformule voor  $R_\infty$  toe op

$$R_D \text{ en } R_\lambda \quad (R_D \text{ is de refractie voor de Natrium D lijn} \\ \lambda = 5893 \text{ \AA}^\circ \\ R_\lambda \text{ " " " " " " waterstof } \alpha \text{ lijn} \\ \lambda = 6563 \text{ \AA}^\circ)$$

waarbij aangenomen wordt dat deze golflengten voorbij het laatste maximum van het electronenabsorptiespectrum der stof liggen, hetgeen bij alle ongekleurde of geel gekleurde verbindingen het geval is. Bij vrijwel alle stoffen liggen nu de ultrarode eigentrillingen zoover in het infrarood, dat hun aandeel in  $R_\lambda$  in het zichtbare deel van het spectrum practisch nul is, omdat de noemers  $\nu_s^2 - \nu^2$  zeer groot worden. Dus dan vormen de aldus gevonden waarden  $R'_\infty$  en  $n'_\infty$  juist het aandeel, dat de trillingen der electronen in  $R_\infty$  en  $n_\infty$  hebben.

Slechts bij enkele zeer symmetrische moleculen als  $H_2$  is er geen atoompolarisatie en is dus  $R_\infty = R'_\infty$ . Bij de meeste andere stoffen is  $R_\infty$  drie tot zelfs tien procent hooger dan  $R'_\infty$ .

Men heeft wel voorgesteld om deze moeilijkheid op te lossen door  $n_\infty = n_D$  te nemen. Inderdaad zijn zoowel  $n_\infty$  als  $n_D$  grooter dan  $n'_\infty$  maar verder ontbreekt iedere theoretische motiveering. Dat deze onderstelling tot weinig resultaat leidt, blijkt wel uit de volgende tabel voor de drie belangrijkste dipool-vrije oplosmiddelen:

	$R_\infty$	$R_D$	$R'_\infty$
hexaan	29.3	29.9	29.2
benzol	26.6	26.2	25.1
tetrachloorkoolstof	28.2	26.5	25.8

We hebben het probleem  $n_\infty$  als volgt „opgelost”:

Voor dipoolvrije stoffen (oplosmiddelen!) nemen we natuurlijk  $n_\infty = \sqrt{\epsilon}$ . Bij dipoolstoffen, waar  $n$  veel invloed heeft

(d.w.z. bij klein verschil tusschen  $\epsilon$  en  $n^2$  dus klein dipoolmoment) wordt dezelfde verhouding tusschen  $n_0$  en  $n_\infty$  aangenomen als voor verwante dipoolvrije verbindingen, waarvoor deze verhouding te bepalen is.

Bij stoffen met grooter dipoolmoment, laten we dit achterwege en nemen eenvoudig  $n_\infty = n'_\infty$ ; in enkele gevallen, waar  $n'_\infty$  niet berekend kan worden  $n = n_0$ . (De waarden voor  $n_\infty$ , die hier met de methode der verdunde oplossingen bepaald zijn, zijn zoo onnauwkeurig, dat het geen zin heeft deze te gebruiken).

Deze benaderingen zullen in de meeste gevallen slechts een fout in het berekende dipoolmoment van hoogstens 1% veroorzaken, terwijl in gevallen waar  $n$  wel een belangrijke invloed heeft (oplosmiddelen; kleine momenten) de gebruikte waarde van  $n_\infty$  zeer betrouwbaar is.

Waar  $n$  bij verschillende temperaturen noodig was, werden deze waarden met behulp van de gemeten dichtheden berekend onder aannahme, dat de refractie onafhankelijk van de temperatuur is. Hoewel in werkelijkheid  $R$  eenigszins verandert met de temperatuur is de hierdoor gemaakte fout zoo gering, dat ze geen invloed op de resultaten heeft.

#### a) *Organische verbindingen.*

De dipoolmomenten, berekend bij ruim dertig eenvoudige organische verbindingen, werden reeds gepubliceerd<sup>5)</sup>. De meeste vloeistoffen werden bij zeer uiteenlopende temperaturen nagegaan, meestal van smeltpunt tot kookpunt.

We volstaan hier ter vermijding van eentonige tabellen met een voorbeeld (nitrobenzol), een aanvulling (fluorbenzol), een tabel van de overige resultaten bij niet-associeerende verbindingen (associatie wordt op pag. 41 besproken) en een bespreking van de resultaten.



Nitrobenzol  $R'_\infty = 31.1$ 

Auteur	t	d	$\varepsilon$	$n^2$	$\mu_{\text{ber.}}$
Ball <sup>56)</sup>	10	1.213	37.85	2.329	4.26
dichtheden van Falk <sup>57)</sup>	18	1.205	36.23	2.316	4.25
	25	1.198	34.89	2.305	4.24
	30	1.193	33.97	2.298	4.24
	40	1.183	32.26	2.282	4.23
	54	1.169	29.99	2.260	4.20
	60	1.163	29.08	2.251	4.20
	80	1.143	26.28	2.220	4.16
Fairbrother <sup>58)</sup>	20	1.204	36.1	2.314	4.26
	120	1.104	21.9	2.164	4.12
Smyth Hitchcock <sup>59)</sup> smp.	5	1.218	36.2	2.337	4.11
	6	1.217	35.9	2.335	4.11
	8	1.215	35.6	2.332	4.11
	10	1.213	35.3	2.329	4.11
	20	1.203	33.4	2.313	4.10
	30	1.193	31.8	2.298	4.09
Pal <sup>50)</sup>	10	1.214	39.98	2.329	4.38
	30	1.194	35.46	2.298	4.33
	50	1.174	32.03	2.263	4.31
William-Ogg <sup>46)</sup>	25	1.199	36.10	2.305	4.34
Lange <sup>49)</sup>	24	1.210	36.72	2.306	4.32
Pyle <sup>19)</sup>	21.6	1.201	34.37	2.311	4.18
Cuthbertson-Maass <sup>60)</sup>	25	1.198	35.20	2.305	4.26
Sugden <sup>61)</sup>	25	1.198	34.75	2.305	4.23
Grimm Patrick <sup>62)</sup>	18	1.205	36.45	2.316	4.27
	kp 210.6	1.007	15.61	2.026	4.13
Le Fèvre <sup>36)</sup>	90	1.13	24.88	2.202	4.14
dichtheden van Falk <sup>57)</sup>	110	1.11	22.68	2.173	4.12
	130	1.09	20.79	2.143	4.10
	150	1.07	19.27	2.114	4.11
	170	1.05	18.15	2.085	4.14
	200	1.02	15.95	2.043	4.09
	kp 210.6	1.01	15.38	2.030	4.15

gemiddeld  $\mu = 4.2$

---



Deze metingen aan nitrobenzol strekken zich uit over een temperatuurstraject van  $200^{\circ}$  van smeltpunt tot kookpunt. Hoewel  $\varepsilon$  over dit traject afneemt van 38 tot 15 blijkt het berekende dipoolmoment nauwelijks van de temperatuur af te hangen. Over het algemeen wordt een kleine afname bij stijging van temperatuur gevonden.

Zowel Fairbrother <sup>63)</sup> als Cowley en Partington <sup>64)</sup> vonden ook een afname van  $\mu$  bij stijgende temperatuur.

Het berekende moment stemt goed overeen met metingen aan de damp:

- 4.23 Groves—Sugden <sup>65)</sup>  
 4.19 Mc. Alpine—Smyth <sup>27)</sup>  
 4.24 Groves—Sugden <sup>66)</sup>

Met de methode der verdunde oplossingen worden, zoals dit meestal het geval is, lagere momenten gevonden afhankelijk van het gebruikte oplosmiddel.

Door Govinda Rau en Narayanaswamy <sup>67)</sup> en Jenkins <sup>72)</sup> werd deze invloed van het oplosmiddel onderzocht.

Oplosmiddel:	Govinda Rau	Jenkins
hexaan	4.10	4.05
cyclohexaan	4.08	3.97
tetrachloorkoolstof	4.02	3.93
benzol	3.98	3.94

Qualitatief blijkt reeds de overeenstemming met de empirische regel van Müller <sup>10)</sup>: des te lager de  $\varepsilon$  van het gebruikte oplosmiddel, des te beter stemt  $\mu$  met het moment in de damp overeen.

#### Fluorbenzol $R'_{\infty} = 24.9$

	t	d	$\varepsilon$	$n^2$	$\mu_{\text{ber.}}$
eigen metingen	10	1.034	5.47	2.098	1.43
	20	1.024	5.31	2.084	1.44
	30	1.013	5.15	2.068	1.46
	40	1.001	5.00	2.051	1.45
Walden-Werner <sup>22)</sup>	20	1.024	5.25	2.084	1.42
Snoek <sup>9)</sup>	25	1.019	5.40	2.076	1.47
				gemiddeld	1.45

Fluorbenzol werd bereid volgens de bekende methode van Schiemann door verhitting van benzoldiazoniumboorfluoride; eenige malen gefractionneerd en op  $P_2O_5$  gedroogd. Het berekende moment stemt goed overeen met dat welk in oplossingen of damp bepaald is:

oplossing:	1.45	Bergmann—Engel—Sandor <sup>24)</sup>
	1.36	Brown, de Bruyne—Gross <sup>25)</sup>
	1.41	Snoek <sup>9)</sup>
	1.39	Walden—Werner <sup>22)</sup>
	1.47	Le Fèvre—Le Fèvre <sup>26)</sup>
damp:	1.57	Mc Alpine—Smyth <sup>27)</sup>

In de volgende tabel zijn de gemiddelde waarden van de berekende dipoolmomenten van een aantal organische verbindingen samengevat en vergeleken met de momenten gevonden in damp en verdunde oplossing. (Zie blz. 35).

Het blijkt, dat de berekende momenten nauwelijks van de temperatuur afhangen, hoewel soms over het gemeten temperatuurtraject de toename van  $\epsilon$  meer dan 100 % bedraagt.

Dit pleit ten zeerste voor de juistheid van de gebruikte formule. De berekende momenten stemmen goed overeen met die welke in dampvorm en verdunde oplossing gevonden worden.

Bij aether en anisol berekenen we een grooter moment dan in damp en verdunde oplossing gevonden wordt. Blijkbaar is in het laatste geval het molecule meer gestrekt dan in de dipoolvloeistof.

Het moment van aethyleenchloride blijkt vrijwel onafhankelijk van de temperatuur te zijn, terwijl men in oplossing hier een veranderlijk moment vindt. Blijkbaar wordt dus de vrije draaibaarheid in de onverdunde vloeistof niet meer gehinderd.

Dit geval wordt — evenals andere aethyleenderivaten — uitvoerig door Le Bret in zijn dissertatie behandeld.

#### b) *anorganische verbindingen.*

Ook hier zijn de resultaten zeer bevredigend.

Uit de metingen van Simons en Jessop <sup>29)</sup> aan  $SbCl_5$

	ber.	damp	opl.
nitrobenzol	4.2	4.2	3.9—4.0
nitromethaan	3.7	3.4—3.8	3.0—3.1
o-nitrotoluol	3.9	3.6	3.7
aceton	3.0—3.1	3.0	2.7—2.8
methylaethylketon	3.2	—	2.7—2.8
acetofenon	3.2	—	2.9—3.0
aniline	1.5	1.5	1.5—1.6
chinoline	2.1	—	2.1—2.2
pyridine	2.3	—	2.1—2.2
acetonitril	3.6	3.9	3.1—3.5
benzonitril	3.6—3.7	4.4	3.9
acetaldehyde	2.7	2.7	—
aethylacetaat	1.8	1.8	—
diaethylaether	1.4—1.5	1.1—1.2	1.1—1.2
anisol	1.5	1.2	1.2—1.3
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1.4	—	1.4
CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	1.1	—	1.1
CHBr <sub>3</sub>	1.0	—	1.0
CHCl <sub>3</sub>	1.2—1.3	—	1.1—1.3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.7	—	1.5—1.8
CH <sub>3</sub> Cl	1.8	1.7—1.8	1.6—1.8
CH <sub>3</sub> Br	1.6	1.8	1.5
CH <sub>3</sub> J	1.3	1.3—1.6	1.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1.8—1.9	1.8—2.1	1.8—1.9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	1.5—1.7	1.6—2.0	1.7—1.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	1.4	1.5—1.7	1.4—1.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.5—1.6	1.6—1.7	1.5—1.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	1.4—1.5	1.6	1.5
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2.2	—	2.2—2.3
m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1.4	—	1.4—1.5
aethyleenchloride	2.0—2.1	1.2—1.6	

volgt een dipoolmoment, dat vrijwel onafhankelijk van de temperatuur is:

SbCl <sub>5</sub>		R <sub>D</sub> = 43.30		
t	d	ε	n <sub>D</sub> <sup>2</sup>	μ <sub>ber.</sub>
2.6	2.387	3.307	2.584	0.73
17.6	2.356	3.220	2.552	0.73
19.8	2.352	3.222	2.549	0.74
20.9	2.349	3.212	2.546	0.74
30.0	2.331	3.173	2.528	0.74
38.4	2.314	3.136	2.511	0.75
47.2	2.296	3.103	2.494	0.75

In oplossing is gevonden: 1.14 Bergmann—Engel<sup>30)</sup>.

Simons en Jessop berekenden zelf het moment niet, doch gaven slechts op, dat het < 1 zal zijn.

Blijkbaar heeft dus SbCl<sub>5</sub> niet de meest voor de hand liggende structuur (trigonale bipyramide), want dan zou het moment nul moeten zijn.

Ook uit de metingen van Lowry en Hofton<sup>31)</sup> aan PCl<sub>3</sub> berekenen we een constant moment:

PCl <sub>3</sub>		R <sub>D</sub> = 25.58		
t	d	ε	n <sub>D</sub> <sup>2</sup>	μ <sub>ber.</sub>
17	1.5810	3.498	2.251	0.86
18	1.5792	3.490	2.249	0.86
33.3	1.5505	3.346	2.217	0.86
59.8	1.5000	3.139	2.162	0.86

In de literatuur worden de volgende waarden voor μ opgegeven:

- 0.80 Bergmann—Engel<sup>30)</sup>
- 0.70 Lowry—Hofton<sup>31)</sup>
- 0.90 Smith<sup>32)</sup>

De verdere resultaten zijn in onderstaande tabel samengevat:



auteur		t	$\delta$	d	$n_D$	$\mu_{\text{ber.}}$	$\mu$	
Schlundt <sup>12)</sup>	PCl <sub>3</sub>	18	3.72	1.58	1.50	1.0	1.1	
Walden <sup>13)</sup>		22	4.7	1.56	1.50	1.2		
Schlundt	PBr <sub>3</sub>	20	3.88	2.88	1.70	0.7	0.6	
Schlundt		PJ <sub>3</sub>	65	4.12		2	0	0
Schlundt	AsCl <sub>3</sub>	17	12.6	2.171	1.61	2.03	2.1	
Schlundt		21	12.35	2.165	1.60	2.03		
Schlundt	AsBr <sub>3</sub>	35	8.83	3.42	1.8	1.5	1.6	
Schlundt	AsJ <sub>3</sub>	150	7.0	4.1	2.1	1.1	1.0	
Schlundt	SbCl <sub>3</sub>	75	33.2	2.67	1.6	3.4	3.1—3.5	
Schlundt		SbBr <sub>3</sub>	100	20.9	3.85	1.8		2.8
Schlundt		SbJ <sub>3</sub>	175	13.9	4.6	2.1		2.1
Walden	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12	5.3	1.69	1.67	1.0	—	
Walden		22	4.9	1.67	1.66	1.0		
Schlundt		23	4.8	1.67	1.66	1.0		
Schlundt	SO <sub>2</sub>	22	12.35	1.32	1.41	1.8	1.6	
Walden	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21.5	10.0	1.66	1.44	2.0	1.9	
Schlundt		22	9.15	1.66	1.44	1.9		
Walden		25	8.5	1.65	1.44	1.9		
Schlundt	SOCl <sub>2</sub>	22	9.05	1.63	1.52	1.7	1.6	
Schlundt	POCl <sub>3</sub>	22	13.9	1.67	1.47	2.5	2.4	
Walden		22	12.7	1.67	1.47	2.4		
Schlundt	PSCl <sub>3</sub>	21.5	5.8	1.65	1.57	1.4	—	

Dichtheden en brekingsindices, die niet door den auteur vermeld werden, zijn ontleend aan Landolt—Börnstein en International Critical Tables.

De waarden voor  $n_D$  van  $\text{AsBr}_3$  en  $\text{AsJ}_3$  zijn van Malone en Ferguson<sup>33</sup>); die van  $\text{SbCl}_3$  is ontleend aan Bergmann en Engel<sup>30</sup>);  $\text{SbBr}_3$  en  $\text{SbJ}_3$  zijn geschat door vergelijken met analoge verbindingen; daar  $\epsilon$  bij deze verbindingen zeer groot is, heeft dit nauwelijks invloed op  $\mu$ .

De bekende waarden voor  $\mu$  in de laatste kolom zijn ontleend aan de tabel van Fuchs en Wolf<sup>8</sup>), behalve  $\text{POCl}_3$ , dat gemeten is door Martin en Partington<sup>34</sup>) in benzol.

Behalve bij  $\text{SbJ}_3$  laat de overeenstemming niets te wenschen over.

### c. kleine dipoolmomenten.

Belangrijk is het geval van verbindingen met kleine momenten ( $< 0.6$ ). In dit geval zal de formule van Debye (zie pag. 12)

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

bruikbaar zijn om dipoolmomenten te berekenen, daar de component van het reactieveld in de richting van het uitwendige veld nu klein zal zijn ten opzichte van het geheele inwendige veld.

In dit geval zal het beter zijn het dipoolmoment te berekenen uit  $\epsilon$  van de onverdunde vloeistof, daar de methode der verdunde oplossingen hier zeer onnauwkeurig is.

Als voorbeeld heb ik de diëlectrische constanten der drie xylolen gemeten. Hierbij werd tevens nagegaan de invloed van verschillende zuiveringsmethoden. Uitgangsmateriaal waren preparaten puriss. van Fraenkel en Landau. Deze werden gezuiverd door fractionneeren, uitvriezen en drogen op verschillende droogmiddelen met het volgende resultaat:

	$t = 20^\circ$	o-oxylol	m-xylool	p-xylool
	$\epsilon =$	2.542	2.386	2.288
na gefract. dest.		2.530	2.381	2.278
veertien dagen gedroogd op:	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaCl}_2 \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ \text{Na} \\ \text{P}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	2.518	2.372	2.268
		2.516	2.374	2.267
		2.511	2.372	2.267
		2.510	2.373	2.267

Het maakte geen meetbaar verschil in  $\epsilon$  of de vloeistof slechts van het droogmiddel werd afgeschonken dan wel daarna nog gedestilleerd (deze destillatie werd uitgevoerd in een toestel, dat geheel uit glas bestond en vooraf met  $\text{P}_2\text{O}_5$  gedroogd werd; het destillaat werd direct in het meetvatje opgevangen). De preparaten, die op  $\text{P}_2\text{O}_5$  gedroogd waren, vertoonden een gele verkleuring, die dus blijkbaar geen meetbare invloed op  $\epsilon$  heeft.

p-xylool werd ook nog door uitvriezen gezuiverd. Langs deze weg werd geen lagere waarde voor  $\epsilon$  gevonden.

Bij een verbinding met kleine  $\epsilon$  moet natuurlijk zoo goed mogelijk met de atoompolarisatie rekening gehouden worden, daar deze hier groote invloed heeft.

Daartoe vergelijken we de xyloolen met benzol en nemen aan dat de verhouding tusschen  $n_D$  en  $n$  voor deze verbindingen wel dezelfde zal zijn.

Bij  $20^\circ$  is voor benzol  $n_D = 1.501$   $\epsilon = 2.284$

daar benzol dipoolvrij is geldt  $n^2 = \epsilon$  dus  $n = 1.511$ .

$$n = 1,0067 n_D$$

met behulp hiervan kunnen we voor de xyloolen  $n$  berekenen.

	$n_D$	$n$	$n^2$	$\epsilon$ gemeten	$\epsilon$ Heil <sup>18)</sup>	$\epsilon$ Pyle <sup>19)</sup>
o-xylool	1.505	1.515	2.295	2.510	2.594	2.553
m-xylool	1.498	1.508	2.274	2.372	2.367	2.371
p-xylool	1.496	1.506	2.268	2.267	2.264	2.269

Bij p-xylool is dus practisch  $n^2 = \epsilon$  dus  $\mu = 0$

De momenten van ortho- en metaxylool berekenen we zoowel uit de formule van Debye als die van Onsager.

	$\epsilon$	d	$n^2$	$\mu$ Debye	$\mu$ Onsager
o-xylol	2.510	0.879	2.295	0.44	0.44
m-xylol	2.372	0.864	2.274	0.30	0.30

De twee formules leveren hier dus dezelfde waarden voor  $\mu$ . Pas voor momenten  $> 0.6$  wordt het verschil tusschen de formules merkbaar.

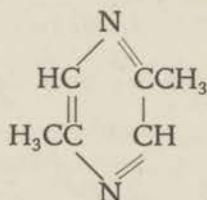
De berekende momenten zijn lager dan die welke in oplossing gemeten zijn, doch dit komt vooral doordat we nauwkeurig de atoompolarisatie in rekening gebracht hebben:

	o-xylol	m-xylol	p-xylol
berekend	0.44	0.30	0
Tiganik <sup>15)</sup>	0.58	0.37	0.12
Williams-Krchma <sup>16)</sup>	0.52	—	0.06
Smyth-Morgan <sup>17)</sup>	0.58	0.46	0.23
Heil <sup>18)</sup>	0.44	0.34	0
Pyle <sup>19)</sup>	0.51	0.36	0.17

Uit het voorgaande blijkt duidelijk, dat het geen zin heeft om bij kleine momenten met de methode der verdunde oplossingen te werken. Men heeft hier evengoed met de onnauwkeurigheid van de atoompolarisatie te maken en bovendien nog met verscheidene andere foutenbronnen.

In dit verband werd ook nog 2-5 dimethylpyrazine (ketine) gemeten.

Snoek <sup>9)</sup> vond voor deze verbinding een moment nul.



Dit resultaat werd betwijfeld door Fuchs en Wolf [<sup>8)</sup>, pag. 413], daar de dubbele banden hier een oorzaak van asymmetrie kunnen zijn.

2.5 Dimethylpyrazine bereidde ik uit isonitrosoaceton volgens de methode van Gabriel en Pinkus <sup>20)</sup>.



17,5 gram isonitrosoaceton werd gebracht in een oplossing van 90 gram  $\text{SnCl}_2$  in 130 cc sterk zoutzuur onder koeling. De vloeistof werd daarna met 200 cc water verdund en onder koeling geleidelijk met 480 cc 33 % kaliloog behandeld. Daarna werd een oplossing van 60 gram  $\text{HgCl}_2$  toegevoegd en stoomdestillatie toegepast.

Het ketine werd uit het destillaat afgescheiden door toevoeging van vaste KOH en gezuiverd door destillatie en drogen op KOH. Kpt.  $155^\circ$ , smpt.  $15^\circ$ , opbrengst 60—70 %. (Het benodigde isonitrosoaceton werd bereid volgens Ceresole <sup>21</sup>).

45 gram acetylazijnester werd opgelost in een mengsel van 21 gram KOH en 800 gram  $\text{H}_2\text{O}$  en hieraan toegevoegd een oplossing van 25 gram  $\text{NaNO}_2$  in 100 gram water. Na 24 uur staan werd onder afkoelen aangezuurd met verdund  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . De oplossing werd vele malen met aether uitgetrokken en de aether afgedampt. De verkregen kristal massa werd door persen van bijgemengde olie bevrijd. Opbrengst 80 %).

Bij  $t = 20^\circ$  werd gemeten:

$$\epsilon = 2.393$$

$$n_D = 1.5005$$

$$d = 0.9884$$

De gevonden waarde voor  $\epsilon$  is lager dan die van Snoek <sup>9)</sup> (2,436). Nemen we weer dezelfde verhouding  $\frac{n}{n_D}$  als bij de xylolen, dan is  $n = 1.51$  dus  $n^2 = 2.28$ .

Het is natuurlijk niet onmogelijk, dat hier de atoompolarisatie relatief iets hoger is dan bij de xylolen, maar dat deze zoo groot zou zijn, dat  $\epsilon = n^2$  zou worden is wel zeer onwaarschijnlijk, zoodat we kunnen concluderen, dat inderdaad 2-5 dimethylpyrazine een dipoolmoment heeft.

Voor  $n = 1.51$  vinden we met de formule van Debye of Onsager voor de grootte van dit moment:  $\mu = 0.3$ .

#### d) associatie en verzadigingsverschijnselen.

Hoewel in gassen en verdunde oplossingen associatie een veelvuldig voorkomend verschijnsel is, zal het in de zuivere vloeistof zelden voorkomen. Hier is een molecule aan alle kanten

omgeven door moleculen van dezelfde soort en zal dus het ontstaan van uitgesproken dubbelmoleculen een uitzondering vormen.

Het eenige duidelijke voorbeeld van associatie vinden we in het geval van *azijnzuur* (en andere zuren).

**Azijnzuur**  $R'_{\infty} = 12.7$

t	d	$\epsilon$ Smyth-Rogers <sup>35)</sup>	$\epsilon$ LeFèvre <sup>36)</sup>	$n^2$	$\mu_{\text{ber.}}$
10	1.0607	6.07	—	1.866	1.30
20	1.0491	6.13	6.17	1.854	1.34
30	1.0376	6.20	—	1.843	1.39
40	1.0264	6.27	6.31	1.831	1.43
50	1.0153	6.36	6.40	1.819	1.48
60	1.0039	6.47	6.51	1.807	1.54
70	0.9923	6.60	6.63	1.795	1.60
80	0.980	—	6.80	1.783	1.67

De waarschijnlijkste waarde, die in de literatuur wordt opgegeven is  $\mu = 1.7$  (Wilson—Wenzke <sup>37)</sup>; Zahn <sup>38)</sup>; Smyth—Rogers <sup>35)</sup>), terwijl volgens Briegleb <sup>39)</sup> het dubbelmolecule een moment 1.0 heeft. Dicht bij het kookpunt blijkt dus de associatie al vrijwel verdwenen te zijn; inderdaad is te verwachten, dat bij toenemende temperatuur de associatie afneemt.

Een andere groep van verbindingen, die sterk afwijkt, wordt gevormd door de alcoholen en water.

**Water**  $R'_{\infty} = 3.60$

	t	d	$\epsilon$	$n^2$	$\mu_{\text{ber.}}$
Lange-Robinson <sup>40)</sup>	12.5	0.9995	83.2	1.747	3.13
	25	0.9971	78.5	1.745	3.11
	40	0.9922	73.2	1.741	3.08
Akerlöf <sup>51)</sup>	100	0.9584	55.1	1.709	3.00

In oplossing en damp wordt slechts een moment 1.7—2.0 gevonden:

damp	1.87	Jona <sup>53)</sup>
	1.84	Sänger <sup>54)</sup>
oplossing	1.97	Hassel-Uhl <sup>52)</sup>
	1.70	Williams <sup>55)</sup>

**Aethylalcohol**      $R'_{\infty} = 12.5$

Smyth-Stoops <sup>41)</sup>	t	d	$\epsilon$	$n^2$	$\mu_{\text{ber.}}$
	-90	0.8852	49.3	1.947	3.09
	-30	0.8327	32.7	1.874	3.03
	20	0.7901	23.8	1.817	2.94
	70	0.7456	17.6	1.759	2.84

De berekende momenten zijn veel hoger dan de algemeen aangenomen waarde 1.7. Daarentegen worden bij toepassing van de formule van Debye op de onverdunde dipoolvloeistof ook hier te lage momenten berekend b.v. voor water 0.82 en voor aethylalcohol 1.36.

Blijkbaar is de correctie van het reactieveld hier dus te groot, m.a.w. het reactieveld is hier in werkelijkheid kleiner dan we met onze formules berekenen.

De meest voor de hand liggende verklaring is, dat hier doordat de OH-dipool dicht aan de oppervlakte gelegen is verzadigingsverschijnselen optreden. Bij de afleiding van de formule van het reactieveld is dan  $\epsilon$  van het omringende dielectricum niet meer als constant te beschouwen en wordt inderdaad het reactieveld veel kleiner.

In het hoofdstuk mengsels zullen we hier nog uitvoerig op ingaan en het verschil tusschen associatie en verzadigingsverschijnselen nader bespreken.

e) *Extreme gevallen.*

Behalve bij het optreden van dubbelmoleculen of verzadigingsverschijnselen kunnen zich nog andere gevallen voordoen, dat de gebruikte formules grootere afwijkingen geven.

Bij de afleiding van de reactieveldformule zijn namelijk verschillende vereenvoudigingen ingevoerd. Zoo is de dipool als ideaal (puntvormig) beschouwd; het molecule bolvormig en de dipool in het middelpunt van dat molecule. Verder is b.v. de



anisotropie van  $\alpha$  verwaarloosd. Dat ondanks al deze benaderingen de resultaten toch zeer bevredigend zijn, zal gedeeltelijk veroorzaakt worden doordat de benaderingen van weinig betekenis zijn, maar ook doordat ze elkaar min of meer opheffen.

In elk geval kunnen we verwachten, dat moleculen die zeer sterk van het gemaakte beeld afwijken een correctie op de gebruikte formules noodzakelijk zullen maken.

In dit verband kunnen we b.v. noemen langgerekte moleculen met de dipool aan het eind. Hier zal het reactieveld door de excentrische ligging van de dipool grooter zijn dan we met de gewone afleiding berekenen. Daar de correctie van het reactieveld een hoger dipoolmoment geeft dan met Debye berekend wordt, zal dus hier een moment berekend worden dat nog te laag is.

In gevallen van een sterk excentrisch gelegen dipool zal dus het berekende moment te laag zijn, doordat het reactieveld grooter is dan we berekenen; ligt echter de dipool zoo excentrisch, dat verzadigingsverschijnselen optreden (b.v. bij alcoholen en water), dan wordt dit effect te niet gedaan door een veel grootere tegengesteld gerichte correctie en worden dus veel te hooge momenten berekend.

Inderdaad vinden we b.v. bij butylchloride en butylbromide beslist te lage momenten, hoewel de afwijking zoo gering is, dat ze ook wel een andere oorzaak kan hebben.

	t	d	$\epsilon$	$n^2$	$\mu_{\text{ber.}}$	
Smyth-Rogers <sup>42)</sup>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	10	0.8950	7.663	1.951	2.0
	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	10	1.2880	7.315	2.200	1.8

Groves en Sugden <sup>43)</sup> vinden resp. 2.1 en 2.2  
Parts <sup>44)</sup> vindt 2.0 en 2.0

Bij het tertiaire butylchloride, dat veel beter aan het beeld van bolvorming molecule voldoet, wordt een hooger moment berekend:

	t	d	$\epsilon$	$n^2$	$\mu_{\text{ber.}}$
Smyth-Dornte <sup>45)</sup>	10	0.8556	10.34	1.916	2.44

Smyth en Dornte berekenen uit de oplossing  $\mu = 2.14$ . Dezelfde waarde wordt ook door Parts <sup>44)</sup> gevonden.



## B. Mengsels van niet-polaire vloeistoffen.

We toonden op pag. 19 aan, dat de formule volgende uit de theorie van Onsager

$$\sum \varphi_i \frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{2\varepsilon + \varepsilon_i} = 0$$

bij benadering geschreven kan worden als

$$\varepsilon = \sum \varphi_i \varepsilon_i \quad (\text{I})$$

Deze laatste formule blijkt vrijwel dezelfde resultaten te geven als de eerste, zoodat we volstaan met het vergelijken van deze formule met de „klassieke” formule

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum \varphi_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} \quad (\text{II})$$

In onderstaande tabel worden de waarden van  $\varepsilon$ , die met formules I en II uit  $\varepsilon$  van de componenten bekend zijn, vergeleken met de gemeten waarden.

Tevens wordt de volumeverandering bij het mengen in procenten opgegeven.

### Hexaan-benzol.

*Williams-Ogg* <sup>46)</sup>  $t = 25^\circ$

mol.fr. hexaan	d	$\varphi$		$\Delta V(\%)$	$\varepsilon$	$\varepsilon_{\text{ber.}}$	
		hexaan	benzol			I	II
1.00	0.680	1	0	—	1.904	—	—
0.91	0.695	0.9380	0.0654	-0.3	1.93	1.94	1.93
0.75	0.717	0.8098	0.1902	0	1.98	1.98	1.97
0.50	0.757	0.5839	0.4113	0.5	2.05	2.05	2.05
0.25	0.810	0.3203	0.6768	0.3	2.16	2.16	2.15
0,00	0.875	0	1	—	2.283	—	—

## Zwavelkoolstof-hexaan.

*Williams—Ogg* <sup>46)</sup>  $t = 25^\circ$ 

mol.fr. CS <sub>2</sub>	d	$\varphi$	$\varphi$	$\Delta V(\%)$	$\epsilon$	$\epsilon_{\text{ber.}}$	
		CS <sub>2</sub>	hexaan			I	II
1.00	1.2598	1	0	—	2.633	—	—
0.75	1.0110	0.5826	0.4073	1.0	2.32	2.31	2.29
0.50	0.8630	0.3213	0.6740	0.5	2.13	2.13	2.11
0.25	0.7550	0.1364	0.8581	0.6	2.00	1.99	1.98
0	0.6796	0	1	—	1.904	—	—

## Zwavelkoolstof-benzol.

*Williams—Ogg* <sup>46)</sup>  $t = 25^\circ$ 

mol.fr. CS <sub>2</sub>	d	$\varphi$	$\varphi$	$\Delta V(\%)$	$\epsilon$	$\epsilon_{\text{ber.}}$	
		CS <sub>2</sub>	benzol			I	II
1.00	1.2598	1	0	—	2.633	—	—
0.75	1.1200	0.6625	0.3262	1.1	2.53	2.49	2.49
0.50	1.0220	0.4005	0.5916	0.8	2.44	2.41	2.42
0.25	0.9450	0.1840	0.8154	0.1	2.36	2.35	2.34
0	0.8746	0	1	—	2.285	—	—

*Rolinski* <sup>47)</sup>  $t = 18^\circ$ 

gr.conc. CS <sub>2</sub>	d	$\varphi$	$\varphi$	$\Delta V(\%)$	$\epsilon$	$\epsilon_{\text{ber.}}$	
		CS <sub>2</sub>	benzol			I	II
0	0.8783	0	1	—	2.280	—	—
0.4004	0.9943	0.3151	0.6788	0.6	2.37	2.39	2.38
0.4802	1.0226	0.3887	0.6052	0.6	2.44	2.42	2.41
0.5999	1.0701	0.5081	0.4874	0.4	2.49	2.47	2.46
0.7027	1.1108	0.6178	0.3761	0.6	2.53	2.51	2.50
0.7971	1.1541	0.7282	0.2666	0.5	2.59	2.55	2.55
0.8998	1.2070	0.8596	0.1377	0.3	2.62	2.61	2.61
1	1.2634	1	0	—	2.669	—	—

## Tetrachloorkoolstof-zwavelkoolstof.

Rolinski <sup>47)</sup>  $t = 18^\circ$ 

gr.conc. CCl <sub>4</sub>	d	$\varphi$	$\varphi$	$\Delta V$ (‰)	$\varepsilon$	$\varepsilon_{\text{ber.}}$	
		CCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>			I	II
0	1.2634	0	1	—	2.669	—	—
0.0981	1.2923	0.0793	0.9223	-0.1	2.64	2.64	2.63
0.1949	1.3164	0.1605	0.8389	0.1	2.56	2.60	2.59
0.2893	1.3411	0.2428	0.7544	0.3	2.51	2.55	2.55
0.4059	1.3780	0.3500	0.6479	0.2	2.48	2.51	2.50
0.4981	1.4053	0.4380	0.5583	0.4	2.44	2.46	2.45
0.6063	1.4411	0.5468	0.4490	0.4	2.39	2.41	2.41
0.7026	1.4741	0.6481	0.3470	0.5	2.36	2.37	2.36
1	1.5981	1	0	—	2.222	—	—

De overeenstemming tusschen berekende en gemeten  $\varepsilon$  is over het algemeen vrij slecht. Formule I geeft daarbij gemiddeld iets betere resultaten dan II.

Dat de volumeverandering niet alleen verantwoordelijk is voor de afwijkingen blijkt duidelijk als we vergelijken de mengsels zwavelkoolstof-benzol en zwavelkoolstof-CCl<sub>4</sub> van Rolinski. In beide gevallen vindt vrij sterke dilatatie plaats (tot 0,5 %); bij de zwavelkoolstof-benzol mengsels berekenen we echter te lage waarden voor  $\varepsilon$ ; bij de CCl<sub>4</sub>-zwavelkoolstof mengsels te hoge waarden. Bij deze mengsels, waar reeds kleine verschillen in  $\varepsilon$  belangrijk zijn, zullen de ideale voorstelling van het molecule, het verwaarloozen van de anisotropie der polariseerbaarheid en andere vereenvoudigingen wel de oorzaak van de afwijkingen zijn.

Dat de formule  $\varepsilon = \sum \varphi_i \varepsilon_i$  nog zeer goed bruikbaar is, indien één der componenten een klein dipoolmoment heeft en zelfs nog een vrij goede benadering is, indien één der componenten een vrij groot dipoolmoment heeft, blijkt uit de volgende tabel:

**Benzol-orthoxytol.**eigen metingen:  $t = 20^\circ$ 

gr.conc. benzol	d	$\varphi$ benzol	$\varphi$ xytol	$\Delta V$	$\Sigma \varphi_i \varepsilon_i$	$\varepsilon$
1	0.8775	1	0	—	—	2.284
0.7028	0.8781	0.7033	0.2969	0.0	2.35	2.34
0.4631	0.8785	0.4636	0.5366	0.0	2.41	2.39
0.2085	0.8788	0.2088	0.7913	0.0	2.46	2.45
0	0.8790	0	1	—	—	2.510

**Benzol-fluorbenzol.**eigen metingen:  $t = 20^\circ$ 

gr.conc. benzol	d	$\varphi$ benzol	$\varphi$ fluorb.	$\Delta V$	$\Sigma \varphi_i \varepsilon_i$	$\varepsilon$
1	0.8775	1	0	—	—	2.284
0.7513	0.9100	0.7791	0.2210	0.0	2.95	2.93
0.5224	0.9420	0.5608	0.4393	0.0	3.61	3.58
0.3172	0.9726	0.3516	0.6485	0.0	4.25	4.22
0.1468	0.9998	0.1673	0.8330	0.0	4.81	4.81
0	1.0240	0	1	—	—	5.31

**Benzol-chloorbenzol.**Rolinski <sup>47)</sup>  $t = 18^\circ$ 

gr.conc. benzol	d	$\varphi$ benzol	$\varphi$ chloorb.	$\Delta V$	$\Sigma \varphi_i \varepsilon_i$	$\varepsilon$
1	0.8783	1	0	—	—	2.280
0.8936	0.8980	0.9137	0.0862	0.0	2.58	2.56
0.8132	0.9143	0.8465	0.1541	-0.1	2.81	2.80
0.7110	0.9347	0.7566	0.2438	0.0	3.12	3.09
0.6137	0.9559	0.6678	0.3332	-0.1	3.43	3.39
0.4915	0.9831	0.5502	0.4510	-0.1	3.84	3.80
0.4168	1.0000	0.4746	0.5261	-0.1	4.09	4.05
0.3035	1.0267	0.3549	0.6453	0.0	4.50	4.48
0.2048	1.0520	0.2453	0.7547	0.0	4.88	4.89
0	1.1085	0	1	—	—	5.723



### C. Mengsels van een dipoolvrije vloeistof en een dipoolvloeistof.

Uit de metingen van  $\epsilon$  en  $d$  van deze mengsels kunnen we met behulp van de formule

$$\epsilon = 1 + 3 \frac{N_1}{N_L} R_1 \frac{\epsilon (n_1^2 + 2)}{2\epsilon + n_1^2} + 3 \frac{N_2}{N_L} R_2 \frac{\epsilon (n_2^2 + 2)}{2\epsilon + n_2^2} + \frac{4\pi N_2 \mu^2}{9kT} \cdot \frac{\epsilon (2\epsilon + 1) (n_2^2 + 2)^2}{(2\epsilon + n_2^2)^2}$$

het dipoolmoment berekenen. ( $R_1$  en  $R_2$  zijn de mol.refracties).

Voor de dipoolvrije stof nemen we natuurlijk  $\epsilon = n^2$ .

Bij de dipoolstof wordt weer evenals vroeger  $n^2$  berekend uit  $R_\infty$ .

Uit het beschikbare materiaal doen we de volgende keuze:

Smyth—Morgan <sup>48)</sup> chloorbenzol, chloroform en aethylbromide in hexaan.

Rolinski <sup>47)</sup> aether, chloorbenzol en chinoline in benzol.

Williams—Ogg <sup>46)</sup> nitrobenzol en chloorbenzol in hexaan en en zwavelkoolstof.

Lange <sup>49)</sup> nitrobenzol, pyridine en propylalcohol in benzol.

Pal <sup>50)</sup> nitrobenzol in benzol.

Eigen metingen: fluorbenzol in benzol.

Bij vrijwel al deze mengsels beschikken we over metingen bij zeer uiteenlopende concentraties.

Evenals bij de mengsels van dipoolvrije vloeistoffen geven we ook hier de volumeverandering in procenten op. Met deze volumeverandering is in bovenstaande formule niet volledig rekening gehouden, daar b.v. bij contractie de waarden van  $n_1$  en  $n_2$  grooter worden. Hoewel bij sommige mengsels de volumeverandering zelfs 1% bedraagt, blijkt deze geen merkbare invloed op de resultaten te hebben.

Chloorbenzol  $R'_{\infty} = 29.7$ Smyth—Morgan <sup>48)</sup>  $t = 20^{\circ}$ Oplosmiddel hexaan  $\epsilon = 1.912$   $d = 0.6854$ 

mol.fr. $C_6H_5Cl$	$\epsilon$	$d$	$\Delta V(0/0)$	$\mu_{ber.}$
0.1068	2.184	0.7232	-0.1	1.53
0.2132	2.497	0.7632	-0.3	1.53
0.3798	3.040	0.8285	-0.4	1.52
0.6458	4.038	0.9398	-0.4	1.50
1.0000	5.633	1.1060	—	1.48

R olinski <sup>47)</sup>  $t = 18^{\circ}$ Oplosmiddel benzol  $\epsilon = 2.280$   $d = 0.8783$ 

gram.conc. $C_6H_5Cl$	$\epsilon$	$d$	$\Delta V(0/0)$	$\mu_{ber.}$
0.10640	2.557	0.8980	0	1.56
0.18677	2.795	0.9143	0	1.57
0.28905	3.089	0.9347	0	1.56
0.38635	3.386	0.9559	-0.1	1.54
0.50849	3.800	0.9831	-0.1	1.53
0.58324	4.048	1.0000	-0.1	1.52
0.69652	4.477	1.0267	0	1.51
0.79517	4.885	1.0520	0	1.51
0.89064	5.284	1.0788	-0.1	1.50
1.00000	5.723	1.1085	—	1.49

Williams—Ogg <sup>46)</sup>  $t = 25^{\circ}$  (de opgegeven waarden voor  $d_{25}^{25}$  zijn omgerekend tot  $d_4^{25}$ ).Oplosmiddel hexaan  $\epsilon = 1.904$   $d = 0.678$ .

Mol.fr. $C_6H_5Cl$	$\epsilon$	$d$	$\Delta V(0/0)$	$\mu_{ber.}$
0.10	2.167	0.718	-0.6	1.57
0.25	2.605	0.772	-0.7	1.56
0.50	3.462	0.871	-0.5	1.53
0.75	4.508	0.981	-0.4	1.52
1.00	5.610	1.101	—	1.49

Oplosmiddel  $\text{CS}_2$   $\epsilon = 2.633$   $d = 1.255$ .

mol.fr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\epsilon$	$d$	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.10	3.087	1.228	0.2	1.55
0.25	3.627	1.196	0.2	1.50
0.50	4.449	1.154	0.2	1.50
0.75	5.094	1.124	0	1.48
1.00	5.610	1.098	—	1.49

**Nitrobenzol**  $R'_\infty = 31.1$

Williams—Ogg<sup>46)</sup>  $t = 25^\circ$

Oplosmiddel hexaan  $\epsilon = 1.904$   $d = 0.678$

mol.fr. nitrobenzol	$\epsilon$	$d$	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.05	2.624	0.698	0	3.76
0.10	3.474	0.722	-0.2	3.73
0.25	6.300	0.792	-0.4	3.61
0.49	14.68	0.912	-0.7	4.08
1.00	36.10	1.199	—	4.34

Oplosmiddel  $\text{CS}_2$   $\epsilon = 2.633$   $d = 1.255$

mol.fr. nitrobenzol	$\epsilon$	$d$	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.05	4.350	1.250	0	3.75
0.10	6.060	1.243	0.3	3.71
0.25	9.810	1.228	0.5	3.47
0.50	17.34	1.214	0.5	3.55
0.75	24.60	1.205	0.3	3.86
1.00	36.10	1.199	—	4.34

Lange<sup>49)</sup>  $t = 24^\circ$

Oplosmiddel benzol  $\epsilon = 2.261$   $d = 0.874$

gr.conc. nitrobenzol	$\epsilon$	$d$	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.0312	2.700	0.881	0.1	3.78
0.0645	3.200	0.890	0	3.75
0.1165	4.041	0.905	-0.2	3.71
0.2972	7.442	0.951	0.2	3.68
1.0000	36.72	1.210	—	4.32

Pa1<sup>50)</sup>  $t = 27^\circ$

Oplosmiddel benzol  $\epsilon = 2.275$   $d = 0.8707$

mol.fr.nitrobenzol	$\epsilon$	$d$	$\Delta V (\%_0)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.0624	3.708	0.8919	0.2	3.80
0.1475	5.811	0.9243	0	3.72
0.2984	10.064	0.9806	-0.3	3.77
0.4088	13.55	1.019	-0.4	3.85
0.5105	16.92	1.052	-0.4	3.90
0.6132	20.56	1.085	-0.4	4.01
0.7478	25.60	1.126	-0.4	4.07
0.8437	29.70	1.155	-0.4	4.21
1.0000	36.0	1.196	—	4.34

Terwijl bij chloorbenzol uit de oplossingen een iets hoger moment berekend wordt dan uit de zuivere dipoolvloeistof, vinden we bij nitrobenzol een vrij groote afname (zelfs van 15 %) van het moment in oplossing. Pas bij zeer verdunde oplossingen begint het moment weer te stijgen. Helaas kunnen we niet nagaan of bij nog grootere verdunning deze stijging zich voortzet, daar in dit gebied de nauwkeurigheid van de berekeningen te klein wordt.

Mogelijk treedt er dus in de oplossingen van nitrobenzol toch een associatieeffect op, waardoor dubbelmoleculen met moment nul ontstaan en dus het gemiddelde moment afneemt. We wezen er op pag. 41 reeds op, dat het zeer goed mogelijk is, dat in oplossing wel associatie optreedt, doch in de onverdunde dipoolvloeistof niet.

In ieder geval vormt nitrobenzol in dit opzicht een uitzondering. Bij de thans volgende berekeningen bij chinoline, fluorbenzol, chloroform en aethylbromide worden hoogstens afnamen van het moment van 2 % geconstateerd.

Slechts pyridine geeft ook een iets grootere afname (4 %).

Deze verschillen zijn echter zoo gering, dat het in verband met de onnauwkeurigheden in de gebruikte formule niet gewettigd is om er conclusies uit te trekken.



**Pyridine**  $R'_{\infty} = 23.2$ Lange <sup>49)</sup>  $t = 24^{\circ}$ Oplosmiddel: benzol  $\epsilon = 2.261$   $d = 0.874$ 

gram. conc.pyridine	$\epsilon$	d	$\Delta V(0/0)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.0341	2.480	0.878	-0.08	2.1
0.0512	2.599	0.881	-0.23	2.1
0.1057	2.984	0.885	-0.08	2.12
0.1970	3.715	0.893	0.03	2.14
0.3159	4.748	0.900	0.60	2.15
1.0000	12.41	0.982	—	2.20

**Chinoline**  $R'_{\infty} = 39.6$ Rolinski <sup>47)</sup>  $t = 18^{\circ}$ Oplosmiddel: benzol  $\epsilon = 2.280$   $d = 0.8783$ 

gram conc.chinoline	$\epsilon$	d	$\Delta V(0/0)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.10397	2.759	0.8952	0.14	2.10
0.20550	3.283	0.9150	0.01	2.08
0.30714	3.850	0.9348	-0.04	2.05
0.40613	4.463	0.9555	-0.14	2.05
0.50764	5.193	0.9775	-0.24	2.05
0.61228	5.986	0.9991	-0.12	2.06
0.71803	6.949	1.0265	-0.50	2.08
0.80733	7.692	1.0468	-0.37	2.07
0.90108	8.755	1.0689	-0.25	2.10
1.00000	9.559	1.0923	—	2.10

**Fluorbenzol**  $R'_{\infty} = 24.9$ Eigen metingen  $t = 20^{\circ}$ Oplosmiddel: benzol  $\epsilon = 2.284$   $d = 0.8775$ 

gram conc. $C_6H_5F$	$\epsilon$	d	$\Delta V(0/0)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.2487	2.93	0.9100	0.01	1.49
0.4776	3.58	0.9420	0.01	1.47
0.6828	4.22	0.9726	0.01	1.45
0.8532	4.81	0.9998	0.03	1.45
1.0000	5.31	1.0240	—	1.44

**Chloroform**  $R'_{\infty} = 20.60$ Smyth—Morgan <sup>48)</sup>  $t = 20^{\circ}$ Oplosmiddel: hexaan  $\epsilon = 1.912$   $d = 0.6854$ 

mol.fr.chloroform	$\epsilon$	d	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.0517	1.976	0.7116	0.09	1.2
0.1277	2.086	0.7522	0.25	1.2
0.2862	2.348	0.8462	0.37	1.18
0.4953	2.800	0.9914	0.37	1.19
0.6856	3.360	1.1498	0.28	1.21
0.7803	3.720	1.2398	0.29	1.22
1.0000	4.783	1.4895	—	1.24

**Aethylbromide**  $R'_{\infty} = 18.55$ Smyth—Morgan <sup>48)</sup>  $t = 20^{\circ}$ Oplosmiddel: hexaan  $\epsilon = 1.912$   $d = 0.6854$ 

mol.fr.aethylbromide	$\epsilon$	d	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.0309	2.018	0.6990	0.11	1.9
0.0783	2.181	0.7204	0.31	1.9
0.1767	2.552	0.7693	0.45	1.88
0.3395	3.294	0.8615	0.56	1.85
0.5073	4.275	0.9743	0.49	1.85
0.7188	5.91	1.1480	0.32	1.85
1.0000	9.41	1.4586	—	1.91

**Aether**  $R'_{\infty} = 22.1$ Rolinski <sup>47)</sup>  $t = 18^{\circ}$ Oplosmiddel: benzol  $\epsilon = 2.280$   $d = 0.8783$ 

gram conc. aether	$\epsilon$	d	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
0.09020	2.464	0.8637	-0.34	1.35
0.26928	2.807	0.8325	-0.54	1.35
0.29772	2.871	0.8273	-0.51	1.36
0.39546	3.057	0.8115	-0.63	1.36
0.50140	3.272	0.7941	-0.63	1.37
0.60274	3.482	0.7781	-0.62	1.38
0.69743	3.691	0.7631	-0.53	1.39
0.81295	3.948	0.7451	-0.37	1.41
0.90491	4.163	0.7311	-0.22	1.43
1.00000	4.360	0.7168	—	1.45

Het moment van aether is zelfs in vrij verdunde oplossing nog aanzienlijk hooger dan in de damp en dus blijkbaar het molecule minder gestrekt.

Tenslotte geven we in onderstaande tabel de momenten, berekend uit metingen van Lange <sup>49)</sup> aan propylalcohol-benzol mengsels.

**Propylalcohol**  $R'_{\infty} = 17.07$

Lange <sup>49)</sup>

	gramconc. propylalcohol	$\epsilon$	d	$\Delta V(\%)$	$\mu_{\text{ber.}}$
t = 24°	0	2.261	0.874	—	—
	0.0315	2.412	0.871	0.1	1.75
	0.0517	2.540	0.870	0	1.83
	0.0946	2.850	0.866	0.1	1.94
	0.1551	3.381	0.857	0.6	2.06
	0.2209	4.295	0.855	0.2	2.26
	0.3390	5.860	0.846	0.3	2.39
	1.0000	22.15	0.802	—	3.18
t = 41°	0	2.230	0.856	—	—
	0.0319	2.362	0.852	0.2	1.72
	0.0520	2.469	0.850	0.3	1.79
	0.0950	2.740	0.846	0.4	1.90
	0.3400	5.251	0.825	0.9	2.31
	1.0000	18.12	0.790	—	2.97
	t = 70°	0	2.185	0.828	—
0.0330		2.300	0.826	0	1.68
0.0521		2.382	0.825	0	1.74
0.0952		2.593	0.822	0	1.83
0.1552		2.931	0.818	0.1	1.91
0.2215		3.482	0.814	0.1	2.06
0.3420		4.631	0.807	0.1	2.23
1.0000		12.39	0.771	—	2.58

Het blijkt, dat we uit de verdunde oplossingen een moment berekenen, dat goed overeenstemt met de waarde 1.7, die b.v. in de damp gevonden wordt.

Dit pleit voor de veronderstelling, dat de afwijkingen bij de alcoholen niet door vorming van dubbelmoleculen (echte associatie) veroorzaakt worden, doch doordat verzadigingsverschijnselen optreden tengevolge van zeer groote veldsterkten (pag. 43).

In verdunde oplossingen is de gemiddelde afstand van de dipoolmoleculen zoo groot, dat geen verzadiging meer optreedt. Zouden er werkelijk dubbelmoleculen gevormd worden, dan zouden deze (zooals bij azijnzuur) juist ook in de oplossing blijven bestaan en pas bij zeer verdunde oplossingen verdwijnen.

Het verschil tusschen associatie en verzadigingsverschijnselen kunnen we het beste als volgt samenvatten:

In elke dipoolvloeistof tracht een dipool de omringende dipolen te richten. Zoolang dit richteffect onvolledig is, geldt de afleiding van de formule van het reactieveld en kunnen we ons de vloeistof voorstellen als een sterk gedefformeerd dipoolkristalrooster.

Wordt het richteffect tengevolge van zeer sterke moleculaire velden vollediger, dan gaat de vloeistofstructuur steeds meer op het dipoolkristalrooster gelijken; er treden nu verzadigingsverschijnselen op, d.w.z.  $\epsilon$  van het omringende medium is niet meer constant en het reactieveld is in werkelijkheid kleiner dan we met de gewone afleiding berekenen, zoodat we te hooge momenten met de gewone formules berekenen (water, alcoholen). In oplossing zal door de grootere gemiddelde afstand van de moleculen dit verzadigingseffect verdwijnen en reeds uit nog vrij geconcentreerde oplossingen berekenen we een normaal moment.

Daar de warmtebeweging het verzadigingseffect tegenwerkt (het treedt op als  $\mu E$  van dezelfde grootte orde als  $kT$  wordt) zal bij hogere temperatuur de afwijking kleiner worden. Dit namen we reeds waar bij aethylalcohol (pag. 43), doch nog duidelijker blijkt het hier bij propylalcohol. Terwijl bij  $24^\circ$  nog  $\mu = 3.06$  berekend wordt, vinden we bij  $70^\circ$   $\mu = 2.58$ ; een



waarde, die al veel dichter bij het werkelijke moment 1.7 ligt.

Bij associatie daarentegen treden dubbelmoleculen op. Dit is b.v. het geval bij azijnzuur. Hier is zelfs in oplossing de associatie zoo sterk, dat Brieleb<sup>39)</sup> het moment van het dubbelmolecule kon berekenen. Reeds met de methode der verdunde oplossingen vond men, dat zelfs in verdunde oplossing nog voornamelijk dubbelmoleculen aanwezig waren.

Waarschijnlijk vindt in oplossing ook bij nitrobenzol in geringe mate associatie plaats.

#### D. Mengsels van twee dipoolvloeistoffen.

De formule voor dit geval luidt:

$$\begin{aligned} \epsilon = 1 + 3 \frac{N_1}{N_L} R_1 \frac{\epsilon(n_1^2 + 2)}{2\epsilon + n_1^2} + 3 \frac{N_2}{N_L} R_2 \frac{\epsilon(n_2^2 + 2)}{2\epsilon + n_2^2} + \\ + \frac{4\pi N_1 \mu_1^2}{9kT} \cdot \frac{\epsilon(2\epsilon + 1)(n_1^2 + 2)^2}{(2\epsilon + n_1^2)^2} + \frac{4\pi N_2 \mu_2^2}{9kT} \frac{\epsilon(2\epsilon + 1)(n_2^2 + 2)^2}{(2\epsilon + n_2^2)^2} \end{aligned}$$

We zullen ons hier beperken tot één voorbeeld n.l. mengsels van chinoline en chloorbenzol (metingen van Rolinski<sup>47)</sup> bij 18°).

Nemen we aan, dat de dipoolmomenten constant blijven, dan is het hier mogelijk uit een reeks metingen beide dipoolmomenten te berekenen.

We hebben de berekeningen in onderstaande tabel eerst uitgevoerd met dipoolmoment van chinoline = 2.1 resp. 2.0. In het eerste geval berekenen we voor de mengsels met kleine concentratie aan chloorbenzol een veel te laag moment voor deze verbinding; in het tweede geval een te hoog moment.

Het blijkt, dat we  $\mu$  voor chinoline 2.08 moeten nemen om een ongeveer constant moment voor chloorbenzol te vinden. Dit blijkt dan gemiddeld 1.50 te zijn. Beide waarden stemmen uitstekend overeen met die, welke we vroeger gevonden hebben.

Chinoline-chloorbenzol  $t = 18^\circ$ 

chinoline  $R'_\infty = 39.6$

chloorbenzol  $R'_\infty = 29.7$

gr.con.	d	$\epsilon$	$\Delta V$	$\mu$ chloorbenzol		
chinoline				$\mu_{\text{chin.}} = 2.10$	2.00	2.08
0	1.1085	5.723	—	1.49	1.49	1.49
0.10106	1.1066	6.103	-0.2	1.49	1.50	1.49
0.19678	1.1065	6.464	0.1	1.48	1.52	1.49
0.30230	1.1050	6.863	0.1	1.48	1.54	1.49
0.40502	1.1052	7.271	0.3	1.47	1.56	1.49
0.50710	1.1020	7.715	0.2	1.49	1.62	1.52
0.60861	1.1006	8.056	0.2	1.46	1.65	1.50
0.71126	1.0990	8.464	0.2	1.44	1.75	1.51
0.80184	1.0968	8.788	0.1	1.39	1.88	1.50
0.91313	1.0947	9.235	0.1	1.25	2.39	1.55
1.00000	1.0923	9.559	—	—	—	—

uit  $\epsilon$  van chinoline berekenen we  $\mu = 2.09$

Uit de tabel blijkt duidelijk de groote gevoeligheid van het berekende moment van de ééne stof voor kleine wijzigingen in het bij die berekening aangenomen moment van de andere stof.

Op deze wijze is het dan ook mogelijk zeer nauwkeurig beide dipoolmomenten te bepalen. De methode is echter slechts in die gevallen te gebruiken, waar we gegronde redenen hebben om aan te nemen, dat de dipoolmomenten bij de verschillende concentraties ongeveer constant zullen blijven. Het is nu natuurlijk ook mogelijk de formules uit te breiden voor het geval van een willekeurig aantal componenten, die eventueel allen een dipoolmoment hebben.

## HOOFDSTUK IV.

### AFLEIDING OF NADERE BESCHOUWING VAN ENKELE FORMULES.

#### De polarisatie P (pag. 5).

De afleiding van deze formule, die in alle leerboeken over electriciteitstheorie voorkomt laten we hier achterwege. Wel zullen we even aantonen, dat in het geval van de condensator de grootte van P te berekenen is uit die van de schijnbare oppervlakteladingen.

De grootte van het geïnduceerde moment per volume-eenheid P is juist gelijk aan de schijnbare oppervlaktelading  $\omega$  per  $\text{cm}^2$  van de condensatorplaten.

Noemen we namelijk de oppervlakte der platen O en de afstand der platen d, dan zijn de totale schijnbare ladingen op de platen  $+O\omega$  en  $-O\omega$ , dus het totale geïnduceerde moment is  $O\omega d$ . Het moment per volume-eenheid is dus:

$$\frac{O \omega d}{O d} = \omega$$

Nu is de afname van de elektrische veldsterkte bij het aanbrengen van het diëlectricum (als we de ware condensatorlading daarbij constant houden)

$$D - E = (\epsilon - 1) E$$

$$\text{Dus } \omega = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E \text{ en } P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E$$

#### Het inwendige veld $E_i$ (pag. 6).

De afleiding van deze formule zullen we slechts in groote trekken weergeven, daar ze in alle op  $\epsilon$  betrekking hebbende boeken voorkomt.

Om het veld te berekenen, waarin een molecule zich bevindt wordt om dit molecule een groote bol aangebracht.

1. De ladingen binnen die bol dragen niet bij tot het veld. (Dit is het zwakke punt in deze afleiding; deze bewering kan namelijk slechts bewezen worden indien aan zekere voorwaarden van isotropie voldaan is).

2. Voor de bijdrage van de geïnduceerde ladingen op het boloppervlak vinden we als  $\theta$  de hoek tusschen de radiusvector en de richting der veldsterkte is:

$$\int \frac{P \cos \theta d\theta}{r^2} \cos \theta = \int_0^\pi \frac{P \cos^2 \theta}{r^2} \cdot 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = \frac{4}{3} \pi P$$

3. De bijdrage van de ware en schijnbare condensatorladingen is natuurlijk juist gelijk aan  $\mathbf{E}$ .

$$\text{Dus} \quad \mathbf{E}_i = \mathbf{E} + \frac{4}{3} \pi \mathbf{P} = \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E}$$

**Het holteveld  $\mathbf{E}_h$**  (pag. 6).

Litt.: Schäfer <sup>68</sup>).

We denken ons een diëlectricum met diëlectrische constante  $\epsilon_1$  waarin een homogeen veld  $\mathbf{E}$  heerscht. We kiezen de z-as in de richting van de veldsterkte.

We brengen nu een bolvormige holte aan met straal R en als middelpunt de oorsprong van het coördinatenstelsel. Deze holte vullen we op met een diëlectricum met diëlectrische constante  $\epsilon_2$  (Om het holteveld te krijgen nemen we later  $\epsilon_2 = 1$ ; het is echter wel belangrijk om even het algemeene geval te bespreken).

De potentiaal moet voldoen aan de vergelijking van Laplace:

$$\Delta \psi = 0$$

Voeren we bolcoördinaten in dan is dus:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} = 0$$



Wegens de symmetrie om de  $z$ -as is  $\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = 0$ .

$$\text{Dus } \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = 0.$$

Noemen we  $\psi$  buiten de bol  $\psi_u$  en binnen de bol  $\psi_i$  dan moeten zoowel  $\psi_u$  als  $\psi_i$  aan deze vergelijking voldoen.

Bovendien gelden nog de volgende grensvoorwaarden:

1.  $\psi_u$  moet in het oneindige naderen tot  $-Ez = -Er \cos \theta$  want op groote afstand van de bol is het veld weer homogeen met veldsterkte  $E$ .

2. Op het boloppervlak ( $r = R$ ) moet  $\psi_u = \psi_i$  zijn.

3. Daar er geen werkelijke oppervlakteladingen zijn moet de normale component van  $D$  aan het oppervlak continu zijn, dus:

$$\text{voor } r = R \text{ moet } \epsilon_1 \frac{\partial \psi_u}{\partial r} = \epsilon_2 \frac{\partial \psi_i}{\partial r} \text{ zijn.}$$

4. In de oorsprong ( $r = 0$ ) mag  $\psi_i$  niet singulier worden.

In verband met de eerste grensvoorwaarde probeeren we:

$$\psi = f(r) \cos \theta$$

Na invullen hiervan gaat de differentiaalvergelijking over in:

$$f'' + \frac{2}{r} f' - \frac{2}{r^2} f = 0$$

waarin inderdaad  $\theta$  niet meer voorkomt.

Daar aan deze vergelijking voldaan wordt door  $f = \frac{1}{r^2}$  en door  $f = r$  zal de algemeene oplossing zijn:

$$f = \frac{P}{r^2} + Q r$$

$$\text{Dus } \psi_u = \left( \frac{A}{r^2} + B r \right) \cos \theta$$

$$\psi_i = \left( \frac{C}{r^2} + D r \right) \cos \theta$$

Uit de grensvoorwaarden 1 en 4 volgt  $B = -E$  en  $C = 0$

$$\text{Dus } \psi_u = \left( \frac{A}{r^2} - E r \right) \cos \theta$$

$$\psi_i = D r \cos \theta$$

$$\text{grensvoorwaarde (2) eischt: } \frac{A}{R^2} - E R = D R$$

$$\text{grensvoorwaarde (3) eischt: } \epsilon_1 \left( \frac{2A}{R^3} + E \right) = -\epsilon_2 D$$

Uit deze twee vergelijkingen vinden we:

$$A = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} R^3 E$$

$$D = -\frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E$$

De oplossing is dus:

$$\psi_u = \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \cdot \frac{R^3}{r^3} - 1 \right) E z$$

$$\psi_i = -\frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E z$$

Het veld binnen de bol is dus homogeen met veldsterkte

$$\frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E$$

Is  $\epsilon_2 = 1$  dan vinden we voor het holteveld:

$$E_h = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E$$

### Het reactieveld $R$ van een dipool (pag. 7).

Probleemstelling en eindresultaat werden reeds door Onsager<sup>1)</sup> gegeven. In een diëlectricum met diëlectrische constante  $\epsilon$  brengen we een holte met straal  $R$  aan, waarvan het middelpunt samenvalt met de oorsprong van het coördinatenstelsel. In het middelpunt bevindt zich een ideale (puntvormige) en starre (niet-polariseerbare) dipool met moment  $\mathbf{m}$  gericht langs de  $z$ -as.

Ook hier zal weer wegens de symmetrie om de z-as  $\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = 0$  zijn, dus moet  $\psi$  weer voldoen aan de differentiaalvergelijking

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = 0$$

De randvoorwaarden zijn hier:

1.  $\psi_u \rightarrow 0$  als  $r \rightarrow \infty$
2.  $\psi_u = \psi_i$  voor  $r = R$
3.  $\varepsilon \frac{\partial \psi_u}{\partial r} = \frac{\partial \psi_i}{\partial r}$  voor  $r = R$  want er zijn geen echte oppervlakteladingen.
4.  $\psi_i \rightarrow \frac{m}{r^2} \cos \theta$  als  $R \rightarrow \infty$  want als het diëlectricum er niet is krijgen we als oplossing het gewone dipoolveld.

Probeeren we  $\psi = f(r) \cos \theta$  in verband met de vierde grensvoorwaarde, dan geldt weer:

$$\psi_u = \left( \frac{A}{r^2} + B r \right) \cos \theta$$

$$\psi_i = \left( \frac{C}{r^2} + D r \right) \cos \theta$$

Uit randvoorwaarde 1 volgt  $B = 0$

Uit randvoorwaarden 2 en 3 volgt:

$$C = \frac{1 + 2\varepsilon}{3} A$$

$$D = \frac{2 - 2\varepsilon}{3} \frac{A}{R^3}$$

Uit randvoorwaarde 4 volgt dan tenslotte:

$$A = \frac{3}{1 + 2\varepsilon} m$$

$$\text{Dus } \psi_u = \frac{3}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{m}{r^2} \cos \theta$$

$$\psi_i = \frac{m}{r^2} \cos \theta - \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{m}{R^3} \cdot r \cos \theta$$

Het veld binnen de holte is dus samengesteld uit het gewone dipoolveld en een homogeen reactieveld met veldsterkte

$$R = \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{m}{R^3}$$



## SUMMARY.

---

In this thesis Onsager's theory on the dielectric constant of liquids is further elaborated and checked.

It proves that already from the mere introduction of the notion of the reaction field the empirical formula of van Arkel and Snoek can be derived, while Onsager's theory appears to be also in agreement with Sugden's empirical formula and Müller's.

A simple derivation of the reaction field factor is given and the reaction field formula is extended for the case of a polarisable dipole.

Onsager's formulae are once more derived in a more direct way, starting from the following simple formulation of Onsager's idea:

$$E_r = E_i - R \overline{\cos \varphi}$$

in which  $E_r$  = directing field

$E_i$  = internal field

$R$  = reaction field

$\overline{\cos \varphi}$  = average value of  $\cos \varphi$  where  $\varphi$  is the angle between the direction of the dipole moment and the internal field.

For mixtures of non-polar liquids the following simple formula is derived:

$$\epsilon = \sum \varphi_i \epsilon_i$$

in which  $\epsilon$  is the dielectric constant of the mixture;  $\varphi_i$  and  $\epsilon_i$  are the volume fractions and the dielectric constants of the components respectively.

Onsager's formulae are checked, partly by means of own measurements but for the greater part by the very large num-

ber of data on the dielectric constant which were established already.

Dipole moments calculated by means of Onsager's formula for indiluted dipole liquids are sufficiently independent of temperature and in good agreement with values determined in gases and dilute solutions.

(In case the value of a dipole moment is under 0.6 Debye's formula proves to give the same results as Onsager's because then the reaction field as a correction is negligible).

Exceptions are found in cases where the shape of the molecules is changed by their interaction (ethers, ethylenechloride) and also where we have to do with liquids which are known to be associated (water, alcohols, acids).

With water and the alcohols the deviations are accounted for by the fact that phenomena of saturation occur. Here the effect disappears already with a moderate degree of dilution. In the case of the acids on the other hand double molecules are formed.

Also with mixtures the formulae prove to give good results.

The simple formula already mentioned for mixtures of non-polar liquids appears to be as satisfactory as the usual formula.

Dipole moments calculated from the formula applying to mixtures of a polar and a non-polar liquid hardly depend on the concentration except with nitrobenzene where presumably in solution some association occurs.

With the formula for mixtures of two dipole liquids it is even possible to calculate the dipole moments of both components.

In this connexion it should however be noted that the calculation of dipole moments is not to be considered as the object of Onsager's formulae; too many approximations have been used in the derivation.

The fact, however, that in the majority of the cases excellent results are obtained shows that the correction introduced by Onsager is correct.

From the exceptions it is then possible to draw conclusions concerning the liquid state.

Parts of this thesis were already published in the papers:

Physica **5**, 635 (1938).

Physica **6**, 59 (1939).

Chem. Weekbl. **36**, 803 (1939).

The other results will be published shortly.

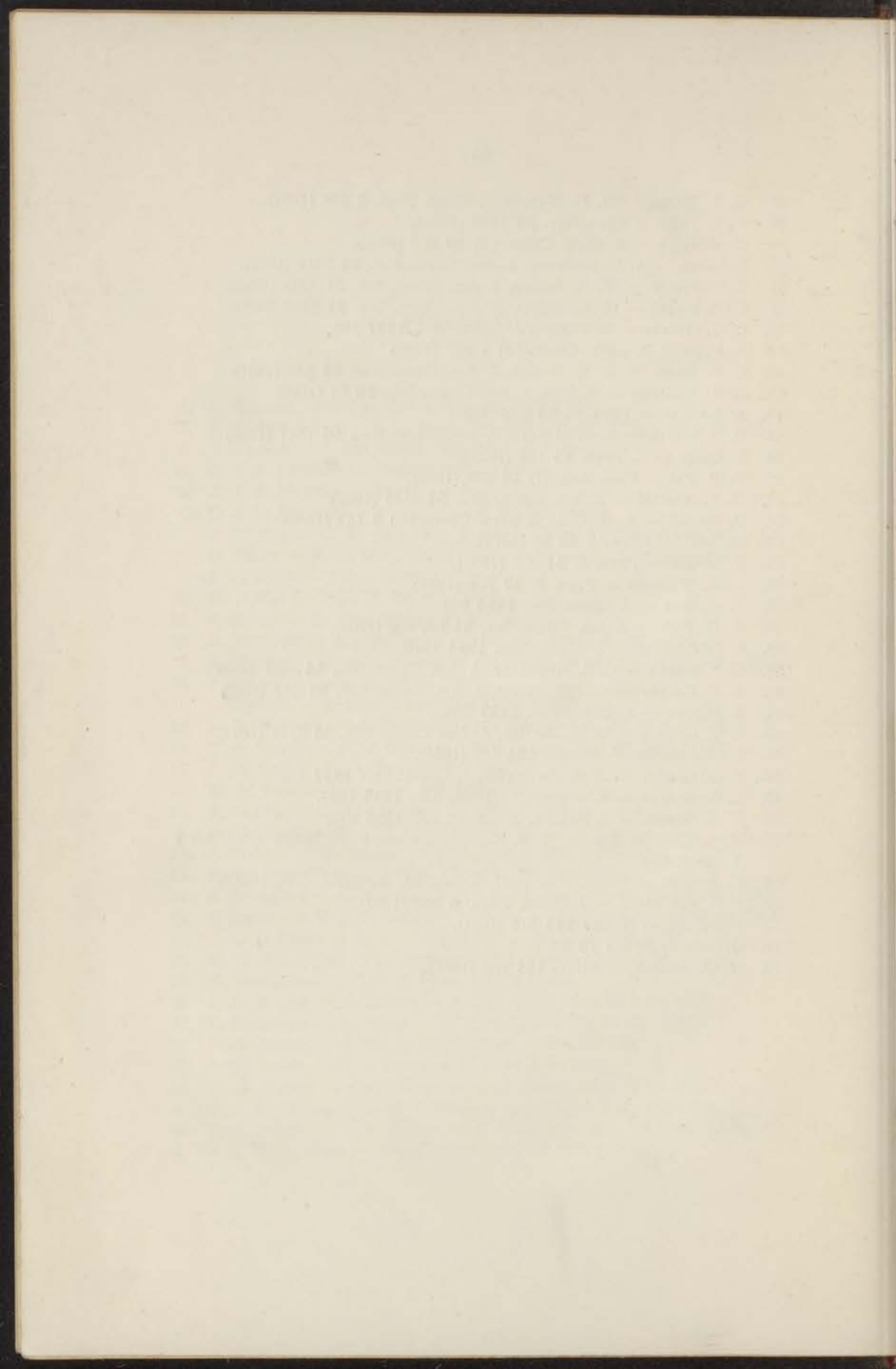
---

## LITTERATUUR.

1. L. Onsager — J. Am. Chem. Soc. **58** 1486 (1936).
2. A. E. van Arkel — J. L. Snoek, Phys. Z. **33** 662 (1932), **35** 187 (1934)
3. J. Wyman — J. Am. Chem. Soc. **58** 1482 (1936).
4. C. J. F. Böttcher — Physica **5** 635 (1938).
5. C. J. F. Böttcher — Physica **6** 59 (1939).
6. C. J. F. Böttcher — Chem. Weekbl. **36** 803 (1939).
7. S. O. Morgan — H. H. Lowry, J. Phys. Chem. **34** 2385 (1930).
8. O. Fuchs — K. L. Wolf, Dielektrische Polarisaton, Leipzig (1935).
9. J. L. Snoek — Phys. Z. **35** 196 (1934).
10. H. Müller — Phys. Z. **34** 689 (1933).
11. P. Drude — Z. phys. Chem. **23** 267 (1897).
12. H. Schlundt — J. phys. chem. **5** 157, 503 (1901), **8** 122 (1904).
13. P. Walden — Z. phys. Chem. **46** 103 (1903), **54** 129 (1906), **70** 569 (1909).
14. P. Debye — Phys. Z. **13** 97 (1912).
15. L. Tiganik — Z. phys. Chem. B **13** 434 (1931).
16. J. W. Williams — J. Krchma, J. Am. Chem. Soc. **49** 1676 (1927).
17. C. P. Smyth — S. O. Morgan, J. Am. Chem. Soc. **49** 1030 (1927).
18. L. M. Heil — Phys. Rev. **39** 666 (1932).
19. W. R. Pyle — Phys. Rev. **38** 1057 (1931).
20. S. Gabriel — G. Pinkus, Ber. **26** 2206 (1893).
21. M. Ceresole — Ber. **15** 1326 (1882).
22. P. Walden — O. Werner, Z. phys. Chem. (B) **2** 10 (1929).
23. B. van Steenberg — Chem. Weekbl. **32** 33 (1935).
24. E. Bergmann — L. Engel — S. Sandor, Z. phys. Chem. (B) **10** 106 (1930).
25. F. Brown — J. M. A. de Bruyne — P. Gross, J. Am. Chem. Soc. **56** 1291 (1934).
26. C. G. le Fèvre — R. J. W. le Fèvre — J. Chem. Soc. **1936** 1130.
27. K. B. Mc. Alpine — C. P. Smyth — J. Chem. Phys. **3** 55 (1935).
28. M. Reinganum — Ann. d. Phys. **10** 334 (1903).
29. J. H. Simons — G. Jessop — J. Am. Chem. Soc. **53** 1263 (1931).
30. E. Bergmann — L. Engel — Z. phys. Chem. (B) **13** 232 (1931).
31. T. M. Lowry — J. Hofton — J. Chem. Soc. **1932** 207.
32. J. W. Smith — Proc. Roy Soc. (A) **136** 256 (1932).
33. M. G. Malone — A. L. Ferguson — J. Chem. Phys. **2** 99 (1934).
34. G. T. O. Martin — J. R. Partington — J. Chem. Soc. **1936** 158.
35. C. P. Smyth — H. E. Rogers — J. Am. Chem. Soc. **52** 1824 (1930).
36. R. J. W. le Fèvre — Trans. Farad. Soc. **34** 1127 (1938).



37. C. J. Wilson — H. H. Wenzke, *J. chem. Phys.* **2** 546 (1934).
  38. C. T. Zahn — *Phys. Rev.* **37** 1516 (1931).
  39. G. Briegleb — *Z. phys. Chem. (B)* **10** 205 (1930).
  40. E. Lange — A. L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 2811 (1930).
  41. C. P. Smyth — W. N. Stoops, *J. Am. Chem. Soc.* **51** 3312 (1929).
  42. C. P. Smyth — H. E. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 2227 (1930).
  43. L. G. Groves — S. Sugden, *J. Chem. Soc.* **1937** 158.
  44. A. Parts — *Z. phys. Chem. (B)* **7** 327 (1930).
  45. C. P. Smyth — R. W. Dornte, *J. Am. Chem. Soc.* **53** 545 (1931).
  46. J. W. Williams — F. Ogg, *J. Am. Chem. Soc.* **50** 94 (1928).
  47. J. Rolinski — *Phys. Z.* **29** 658 (1928).
  48. C. P. Smyth — S. O. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **50** 1547 (1928).
  49. L. Lange — *Z. Phys.* **33** 169 (1925).
  50. N. N. Pal — *Phil. Mag. (7)* **10** 265 (1930).
  51. G. A. Akerlöf — *J. Am. Chem. Soc.* **54** 4125 (1932).
  52. O. Hassel — A. H. Uhl., *Z. phys. Chem. (B)* **8** 187 (1930).
  53. M. Jona — *Phys. Z.* **20** 14 (1919).
  54. R. Sängner — *Phys. Z.* **31** 306 (1930).
  55. J. W. Williams — *Phys. Z.* **29** 204 (1928).
  56. A. O. Ball — *J. Chem. Soc.* **1930** 570.
  57. K. G. Falk — *J. Am. Chem. Soc.* **31** 86, 809 (1909).
  58. F. Fairbrother — *J. Chem. Soc.* **1934** 1846.
  59. C. P. Smyth — C. S. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 4631 (1932).
  60. A. C. Cuthbertson — O. Maass, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 483 (1930).
  61. S. Sugden — *J. Chem. Soc.* **1933** 768.
  62. F. V. Grimm — W. A. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **45** 2794 (1923).
  63. F. Fairbrother — *Nature* **134** 458 (1934).
  64. E. G. Cowley — J. R. Partington, *J. Chem. Soc.* **1937** 130.
  65. L. G. Groves — S. Sugden, *J. Chem. Soc.* **1934** 1094.
  66. L. G. Groves — S. Sugden, *J. Chem. Soc.* **1935** 971.
  67. M. A. Govinda Rau — B. N. Narayanaswamy, *Proc. Indian Acad. Sci* **1** A 489 (1935).
  68. C. Schäfer — *Theor. Physik III*, 1, pag. 84, Berlin—Leipzig (1932).
  69. J. H. van Vleck — *J. Chem. Phys.* **5** 556 (1937).
  70. S. Sugden — *Nature* **133** 415 (1934).
  71. *Organic Synthesis* **13** 46.
  72. H. O. Jenkins — *Nature* **133** 106 (1934).
-



## STELLINGEN.

### I.

De methode van Blacher (nader uitgewerkt door Meerburg) ter bepaling van de totale hardheid van water geeft in vele gevallen onjuiste resultaten.

C. Blacher, Chem. Ztg. **36**, 541 (1912); **37**, 56 (1913).

P. A. Meerburg, Chem. Weekbl. **12**, 920 (1915).

P. A. Meerburg en A. Massink, Methodiek voor chemisch en bacteriologisch drinkwateronderzoek, pag. 46, Groningen 1934.

### II.

De verklaring, die Nenitzescu geeft voor het zich verplaatsen van halogeenatomen in benzolderivaten bij condensaties volgens de methode van Friedel en Crafts is in directe tegenspraak met andere feiten.

C. D. Nenitzescu, Z. Angew. Chem. **52**, 231 (1939).

### III.

Hoewel de kookpunten van de normale verzadigde koolwaterstoffen met vier of meer koolstofatomen tot op  $0,1^\circ$  nauwkeurig berekend kunnen worden met de formule:

$$\sqrt{T} = a + b \log n$$

( $T$  = abs. kooktemp.;  $a$  en  $b$  zijn constanten;  $n$  = het aantal H-atomen) zijn deze en soortgelijke empirische formules van geen belang, zoolang ze iedere theoretische ondergrond missen.

### IV.

De meening van Volmer als zou de snelheid, waarmede druppels in een oververzadigde damp worden gevormd, er van afhankelijk zijn of voor de vorming van dubbelmoleculen al dan niet drievoudige botsingen noodig zijn, is onjuist.

M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, pag. 128, Dresden 1939.

## V.

Ten onrechte meent Asmussen, dat uit de onderzoekingen over het absorptiespectrum door Bailey en Cassie zou volgen, dat de molecuulstructuur van NOCl moet worden opgevat als een resonantie tusschen de normale bindingsvorm en die, waarin het chlooratoom dubbel gebonden is.

R. W. Asmussen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **243**, 127 (1939).

C. R. Bailey en A. B. D. Cassie, *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 336 (1934).

J. A. A. Ketelaar, *Atti del X Congresso internazionale di chimica*, II, 301, Roma 1938.

J. A. A. Ketelaar en K. J. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2629 (1937).

## VI.

Zoowel de esters en de zouten van para-oxybenzoëzuur als paratoluolsulfochlooramidnatrium (sterinobel) hebben belangrijke voordeelen boven de andere bekende antiseptica.

## VII.

De correctie, die Zakrzewski en Piekara meenen aan te moeten brengen op de formule van Onsager voor onverdunde dipoolvloeistoffen is onjuist.

K. Zakrzewski en A. Piekara, *Nature* **144**, 250 (1939).

## VIII.

De argumenten, die Hobbs aanvoert voor het wijzigen van een in dit proefschrift afgeleide formule zijn onjuist.

M. E. Hobbs, *J. Chem. Physics*, **7**, 849 (1939).

Deze diss. pag. 14, tweede regel.

## IX.

Het algemeen gebruikelijke toevoegen van zeep als emulgator bij de bereiding van beschuit en biscuits dient ook in Nederland verboden te worden.

## X.

De beteekenis van de parachoor wordt in de litteratuur over het algemeen overdreven.



## XI.

De theorieën van Buffon op het gebied der waarschijnlijkheidsleer worden ten onrechte genegeerd.

G. Buffon, *Essai d'Arithmétique Morale*, Suppl. Hist. Nat. IV (1777).

G. Buffon, *De algemeene en byzondere natuurlyke historie*, XVIII, Dordrecht 1793.

## XII.

De argumenten, die Dufraisse gebruikt bij het structuurbewijs van rubreen en rubreenderivaten zijn niet overtuigend.

C. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim.* [5], 6, 422 (1939).

## XIII.

Het aantal isomeren van  $C_{30}H_{62}$  is aanzienlijk grooter dan het door Henze en Blair opgegeven aantal 4.111.846.763. Het heeft daarom nog minder zin om te trachten al deze verbindingen te maken.

H. R. Henze en C. M. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 3077 (1931).

## XIV.

Pseudo-wetenschappelijke publicaties, die in werkelijkheid als reclame voor een handelsproduct bedoeld zijn, dienen uit de wetenschappelijke tijdschriften geweerd te worden.

## XV.

Het is gewenscht, dat door een internationale commissie tabellen van de meest waarschijnlijke waarden van de fysische constanten der belangrijkste chemische verbindingen worden vastgelegd.

---

