

d. 636

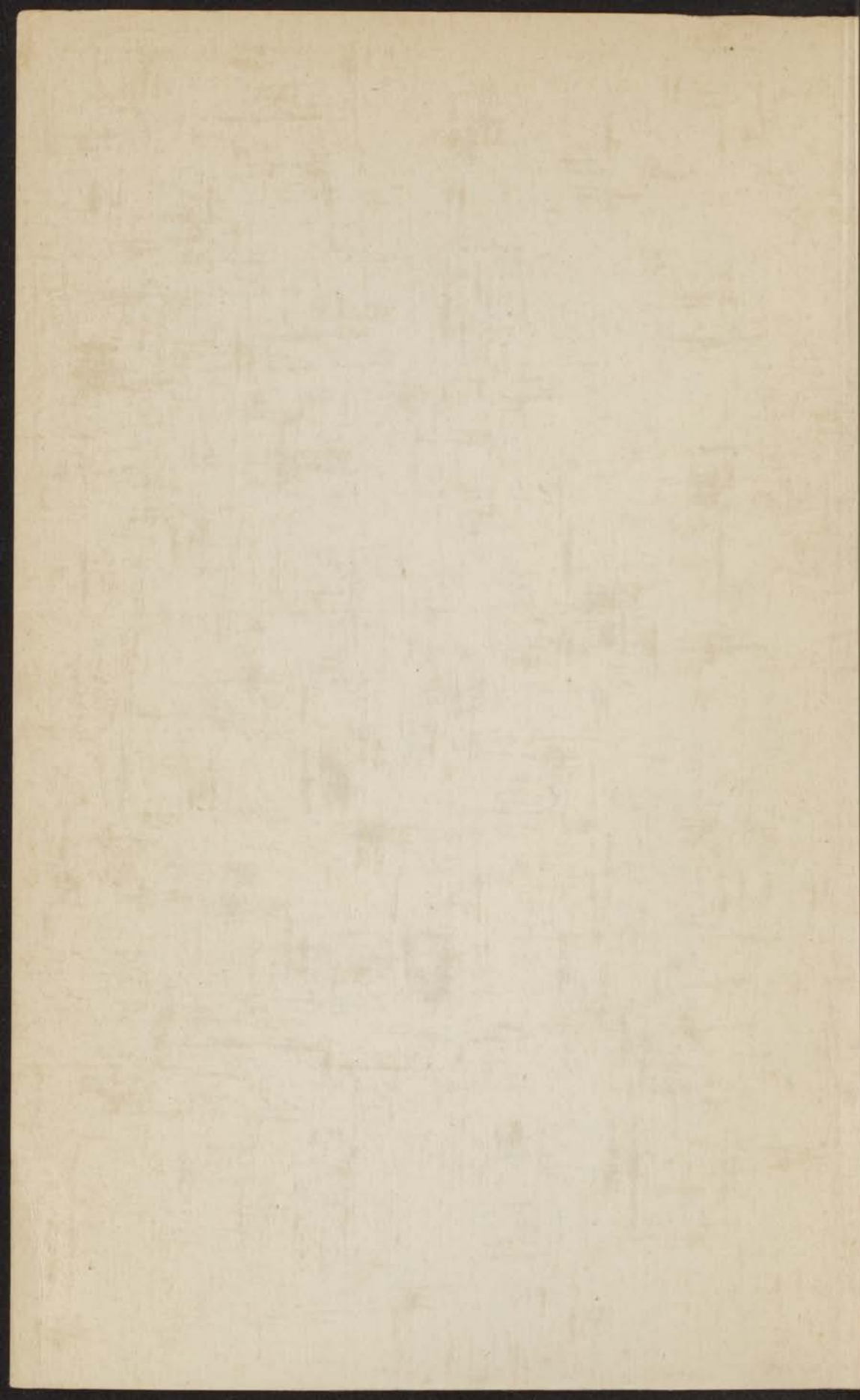
14L  
72

41



HET VRAAGSTUK VAN DE „VRIJE”  
DRAAIBAARHEID VAN AETHAAN  
EN DERIVATEN

M. C. LEBRET



HET VRAAGSTUK VAN DE „VRIJE” DRAAIBAARHEID  
VAN AETHAAN EN DERIVATEN

DE VERHOUDINGEN VAN DE WERK, DRABANTHIE  
VAN ALLEEN IN VERBODEN



HET VRAAGSTUK VAN DE „VRIJE”  
DRAAIBAARHEID VAN AETHAAN  
EN DERIVATEN

P R O E F S C H R I F T

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
DR A. W. BYVANCK, HOOGLEERAAR IN  
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-  
BEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS-  
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP  
DINSDAG 8 JULI 1941 DES NAMIDDAGS  
TE DRIE UUR

DOOR

MARTINUS CORNELIS LEBRET,

GEBOREN TE ROSENDAAL (N.B.)

DRUKKERIJ „LUCTOR ET EMERGO” — LEIDEN



*Aan mijn Ouders.*

*Aan mijn Vrouw.*

Am. nat. Hist.

Am. nat. Hist.

Promotor: Prof. Dr A. E. VAN ARKEL.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

## INHOUD.

	Pag.
Lijst van de gebruikte teekens . . . . .	—
Inleiding . . . . .	1
Hoofdstuk I. Aethaan.	
§ 1. Electronenbuiging . . . . .	3
§ 2. Raman- en infraroodspectra. . . . .	3
§ 3. Soortelijke warmte en entropie . . . . .	14
Hoofdstuk II. Dihalogeenaethanen.	
§ 1. Onderzoek met electronen- en Röntgenstralen .	17
§ 2. Raman- en infraroodspectra. . . . .	19
§ 3. Dipoolmomenten. . . . .	31
Hoofdstuk III. Inleiding tot het praktische gedeelte.	
§ 1. Extrapolatiemethode ter berekening van dipool- momenten . . . . .	46
§ 2. Apparatuur . . . . .	49
Hoofdstuk IV. Bereiding en zuivering van de prepara- raten.	
§ 1. Oplosmiddelen . . . . .	59
§ 2. Dipoolstoffen. . . . .	61
Hoofdstuk V. Dipoolmetingen.	
§ 1. Oplosmiddelen . . . . .	66
§ 2. Dihalogeenaethanen. . . . .	67
§ 3. Andere halogeenverbindingen . . . . .	77
Hoofdstuk VI. Bespreking van de meetresultaten.	83
Hoofdstuk VII. Theoretische beschouwingen.	
§ 1. Berekening van het dipoolmoment der cis-diha- logeenaethanen en het energieverschil van de cis- en transvorm. . . . .	89
§ 2. Berekening van eenige dipoolmomenten uit litera- tuurgegevens . . . . .	98
Samenvatting . . . . .	101
Extrapolatiegrafiek . . . . .	103
Tabel van de gemeten dipoolmomenten . . . . .	104
Literatuur . . . . .	107
Stellingen . . . . .	111



## GEBRUIKTE TEEKENS.

$\epsilon$	diëlectrische constante
$\mu$	dipoolmoment, uitgedrukt in $10^{-18}$ e.s.e. $\times$ cm
P	moleculaire polarisatie
$eP$	electronenpolarisatie
$aP$	atoompolarisatie
$oP$	oriënteringspolarisatie
x	moleculaire concentratie
n	brekingsindex
R	moleculaire refractie
$\alpha$	polariseerbaarheid
M	moleculair gewicht
d	dichtheid
T	absolute temperatuur
$\mu_1$	groepmoment
$\mu_0$	projectie van groepmoment op vlak $\perp$ C—C-as.
$\mu_z$	moment in Z-richting
$\varphi$	hoek tusschen projecties van groepmomenten
$E_{op}$	potentiele energie
F	veldsterkte
$\nu$	valentietrilling
$\delta$	deformatietrilling H—C—C
$\gamma$	deformatietrilling H—C—H
$\omega$	ketentrilling
$\tau$	torsietrilling
$\pi$	paralleltrilling
$\sigma$	loodrechte trilling
s	symmetrisch
a	anti-symmetrisch
$d_{C-C}$	atoomafstand van twee koolstofatomen
$N_i$	aantal moleculen per $cm^3$ van stof i
g	gewicht
N	getal van Avogadro: $6,064 \times 10^{23}$ grammol. $^{-1}$
k	constante van Boltzmann: $1,371 \times 10^{-16}$ erg molecuul $^{-1}$ graad $^{-1}$

## INLEIDING.

---

Dat substitutie van atomen of atoomgroepen aan weerszijden van een dubbele binding van twee koolstofatomen aanleiding geeft tot twee groepen van derivaten, de zoogenaamde cis- en transverbindingen, die in hun physische eigenschappen in de regel aanzienlijke verschillen vertoonen, was reeds lang bekend. Bij het antwoord op de vraag, welke van de twee isomeren de cis- en welke de transvorm was, gaf de grootte van het dipoolmoment in verschillende gevallen de doorslag. Door het ontbreken van zulk een isomerie bij de di-gesubstitueerde aethaan-derivaten, ontstond de opvatting, dat hier vrije draaibaarheid bestaat.

Toen de resultaten van de metingen van het dipoolmoment van deze verbindingen bekend werden, bleek, dat het moment afhankelijk was van de temperatuur en van het oplosmiddel, zoodat aangenomen moest worden, dat de draaibaarheid eerst bij voldoende hooge temperatuur vrij kon zijn, terwijl bij zeer lage temperatuur de draaibare delen van het molecuul een positie van laagste energie ten opzichte van elkaar zouden innemen. Bij middelmatig hooge temperatuur werden grootere of kleinere schommelingen om deze evenwichtsstand verondersteld. Deze opvatting moet als gevolg van de onderzoekingen van de Raman- en infraroodspectra van Kohlrausch en anderen worden gewijzigd: er bestaan twee evenwichtsstanden, die naast elkaar voorkomen en waarvan het energie-verschil in deze dissertatie wordt onderzocht.

De vraag, of ook bij het aethaan twee evenwichtsstanden bestaan, moet ontkennend worden beantwoord. Welke van de twee mogelijke evenwichtsstanden is gerealiseerd, is echter nog niet met zekerheid te zeggen. Wel is het energieverschil tusschen de uiterste standen uit de soortelijke warmte berekend.

In hoofdstuk I worden de spectra en de soortelijke warmte van aethaan besproken, in hoofdstuk II wordt een literatuur-overzicht van de onderzoeken over de dihalogeenaethanen gegeven; in de hoofdstukken III, IV en V, die het experimenteele gedeelte vormen, worden eenige dipoolmetingen beschreven, waarvan de resultaten in hoofdstuk VI worden besproken. In hoofdstuk VII volgen dan nog eenige berekeningen over het dipoolmoment van de twee voorkomende configuraties der dihalogeenaethanen en het energieverhaal, dat tusschen deze bestaat; ten slotte worden nog eenige dipoolmomenten van dichlooraethaan en chloorbroomaethaan in geconcentreerde oplossing uit de literatuurgegevens berekend.

## HOOFDSTUK I.

### AETHAAN.

In dit hoofdstuk zal iets gezegd worden over het vraagstuk van de vrije draaibaarheid bij aethaan. Achtereenvolgens worden besproken de electronenbuiging, de Raman- en infraroodspectra en de soortelijke warmte en entropie.

#### § 1. Electronenbuiging.

Zonder op details in te gaan is het mogelijk om te zeggen, dat met deze methode niets naders over de vrije draaibaarheid kan worden gevonden. Bij draaiing van de methylgroepen van aethaan om de koolstof-koolstof-as veranderen alleen de afstanden tusschen de aan verschillende koolstofatomen gebonden waterstofatomen. Waterstofatomen dragen echter een onbeteeke-nend aandeel bij tot de geheele strooistraling, daar de intensiteit hiervan in eerste benadering evenredig is met het product van de atoomnummers der reflecteerende atomen. De betrekkelijk geringe verandering in de afstanden der waterstofatomen be-invloedt de strooistraling dus vrijwel niet.

Wèl is door electronenbuiging de koolstof-koolstof- en de koolstof-waterstof-afstand nauwkeurig bepaald. Wierl<sup>1</sup> vindt:  $d_{C-C} = 1,52 \pm 0,1 \text{ \AA}$  en  $d_{C-H} = 1,10 \text{ \AA}$  (vermoedelijk zijn echter de metingen van Wierl nauwkeuriger dan  $0,05 \text{ \AA}$ ), in goede overeenstemming met de waarden van Pauling en Brockway<sup>2</sup> ( $1,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$  voor de C—C-afstand en  $1,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$  voor de C—H-afstand).

#### § 2. Raman- en infraroodspectra.

Met de draaiing van de beide methylgroepen van aethaan om de koolstof-koolstof-as is een zeker bedrag aan energie



gemoeid. Dit energiebedrag levert een bijdrage tot de soortelijke warmte en kan daaruit worden afgeleid, indien de soortelijke warmte bekend is en ook alle overige bijdragen tot de soortelijke warmte bekend zijn. Deze bijdragen vinden hun oorzaak in de translatie, de rotatie en de kerntrillingen van het molecuul. De kerntrillingen nu zijn in principe uit de Raman- en infraroodspectra af te leiden, maar sommige ervan kunnen in de spectra door het bestaan van verbodsregels ontbreken (zie later). Dit is bij aethaan inderdaad het geval; de torsietrilling der methylgroepen om de koolstof-koolstof-as, die het bovengenoemde bedrag bepaalt en waarvan wij de frequentie willen leren kennen, en nog één andere grondtrilling komen in geen van beide spectra voor. Weliswaar kunnen verboden trillingen in hogere harmonische en in combinatie met bekende trillingen voorkomen (zie later) en dan daaruit afgeleid worden, maar dit voorkomen is eveneens afhankelijk van verbodsregels, welke weer samenhangen met de symmetrie van het molecuul. Ook deze symmetrie is echter bij aethaan onzeker, daar voor de evenwichtsstand van het molecuul twee mogelijkheden bestaan, namelijk met de waterstofatomen hetzij tegenover elkaar, hetzij alterneerend (fig. 1): in het eerste geval bestaat de symmetrie  $D_{3h}$  en in het tweede geval  $D_{3d}^*$ ). Daar hieruit blijkt, dat de oplossing van de Raman- en infraroodspectra hier tamelijk gecompliceerd is, zal er nu wat nader op worden ingegaan.

In figuur 2 zijn de verschillende grondtrillingen van aethaan schematisch voorgesteld.

In deze figuur geeft volgens de terminologie van Mecke<sup>3</sup> het symbool  $\nu$  aan, dat gedurende de trilling alleen de afstand van twee atomen verandert (valentietrilling), het symbool  $\delta$ , dat gedurende de trilling in hoofdzaak de hoek tusschen twee bindingen verandert (deformatietrilling). De symbolen  $\pi$  en  $\sigma$  geven aan, dat de centrale atomen (hier de koolstofatomen) parallel

\*) De elementen van de groep  $D_{3h}$  zijn: één drietallige as  $C_3$ , drie spiegelvlakken  $\sigma_v$  door die as en een spiegelvlak  $\sigma_h \perp C_3$ , waardoor drie tweetallige assen  $C_2(\perp C_3)$  ontstaan; de elementen van de groep  $D_{3d}^*$  zijn: één drietallige as  $C_3$ , drie tweetallige assen  $C_2(\perp C_3)$  en drie spiegelvlakken  $\sigma_v$  door  $C_3$ , die de hoek tusschen de tweetallige assen halveeren, waardoor een centrum i ontstaat.

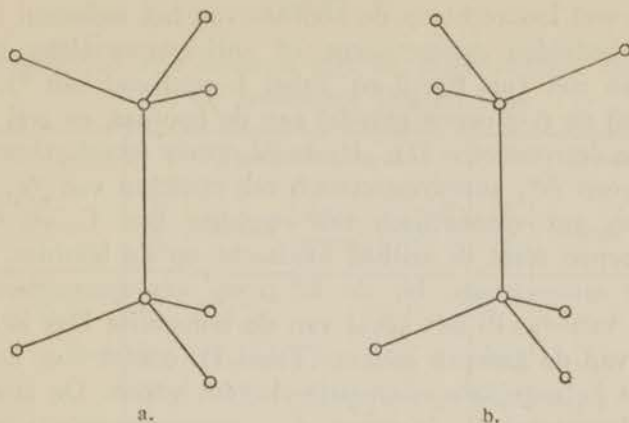


Fig. 1. Mogelijke evenwichtsstanden van aethaan.

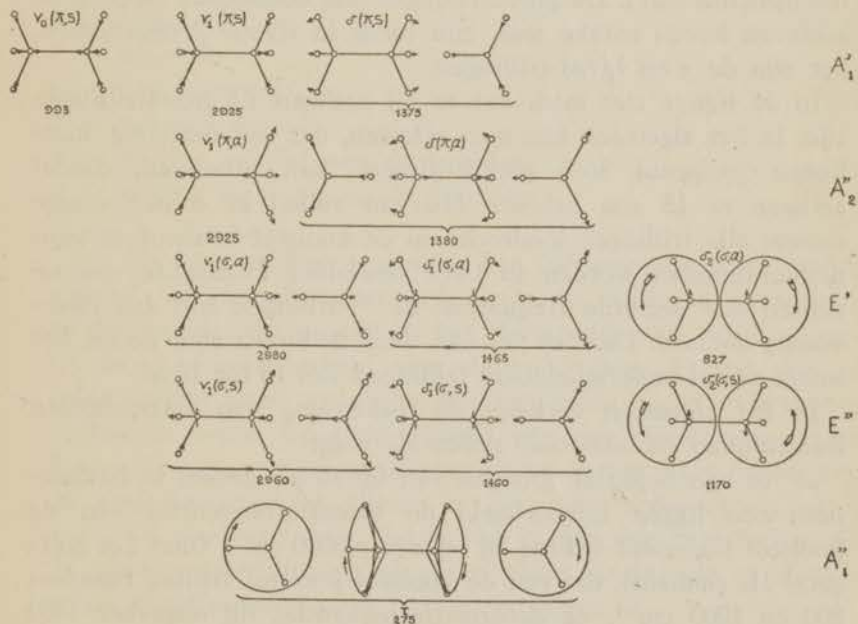
a) symmetrie  $D_{3h}$ b) symmetrie  $D_{3d}$ 

Fig. 2. Grondtrillingen van aethaan (schematisch).

Indeeling volgens symmetriegroep  $D_{3h}$ .Frequentie volgens Stitt<sup>4</sup>. $\phi$ : trilling  $\perp$  vlak van tekening.

aan, dan wel loodrecht op de hoofdas van het molecuul trillen; s en a beduiden symmetrische of anti-symmetrische trilling. Naar men ziet (uit fig. 2 en Tabel I, ontleend aan <sup>5</sup>), is de trilling bij de A-groepen parallel aan de hoofdas, en wel in het geval van de symmetrie  $D_{3h}$  bij de  $A'_1$ -groep totaalsymmetrisch, bij de groep  $A''_1$  anti-symmetrisch ten opzichte van  $\sigma_h$ , bij de  $A''_2$ -groep anti-symmetrisch ten opzichte van  $C_2$  en  $\sigma_h$ ; bij de E-groepen staat de trilling loodrecht op de hoofdas, bij de  $E'$ -groep symmetrisch, bij de  $E''$ -groep anti-symmetrisch ten opzichte van  $\sigma_h$ . In het geval van de symmetrie  $D_{3d}$  is de benaming van de groepen anders (Tabel I), omdat hier het centrum het belangrijkste symmetrie-element vormt. De groep  $A_{1g}$  is totaalsymmetrisch, de groep  $A_{1u}$  anti-symmetrisch ten opzichte van  $\sigma_v$  en  $i$ , de groep  $A_{2u}$  anti-symmetrisch ten opzichte van  $i$ , de groepen  $E_u$  en  $E_g$  anti-symmetrisch, resp. symmetrisch ten opzichte van  $i$ . De grondtrillingen met onbekende frequentie, waarvan boven sprake was, zijn reeds in figuur 2 opgenomen, het zijn de  $\tau$  en  $\delta_2(\sigma,s)$ -trillingen.

In de figuur ziet men, dat er bij aethaan 12 grondtrillingen zijn. In het algemeen kan men afleiden, dat een n-atomig, niet-lineair molecuul  $3n-6$  grondtrillingen kan uitvoeren, zoodat aethaan er 18 zou hebben. Hiervan vallen er echter eenige samen: alle trillingen loodrecht op de koolstof-koolstof-as kunnen ontbonden worden in twee onderling loodrechte componenten met dezelfde frequentie, de  $\sigma$ -trillingen zijn dus tweevoudig ontaard. Daar er zes van deze trillingen zijn, neemt het totaal aantal onderscheidbare trillingen van 18 tot 12 af.

In het algemeen verloopt de toekenning van waargenomen Ramanlijnen en infraroodbanden als volgt:

a. er zijn bepaalde groepen van lijnen als geheel te herkennen; zoo liggen bijvoorbeeld de valentiefrequenties van de koolstof-waterstof-trilling bij ongeveer  $3000\text{ cm}^{-1}$  (met het golfgetal als eenheid), die van de koolstof-koolstof-trilling tusschen  $800$  en  $1000\text{ cm}^{-1}$ , de deformatiefrequenties bij ongeveer  $1400\text{ cm}^{-1}$ ;

b. de grondtrillingen en vooral de totaalsymmetrische trillingen (zie noot p. 10) hebben doorgaans de grootste intensiteit;



TABEL I.

Grondtrillingen van aethaan met de selectieregels, behorende bij de symmetrie  $D_{3h}$  en  $D_{3d}$ .

Grondtrilling	Symmetrie $D_{3h}$					Symmetrie $D_{3d}$				
	Groep	Symm.	Anti-symm.	Raman	Infra-rood	Groep	Symm.	Anti-symm.	Raman	Infra-rood
$\nu_0(\pi, s), \nu_1(\pi, s), \delta(\pi, s)$	$A'_1$	$C_3 C_2 \sigma_h$	—	p	i	$A_{1g}$	$C_3 \sigma_v$	—	p	i
$\tau$	$A''_1$	$C_3 C_2$	$\sigma_h$	i	i	$A_{1u}$	$C_3$	$\sigma_v$	i	i
$\nu_1(\pi, a), \delta(\pi, a)$	$A''_2$	$C_3$	$C_2 \sigma_h$	i	//	$A_{2u}$	$C_3 \sigma_v$	i	i	//
$\nu_1(\sigma, a), \delta_1(\sigma, a), \delta_2(\sigma, a)$	$E'$	$\sigma_h$	—	d	$\perp$	$E_u$	—	i	i	$\perp$
$\nu_1(\sigma, s), \delta_1(\sigma, s), \delta_2(\sigma, s)$	$E''$	—	$\sigma_h$	d	i	$E_g$	i	—	d	i

a = actief.

i = inactief.

p = gepolariseerd.

d = gedepolariseerd.

// = trilling parallel aan de hoofdas.

$\perp$  = trilling loodrecht op de hoofdas.

c. die grondtrillingen zijn in het infraroodspectrum actief, waarbij het dipoolmoment gedurende de trillingen verandert; en die grondtrillingen zijn in het Ramanspectrum actief, waarbij de polariseerbaarheid verandert. Sommige komen dus in beide spectra voor, andere in een van beide, weer andere ontbreken in beide. Bij aanwezigheid van een symmetriecentrum komen de symmetrische trillingen alleen in het Ramanspectrum, de anti-symmetrische alleen in het infraroodspectrum voor.

d. een deel van deze laatste ( $\nu_x$ ) is dan nog in principe uit de combinatie-trillingen ( $\nu_c$ ) af te leiden, indien de combineerende grondfrequentie ( $\nu_b$ ) bekend is; dan is nl.:

$$\nu_c = \nu_x + \nu_b \pm \alpha,$$

waarin  $\alpha$  een klein, maar onbekend bedrag is, dat tengevolge van anharmoniceit der grondtrillingen ontstaat, en door het

ontwarren van eenige combinaties in gunstige gevallen vrijwel geheel te elimineeren is.

Ten slotte kan een zg. quasi-ontaarding (resonantie) optreden, die door Fermi het eerst beschreven is<sup>6</sup>. Het is mogelijk, dat een grondtrilling, die in het Ramanspectrum verboden is, een frequentie heeft, die tweemaal zoo groot is als die van een andere, niet-verboden grondtrilling. Door koppeling van deze twee trillingstoestanden kunnen er twee nieuwe toestanden ontstaan, die nu beide toegelaten zijn in het Ramanspectrum. Men neemt dan twee lijnen in elkaars nabijheid waar. Hieruit is een schatting te maken voor de grootte van de frequentie van een inactieve trilling.

De grondtrillingen van aethaan zijn in tabel I opgegeven met de selectie-regels, behoorende bij de beide mogelijke symmetriën.

Zooals men ziet zijn de selectieregels voor beide groepen in hoofdzaak aan elkaar gelijk, met uitzondering van de ( $\sigma, a$ )-trillingen, die alleen bij de symmetrie  $D_{3h}$  Ramanactief zijn.

Nu volgen tabellen met de door verschillende onderzoekers waargenomen Ramanlijnen en infraroodbanden. (Tabellen II en III).

Bovendien heeft Stitt<sup>4</sup> het Ramanspectrum van de vloeibare en het infraroodspectrum van de gasphase van zwaar aethaan  $C_2D_6$  gemeten.

Het vaststellen van de grondtrillingen en het toekennen van een van beide symmetriën is door vrijwel alle onderzoekers ondernomen.

Over de frequenties van de grondtrillingen is men het in hoofdzaak eens, maar over de symmetrie bestaat verschil van meening. Karweil en medewerkers<sup>5, 12, 14</sup> geven de voorkeur aan  $D_{3h}$ , Stitt<sup>4</sup> aan  $D$  en Crawford<sup>10</sup> wil geen uitspraak doen. Stitt heeft uit de Raman- en infraroodspectra van zwaar aethaan  $C_2D_6$  ook geen conclusie kunnen trekken.

De analyse van beide spectra door Stitt, te volgen aan de hand van Tabel IV en V, is als volgt: daar Levin en Meyer<sup>13</sup> met de grootste dispersie werken, neemt hij hun opgave als basis. De  $\perp$  band bij  $827 \text{ cm}^{-1}$  is  $\delta_2(\sigma, a)$ , die bij  $1465$  is  $\delta_1(\sigma, a)$ ,

TABEL II.

Ramanspectrum van gasvormig en vloeibaar aethaan.

Gasvormig		Vloeibaar			
Bhagavan- tam <sup>7</sup>	Lewis, Houston <sup>8</sup>	Daure <sup>9</sup>	Crawford, Avery, Linnett <sup>10</sup>	Glockler, Renfrew <sup>11</sup>	Goubeau, Karweil <sup>12</sup>
			(820)	(813)	786 (2)
975 (z)			975 (z)	979	964 (1)
993 (z)	993	990 (3)	993 (s)	994	991 (8) p
	1344 (zz)				1335 (2)
1460 (z)		1460 (1)	1463 (m)	1463	1461 (7)
					1491 (3)
	2744 (2)		2744 (z)	2733	2729 (6)
	2778 (0)		2778 (z)	2768	2791 (4)
2900 (9)	2899 (6)	2890 (5)	2900 (s)	2884	2876(10) p
				2922	
	2940 (1)		2940 (z)	2941	2939 (10)
2955 (10)	2955 (7)	2950 (5)	2955 (s)	2963	2956 (5) p
			2963 (z)		

p = gepolariseerd.

z = zwak.

zz = zeer zwak.

m = middelmatig zwak.

s = sterk.

De getallen geven de relatieve intensiteit aan.

die bij 2980 is  $\nu_1(\sigma, a)$ . De // band bij 1380 behoort tot de A-groep:  $\delta(\pi, a)$ , terwijl Levin en Meyer geen verdere band bij 1495 hebben waargenomen. De band van Crawford bij 1414 behoort tot dezelfde grondtrilling  $\delta(\pi, a)$ , hoewel de eerste als  $\perp$ , de tweede als // is aangegeven. Anderen hebben die band niet gevonden. De twee // banden bij 2895 en 2955  $\text{cm}^{-1}$  worden toegeschreven aan resonantie van  $\nu_1(\pi, a)$  (2925) en  $\delta_1(\sigma, a) + \delta_1(\sigma, s)$  (1465 + 1460), waarmee dus  $\delta_1(\sigma, s)$  is vastgelegd op 1460.

TABEL III.

Infraroodspectrum van aethaan.

Levin en Meyer <sup>13</sup>	Bartholomé en Karweil <sup>5</sup>	Crawford, Avery en Linnett <sup>10</sup>	Type
827	827	827	⊥
1379	1379	1380	//
		1414	⊥
1465	1465	1480	⊥
	1495		⊥
		1740	?
	2230	2230	⊥
	2302	2303	//
		2350	//
	2660	2660	⊥
	2755	2755	//
	2895	2895	//
	2954	2955	//
2980	3007	3007	//
	3000	2950—3000	⊥
	3100	3100—3150	⊥
	3186	3186	//
	3227	3223	//

Uit de gepolariseerde Raman-lijnen\*) volgt, dat  $\nu_0(\pi,s) = 993$  en  $\nu_1(\pi,s) = 2925$  (resonantie van 2900 en 2955). De derde A'-trilling volgt uit //  $2755 = \delta(\pi,a) + \delta(\pi,s)$ ; dit levert  $\delta(\pi,s) = 1375$ .  $\nu_1(\sigma,s)$  heeft ongeveer dezelfde frequentie als  $\nu_1(\sigma,a)$ : 2960 en 2980.

Hiermee zijn alle grondtrillingen, behalve  $\delta_2(\sigma,s)$  en  $\tau$  vastgelegd zonder onderscheid tusschen de symmetrie D<sub>3d</sub> en D<sub>3h</sub>.

\*) Polarisatie treedt alleen op bij totaalsymmetrische trillingen, dit zijn trillingen, symmetrisch t.o.v. alle aanwezige symmetrie-elementen. Zij komen hier dus voor in groep A'<sub>1</sub> (A<sub>1g</sub>).



TABEL IV.

Toekenning van experimentele infrarood- en Ramanlijnen aan grond- en combinatietrillingen van aethaan.

Infrarood-frequentie	Intensiteit en type	Toewijzing volgens Stitt <sup>4</sup>	Symmetrie		Toewijzing volgens Karweil en Schäfer <sup>14</sup>	Symm. D <sub>3h</sub>
			D <sub>3h</sub>	D <sub>3d</sub>		
827	s ⊥	g 827	E'	E <sub>u</sub>	g 827	E'
1380	z //	g 1380	A'' <sub>2</sub>	A <sub>2u</sub>	g 1379	A'' <sub>2</sub>
1414	z ⊥	g 1380	A'' <sub>2</sub>	A <sub>2u</sub>	—	
1465 } 1495 }	? ⊥ ? ⊥	— —			{ g 1480 1140 + 310	E'
1480	s ⊥	g 1465	E'	E <sub>u</sub>	—	
1740	z ?	1465 + 275			—	
2230	z ⊥?	[ 1170 <sup>2</sup> 1375 + 827			1140 <sup>2</sup>	
2303	z //?	[ 827 + 1465 827 + 1460			827 + 1460	
2350	z //?	993 + 1380			—	
2660	z ⊥	2960 - 275			827 <sup>2</sup> + 993	
2755	m //	1375 + 1380			g 2770	E''
2895 } 2955 } 3007 }	m // s // m //	{ g 2925 1465 + 1460 onzeker, methaan?	A'' <sub>2</sub>	A <sub>2u</sub>	{ g 2955 1460 + 1480 1460 + 1140 + 310	A'' <sub>2</sub>
2950 - 3000	z ⊥	g 2980	E'	E <sub>u</sub>	g 2980	E'
3100 - 3150	z ⊥	onzeker			827 <sup>2</sup> + 1480	
3186	z //	onzeker			{ 2955 + 310 (?) 1344 + 1379 + 540 (?)	
3223	z //	onzeker				
Ramanfrequentie						
617	zz	onzeker			—	
786, 820	zz	onzeker			g 827	E'
975	z	g C <sup>12</sup> -C <sup>13</sup>	A' <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	g C <sup>12</sup> -C <sup>13</sup>	A' <sub>1</sub>
993	s, p	g 993	A' <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	g 993	A' <sub>1</sub>
1344	zz	aethyleen?			g 1344	A' <sub>1</sub>
1463 } 1491 }	m, d z	[ g 1460 g 1465 —	E'' E'	E <sub>g</sub> —	{ g 1460 g 1480	E'' E'
2744 } 2778 }	z z	{ 1375 <sup>2</sup> 1380 <sup>2</sup>			{ g 2770 827 <sup>2</sup> + 1140	E'' E''
2900 } 2955 }	s, p s, p	{ g 2925 1465 <sup>2</sup>	A' <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	{ g 2930 1465 <sup>2</sup>	A' <sub>1</sub>
2940 } 2963 }	z z	{ 1460 <sup>2</sup> g 2960	E''	E <sub>g</sub>	—	

s = sterk

m = middelmatig sterk

z = zwak

zz = zeer zwak

p = gepolariseerd

d = gedepolariseerd

g = grondtrilling

{ achter frequentie: resonantiedoublet (-triplet)

{ bij de toewijzing: resonantiedoublet (-triplet)

{ bij de toewijzing: beide toewijzingen mogelijk.

TABEL V.

Frequenties van de grondtrillingen van aethaan.

Groep	Stitt <sup>4</sup>	Karweil, Schäfer <sup>14</sup>
$A'_1, A_{1g}$	993	993
	1375	1344
	2925	2930
$A''_1, A_{1u}$	275	310
$A''_2, A_{2u}$	1380	1379
	2925	2955
$E', E_u$	827	827
	1465	1480
	2980	2980
$E'', E_g$	1170	1140
	1460	1460
	2960	2770

Een frequentie 1120 voor  $\delta_2(\sigma, s)$  en ca 300 voor  $\tau$  is niet in strijd met de verdere beschrijving van de combinatietrillingen; deze waarden worden uit de soortelijke warmte afgeleid (zie later).

Het is eigenaardig, dat Stitt zich slechts zwak voor de symmetrie  $D_{3d}$  wil uitspreken. Beslissend is het gedrag van de  $E_u$ -( $E'$ -)groep, die met  $D_{3d}$  alleen infraroodactief, met  $D_{3h}$  bovendien Ramanactief is. Nu hebben Crawford<sup>10</sup> e.m. een zwakke lijn 820 gevonden, terwijl zij opgeven, dat ook Glockler<sup>11</sup> een zeer zwakke lijn 813 vindt. Goubeau en Karweil<sup>12</sup> geven een lijn 786 op. Wanneer dit de grondtrilling  $\delta_2(\sigma, a)$  827 zou zijn, is niet in te zien, waarom deze geen grotere intensiteit bezit. In het Raman-spectrum van vloeibaar zwaar aethaan  $C_2D_6$ , gemeten door Stitt, komt de

$\delta_2(\sigma, a)$ -trilling niet voor. De Ramanlijn 1463 kan met de  $E''$ -trilling  $\delta_1(\sigma, s)$  ook goed verklaard worden; er is geen reden om aan te nemen, dat dit de  $E'$ -trilling moet zijn. Hetzelfde is het geval met de lijn 2963 van Crawford. De afwezigheid van deze lijnen pleit dus voor de symmetrie  $D_{3d}$ .

Karweil en Schäfer<sup>4</sup> en Bartholomé en Karweil<sup>5</sup> spreken zich voor de symmetrie  $D_{3h}$  uit. Hun hoofdargument is, dat de band 2230 als boventoon van de  $E''$ -trilling 1120 verklaard moet worden, daar andere mogelijkheden zich niet voordoen. Volgens hen is het voorkomen van even boventonen alleen bij de symmetrie  $D_{3h}$  toegelaten. Crawford geeft echter wel een andere verklaring, nl.  $A_1'$  (1375) +  $E'$  (827).

In de  $E'$ -groep is niet geheel duidelijk, waarom Karweil en Schäfer de in de tekst aangegeven frequentie 1460 in de tabel als 1480 opgeven. In de  $A_2''$ -groep geven zij 2955 als gemiddelde van de banden 2895, 2954 en 3007, terwijl Stitt, in overeenstemming met  $E'$ (1465) het gemiddelde van de twee eerste banden (2925) opgeeft. In de  $A_1'$ -groep geeft Karweil 1344 in plaats van 1375; de Ramanlijn 1344 is echter alleen door hem, en Lewis en Houston<sup>8</sup> gevonden, terwijl Glockler en Renfrew<sup>11</sup> deze niet aethaan, bereid uit  $C_2H_5MgBr$  niet vinden; het is vermoedelijk een aethyleenlijn. Stitt geeft 1375 als het verschil van de // band 2755 en 1380 ( $\delta(\pi, a)$ ). In de  $E''$ -groep geeft Karweil 2770 tegen 2940 in een vorige publicatie; Stitt leidt echter uit een zwakke Ramanlijn de frequentie 2960 af. Het resonantie-doublet 2744—2778, dat Karweil met resonantie van  $E''$  (2770) en  $E'^2$  (827<sup>2</sup>) +  $E''$  (1140) = 2794 wil afleiden, is door Crawford wel wat eleganter als 1375<sup>2</sup> en 1380<sup>2</sup> verklaard, zoodat Karweil's toewijzing 2770 aan  $E''$  niet noodzakelijk is. Het is bovendien te verwachten, dat de  $E''$ - en de  $E'$ -trilling ongeveer dezelfde frequentie hebben.

Eén argument voor de symmetrie  $D_{3h}$  geven zij, dat hier niet onvermeld mag blijven. Terwijl de frequenties van overeenkomstige trillingen uit verschillende groepen in het algemeen zeer weinig van elkaar verschillen, ligt de  $E''$ -trilling 1140 belangrijk hooger dan de  $E'$ -trilling 827. Aanvankelijk gaf dit aanleiding tot een verkeerde schatting van de frequentie der onbe-



kende E"-trilling, nl. 740, hetgeen na berekening van de bijdragen tot de soortelijke warmte bij lage temperaturen veranderd werd in 1140. Deze omstandigheid verklaren zij als volgt: bij de trilling  $\delta_2(\sigma, a)$  naderen de waterstofatomen van verschillende methylgroepen elkaar, zoodat de teruggedrijvende kracht, die het molecuul in zijn oorspronkelijke vorm tracht te herstellen, tegengewerkt wordt door de aantrekkingskracht van de waterstofatomen, die bij de symmetrie  $D_{3h}$  moet bestaan. De frequentie van deze trilling moet dan belangrijk lager zijn dan die van de  $\delta_2(\sigma, s)$ -trilling, bij welke de verplaatsing van de waterstofatomen ten opzichte van elkaar veel kleiner is.

Langseth, Bernstein en Bak<sup>94</sup> besloten uit het Ramanspectrum van cyclohexaan tot de symmetrie  $D_{6h}$  voor dit molecuul, zoodat het een vlakke, zeszijdig symmetrische vorm heeft, waarin de hoek tusschen de koolstofatomen afwijkt van de tetraëderhoek. Hun redeneering is nu, dat de energie, noodig om de ringspanning in dit vlakke model te overwinnen, gecompenseerd wordt door een energiewinst, die gezocht moet worden in de onderlinge aantrekking van de waterstofatomen. Deze aantrekking zou dan in aethaan eveneens bestaan en aanleiding geven tot de symmetrie  $D_{3h}$ .

De kwestie van de symmetrie van aethaan is dus nog niet definitief opgelost, de symmetrie  $D_{3h}$  is echter zeker niet minder waarschijnlijk dan de symmetrie  $D_{3d}$ .

### § 3. Soortelijke warmte en entropie.

Reeds voor het bekend worden van de frequenties van de grondtrillingen van aethaan was de soortelijke warmte door Heuse<sup>15</sup> gemeten bij  $-82^\circ \text{C}$ ; deze bedraagt ca 8 cal./mol. en is dus hooger dan voor een star molecuul verwacht wordt.

Ebert<sup>16</sup> geeft een opsomming van de mogelijke configuraties van het aethaanmolecuul; deze zijn:

1. vrije draaibaarheid, d.i. een indifferente beweging van de methylgroepen om de as;
2. één enkele configuratie;
3. een evenwicht van verschillende configuraties, die door een torsietrilling om de as ontstaan en continu in elkaar kunnen overgaan.

Het tweede geval kan op grond van de hoge soortelijke warmte worden uitgesloten. Ook na aftrek van de bijdrage van andere trillingstoestanden blijft de soortelijke warmte groter dan die van aethyleen. Ebert kan echter niet beslissen, of er nu vrije draaibaarheid bestaat of dat er alleen een torsietrilling optreedt.

Wagner<sup>17</sup> meent, dat bij kamertemperatuur nog geen vrije draaibaarheid bestaat en bespreekt de mogelijkheid van verschillende evenwichtsstanden (fig. 1).

Later is men begonnen de soortelijke warmte bij steeds lagere temperaturen te meten. Eucken en Parts<sup>18</sup> besluiten uit hun metingen, loopende van 189° tot 372° K, dat behoorlijke overeenstemming tusschen de berekende en gemeten soortelijke warmte te bereiken is bij aanwezigheid van vrije draaibaarheid en met een frequentie  $712 \text{ cm}^{-1}$  voor de onbekende  $\delta_2(\sigma, s)$ -trilling. Volgens hen geeft een hoge potentiaalberg van 3000 cal. per mol., voor te stellen door een torsietrilling met een frequentie  $300 \text{ cm}^{-1}$  tezamen met een  $\delta_2(\sigma, s)$ -frequentie van  $920 \text{ cm}^{-1}$  een minder goed resultaat. Eucken en Weigert<sup>19</sup> meten tot 140° K., waaruit Teller en Weigert<sup>20</sup> quantentheoretisch met het model van een niet vrij draaibare rotator een lagere potentiaalberg van 315 cal. per mol. berekenen. Ook Eyring<sup>21</sup> berekent een lage potentiaalberg van 300 cal. per mol. uit de afstooting van de waterstofatomen in de methylgroepen.

Scheen dus de hoogte van de potentiaalberg hoogstens een paar honderd calorieën te bedragen, later konden Kemp en Pitzer<sup>22</sup> aantonen, dat de soortelijke warmte, door Eucken, Weigert en anderen van 140 tot 400° K. gemeten, ook kon worden berekend met een  $\delta_2(\sigma, s)$  frequentie van  $1160 \text{ cm}^{-1}$  en een potentiaalberg van 3150 cal. per mol. Latere metingen van Kistiakowsky en Nazmi<sup>23</sup> toonen aan, dat de soortelijke warmte door Eucken en Weigert wat te hoog gemeten is. Kistiakowsky, Lacher en Stitt<sup>24</sup> verrichten metingen aan aethaan en zwaar aethaan  $\text{C}_2\text{D}_6$  van 93 tot 330° K. Ook Hunsmann<sup>25</sup> gaat met aethaan tot 95° K., Witt en Kemp<sup>26</sup> zelfs tot 15° K.

De aanwezigheid van een potentiaalberg van ongeveer 3000

cal. per mol. blijkt ten slotte uit de overeenstemming van de gemeten en berekende waarden van de soortelijke warmte en de entropie, uitgevoerd door Kemp en Pitzer<sup>22</sup>, Wilson<sup>27</sup> en Schäfer<sup>28</sup>.

Kemp en Pitzer berekenen de soortelijke warmte op de reeds aangegeven manier, en de entropie met behulp van het model van de symmetrische tol en nog een tweede maal uit de reactiewarmte en vrije energie van de hydrering van aethyleen, bepaald door Kistiakowsky<sup>29</sup> en medewerkers, en vergelijken deze beide met de experimenteele waarde, afgeleid uit de soortelijke warmte, smelt- en verdampingswarmte van Witt en Kemp.

Schäfer<sup>28</sup> vat het aethaanmolecuul op als een driedimensionale symmetrische rotator met inwendige draaiïng, waarvan de potentieele energie door een cosinusfunctie wordt voorgesteld. De exacte berekening leert dan, dat aethaan in negen toestanden (symmetrieklassen) voorkomt.

Uit de energieëigenfuncties en uit de toestandssommen, vermenigvuldigd met een statistisch gewicht ten gevolge van de kernspins, worden soortelijke warmte en entropie berekend. Wilson<sup>30</sup> gaat op dezelfde wijze te werk. Hij legt er evenwel de nadruk op, dat het opgeven van een potentiaalberg van 3000 cal. per mol. weinig beteekent, daar deze hoogte afhankelijk is van de vorm van de gebruikte potentiaalfunctie. Later<sup>24</sup> geeft hij voor de hoogten van de drie eerste niveau's boven de grondtoestand 275, 520 en 726  $\text{cm}^{-1}$  op, tot welke waarden hij komt, nadat de frequenties van de andere grondtrillingen geheel vast zijn komen te staan. Deze waarden komen echter met een cosinusfunctie als potentiaalcurve vrij goed overeen, zooals uit de ligging van het tweede niveau (op  $\frac{2}{3}$  van de hoogte van de geheele potentiaalberg) blijkt, zoodat een potentiaalberg van 3000 cal. per mol. de beste waarde vertegenwoordigt.



## HOOFDSTUK II.

### DIHALOGEENAETHANEN.

#### § 1. Onderzoek met electronen- en Röntgenstralen.

Uit de afbuiging van electronen- en Röntgenstralen valt over de configuratie van het aethaanmolecuul niets af te leiden. De oorzaak is, zooals wij in hoofdstuk I (§ 1) zagen, dat bij de draaiing der methylgroepen om de koolstof-koolstof-as alleen de niet aan dezelfde koolstofatomen gebonden waterstofatomen zich telkens op verschillende afstanden van elkaar bevinden. Daar de bijdrage der waterstofatomen toch al zoo gering is (namelijk evenredig met de atoomnummers), is van de invloed van genoemde verandering op de strooistraling niets te merken.

Bij de dihalogeenaethanen is de verhouding van veranderlijke tot onveranderlijke bijdragen gunstiger dan bij aethaan, en wel het gunstigst bij de verbinding met de zwaarste halogeenaatomen. Het onderzoek met electronen- en Röntgenstralen levert hier dan ook meer resultaat op.

Van het 1.2-dichlooraethaan zijn door Wierl<sup>1</sup> electronenbuigingsdiagrammen gepubliceerd. Op het eerste gezicht lijkt de gemeten strooicurve op die van trans-dichlooraethyleen. Toch kan niet zonder meer tot een identieke transstructuur\*) worden besloten. Wierl berekent de strooistraling voor verschillende modellen, namelijk voor een vrij draaibaar model, voor het molecuul in de cis- en in de transstand en voor een

---

\*) Bij de draaiing om de koolstof-koolstof-as komen twee extreme standen voor, namelijk de zogenaamde cis-stand, waarin de beide halogeenaatomen zoo dicht mogelijk bij elkaar, en de trans-stand, waarin zij zoover mogelijk van elkaar staan.

gelijke verdeling over de cis- en transstand, en vergelijkt deze met de gemeten strooicurve. Vrije draaibaarheid wordt uitgesloten geacht, maar het blijft onzeker of het molecuul zich in de transstand bevindt, dan wel of er een mengsel van cis- en transvorm bestaat.

Het 1,2-dibroomaethaan is eveneens door Wierl<sup>1</sup> onderzocht. Een vergelijking van de voor cis-, trans-, cis- en transconfiguratie en voor vrij draaibare moleculen berekende strooicurve met de gemeten strooicurve spreekt duidelijk voor een ligging dicht bij de transstand.

De afstanden der atomen werden ontleend aan moleculen, waarvan de structuur vaststaat ( $d_{C-Cl} = 1,82 \text{ \AA}$  uit  $CCl_4$ ,  $d_{C-Br} = 2,05 \text{ \AA}$  uit  $CBr_4$ ,  $d_{C-C} = 1,52 \text{ \AA}$  uit cyclohexaan,  $d_{C-H} = 1,10 \text{ \AA}$  uit het infraroodspectrum van methaan). Voor de hoek tusschen de valenties van de C-atomen werd  $110^\circ$  genomen, hoewel hij bij ongelijksoortige substitutie een spreiding verwacht. De metingen van Lévy en Brockway<sup>31</sup> aan de broommethanen toonen echter aan, dat de spreiding van de tetraëderhoek daar niet meer dan  $3^\circ$  bedraagt.

De bije<sup>32</sup> berekent uit de Röntgenopnamen van dichlooraethaan een Cl-Cl-afstand van  $4,4 \text{ \AA}$ , d.i. die in de transstand.

Ehrhardt<sup>33</sup> vindt een strooicurve met Röntgenstralen, die hij met de voor de transstand berekende curve vergelijkt. De overeenstemming is beter dan wanneer vrije draaibaarheid wordt aangenomen. Een mengsel van cis en trans 1:1, zoals Wierl<sup>34</sup> opgeeft, levert een minder goed resultaat, evenals een uit het dipoolmoment (1,3, zie § 3) berekende verhouding van 83 % trans: 17 % cis.

Ehrhardt neemt nu aan, dat er om de transstand torsie-trillingen kunnen optreden. Indien de terugdrijvende kracht groot is, zal de gemiddelde uitwijking uit de transstand klein zijn. Uit het dipoolmoment in de gastoestand ( $\mu = 1,3$ ) berekent hij 1,2 kT. (bij de kooktemperatuur) of  $6 \times 10^{-14}$  erg per molecuul voor de hoogte van de potentiaal; niet meer dan 12 % van de moleculen is dan over een grotere hoek dan  $60^\circ$  uit de transstand verdraaid. De met deze voorstelling berekende strooicurve heeft hetzelfde verloop als de gemeten curve, terwijl langs deze weg ook de afwezigheid van een temperatuurafhankelijk-

heid der strooiing verklaard kan worden, aangezien zelfs bij een verhooging van de temperatuur met  $100^\circ$  de verdeelingscurve om de transstand maar heel weinig gewijzigd wordt.

Beach, Palmer en Turkevich<sup>35, 36</sup> trachten het potentiaalverschil tusschen de standen met minimale en maximale energie nauwkeuriger te schatten. De electronendiffractiedigrammen van dichloor-, dibroom- en chloorbroomaethaan worden vergeleken met de curven, berekend voor de cisstand, voor half cis en half trans, voor vrije rotatie, voor het transmodel, voor een model met 0,6 kcal./mol. en een met 6 kcal./mol. potentiaalverschil, aangenomen, dat de potentiaalfunctie is:  $E = E_0 (1 + \cos \varphi)$ . De beste overeenstemming bestaat voor een model met een potentiaalberg tusschen 6 kcal./mol. (ca  $40 \times 10^{-14}$  erg per molecuul) en oneindig. Zij trachten ook de potentiaal te berekenen als de som van dipool-dipoolafstooting en afstooting door uitwisseling, de laatste met behulp van de quantenmechanische methode, die Eyring<sup>21</sup> ook op aethaan heeft toegepast. De aldus berekende intensiteit komt met de experimenteele behoorlijk overeen. Daar Eyring's berekeningen bij aethaan tot onjuiste resultaten voerden en ook de London-attractie door Beach niet in rekening is gebracht, mogen wij op deze uitkomst niet al te zeer vertrouwen.

## § 2. Raman- en infraroodspectra.

Uit de veranderlijkheid van het dipoolmoment van de dihalogeenaethanen met de temperatuur (§ 3) blijkt, dat bij deze verbindingen verschillende moleculaire configuraties moeten worden aangenomen.

De vraag, of er nu sprake is van verschillende discrete vormen of van een continu om de koolstof-koolstof-as draaibaar molecuul, is hiermee echter niet opgelost, terwijl de resultaten van het onderzoek met Röntgen- en electronenstralen daarover juist twijfel overlaten, zooals wij in § 1 zagen. Kohlrausch<sup>37</sup> zag de algemeenheid van deze laatste kwestie reeds in bij de studie van de Ramanspectra der monohalogeenaalkanen: deze spectra worden hier daarom even wat uitvoeriger behandeld.



In hoofdstuk I, § 2 is medegedeeld, dat men de grondtrillingen volgens de frequenties kan indeelen; ook na de invoering van een halogeenatoom is een dergelijke indeeling nog mogelijk, hoewel de kans, dat sommige groepen gedeeltelijk over elkaar vallen, grooter is. Dat blijkt uit de frequenties van halogeenverbindingen met een niet twijfelachtige structuur. De valentiefrequenties van de koolstof-waterstoftrillingen liggen bij ongeveer  $3000\text{ cm}^{-1}$ , die van de koolstof-koolstoftrillingen bij  $850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  en die van de koolstof-halogeentrillingen bij  $400\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ ; de deformatiefrequenties der koolstof-waterstoftrillingen liggen bij  $700\text{--}800$  en bij  $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , die van de koolstof-halogeentrillingen bij  $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

Kohlrausch<sup>37</sup> nam nu in het gebied van de koolstof-halogeentrillingen ( $400\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ ) een lijnverdubbeling waar in de spectra van die monohalogenalkanen, bij welke meer dan één configuratie van de zware atomen mogelijk is ten gevolge van draaibaarheid om de koolstof-koolstof-as. Terwijl dus methyl- en aethylchloride(-bromide, enz.) één koolstofhalogeentrilling uitvoeren, komen er bij *n*-propylchloride en hogere chloriden twee voor. Het is duidelijk, dat bij de propylderivaten de mogelijkheid van draaiing om de as aanvangt (fig. 3).

Kohlrausch vond een dergelijke lijnverdubbeling bij alle verbindingen, waarin vier zware atomen voorkomen, bij butaan, chloorpropan, dichlooraethaan, enz.

Wanneer nu de draaibaarheid om de as continu zou zijn, dan zou men in plaats van twee scherpe lijnen een diffuse band verwachten, waarvan de breedte ongeveer even groot zou zijn als de afstand van de overeenkomstige lijnen van *cis*- en *trans*-dichlooraethyleen. Hiervan heeft Lechner<sup>38</sup> de frequenties berekend; zij liggen meer dan  $100\text{ cm}^{-1}$  uiteen\*). Van een continue draaibaarheid kan dus geen sprake zijn.

Kohlrausch<sup>39</sup> bewees het eerst, dat deze lijnverdubbeling het gevolg is van de aanwezigheid van de *cis*- en *trans*-vorm naast elkaar, en Hua Chi Cheng<sup>40</sup>, Hua Chi Cheng en Lecomte<sup>41</sup> en Cabannes<sup>42</sup> hebben zich bij deze opvatting aangesloten.

\*) Deze berekeningen zijn zelfs na ingrijpende vereenvoudigingen nog hoogstens semi-quantitatief.



In de eerste plaats is het aantal voorkomende Ramanlijnen te groot voor één vorm. Daar de frequenties van de koolstofwaterstoftrillingen in een ander frequentiegebied liggen dan die van de trillingen der vier zware atomen ten opzichte van elkaar, stelde Kohlrausch het dihalogeenaethaanmolecuul schematisch als vier-atomig voor, waarbij dan de  $\text{CH}_2$ -groep als één atoom optreedt. De frequenties van de grondtrillingen van zoo'n molecuul zijn volgens Lechner<sup>38</sup> hoogstens  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , Kohlrausch noemt deze frequenties de ketenfrequenties. Terwijl een vier-atomig molecuul nu zes grondtrillingen heeft (bij  $n$  atomen  $3n-6$  grondtrillingen), nam Kohlrausch bij dichlooraethaan negen ketenfrequenties waar. Eén configuratie kan dit aantal niet verklaren.

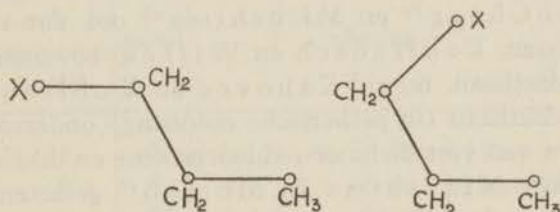


Fig. 3.

Twee vlakke configuraties van 1-X-propaan naar K. W. F. Kohlrausch<sup>37</sup>.

In de tweede plaats blijkt uit de aanwezigheid van gedepolariseerde lijnen in het Ramanspectrum van chloorbroomaethaan, dat er symmetrie aanwezig moet zijn\*). Daar dit symmetrie-element geen as of centrum kan zijn, moet er een symmetrievlak optreden, waarin de vier zware atomen liggen. Met andere woorden: alleen de cis- en de trans-vorm treden op.

In de derde plaats neemt het aantal ketenfrequenties bij de overgang van chloorbroomaethaan naar dichlooraethaan af. Bij deze overgang komt er dan een nieuw symmetrie-element bij, namelijk een tweetallige as bij de cisvorm, een centrum bij de

\*) Is het aantal symmetrie-elementen immers nul, dan kan geen enkele trilling lagere symmetrie dan totale bezitten, zoodat alle trillingen totaal-symmetrisch en dus gepolariseerd zijn; men zie ook de noot op pag. 10.

trans-vorm. Het aantal lijnen van de cis-vorm vermindert door het optreden van de as niet, dat van de trans-vorm door het verschijnen van het centrum wel<sup>43</sup>, zoodat de trans-vorm in ieder geval aanwezig moet zijn. Het aantal lijnen van de trans-vorm is echter slechts drie, en is dus onvoldoende om het geheele aantal ketenfrequenties te verklaren, de cis-vorm moet dus eveneens aanwezig zijn.

Wij zullen nu nagaan, of wij alle waargenomen Ramanlijnen in overeenkomst met hun polarisatietoestand en alle infraroodlijnen aan de grondtrillingen van cis- en trans-vorm kunnen toekennen. Trumpy<sup>44</sup>, Kohlrausch en Ypsilanti<sup>39</sup>, Hua Chi Cheng<sup>40</sup>, Mizushima en Morino<sup>45</sup>, Ananthakrishnan<sup>46</sup> en Kohlrausch en Wittek<sup>47</sup> hebben het Ramanspectrum van dichloor- en dibroomaethaan gemeten, Hua Chi Cheng<sup>40</sup> en Mizushima<sup>45</sup> ook dat van chloorbroomaethaan, Kohlrausch en Wittek bovendien dat van chloorjoodaethaan, terwijl Kahovec en Kohlrausch<sup>48</sup> dat van dijoodaethaan (in aetherische oplossing) onderzochten. Ramanspectra van vast dichloor-, chloorbroom- en dibroomaethaan werden door Mizushima en Morino<sup>45</sup> gemeten, van vast dijoodaethaan door Kohlrausch en Kahovec. Door Mizushima en Morino<sup>49</sup> en door De Hemptinne en Velghe<sup>50</sup> is bovendien het Ramanspectrum van zwaar dibroomaethaan  $C_2D_4Br_2$  opgenomen. De polarisatietoestand is gemeten door Trumpy<sup>44</sup>, Hua Chi Cheng<sup>40</sup>, Ananthakrishnan<sup>46</sup> en Kohlrausch en Wittek<sup>47</sup>, het infraroodspectrum door Hua Chi Cheng en Lecomte<sup>41</sup>. De door de verschillende auteurs gevonden frequenties verschillen zoo weinig van elkaar, dat wij ermee kunnen volstaan de gemiddelde waarden op te geven (Tabel VI). De selectieregels volgen uit de aanwezige symmetrie-elementen; deze zijn voor de cisstand voor te stellen door  $C_{2v}$ : een tweetallige as en een spiegelvlak door de as, hetgeen een tweede spiegelvlak loodrecht op de as meebrengt; voor de transstand door  $C_{2h}$ : een tweetallige as en een spiegelvlak, loodrecht op de as, waaruit een centrum volgt. In Tabel VII volgen voor beide vormen de symmetrieklassen, haar symmetrie, het aantal grondtrillingen, haar indeeling in iedere klasse, en haar voorkomen en polarisatietoestand in

Raman- en infraroodspectrum. De klassen A, resp. B bezitten symmetrie, resp. anti-symmetrie ten opzichte van de tweetalige as, de indices 1, resp. 2 geven symmetrie, resp. anti-symmetrie ten opzichte van het spiegelvlak aan bij de cisvorm; g, resp. u geven symmetrie, resp. anti-symmetrie ten opzichte van het centrum aan bij de transvorm; men leidt hieruit aan de hand van figuur 4, p. 27 gemakkelijk de symmetrie resp. anti-symmetrie ten opzichte van het spiegelvlak af.

TABEL VII.

Indeeling, symmetrie en selectieregels van de beide vormen der dihalogeenaethanen.

Cisvorm			Aantal	Indeeling			Selectieregels	
Klasse	Symmetrie t.o.v.: as      vlak						Raman	Infra- rood
A <sub>1</sub>	s	s	6	$\omega_1$ $\omega_2$ $\omega_3$	$\nu_1$ $\delta_1$ $\gamma_1$	p	a	
A <sub>2</sub>	s	a	4	$\omega_6$	$\nu_2$ $\delta_2$ $\gamma_2$	d	i	
B <sub>1</sub>	a	s	5	$\omega_4$ $\omega_5$	$\nu_3$ $\delta_3$ $\gamma_3$	d	a	
B <sub>2</sub>	a	a	3		$\nu_4$ $\delta_4$ $\gamma_4$	d	a	
Transvorm								
A <sub>g</sub>	s	s	6	$\omega'_1$ $\omega'_2$ $\omega'_3$	$\nu'_1$ $\delta'_1$ $\gamma'_1$	p	i	
A <sub>u</sub>	s	a	4	$\omega'_6$	$\nu'_2$ $\delta'_2$ $\gamma'_2$	i	a	
B <sub>u</sub>	a	s	5	$\omega'_4$ $\omega'_5$	$\nu'_3$ $\delta'_3$ $\gamma'_3$	i	a	
B <sub>g</sub>	a	a	3		$\nu'_4$ $\delta'_4$ $\gamma'_4$	d	i	

$\omega$  = ketenfrequentie cisvorm

$\omega'$  = ketenfrequentie transvorm

$\nu$  = valentiefrequentie

$\delta$  = deformatiefrequentie H—C—C

$\gamma$  = deformatiefrequentie H—C—C

s = symmetrisch

a = anti-symmetrisch

p = gepolariseerd

d = gedepolariseerd

a = actief

i = inactief

De selectieregels van Tabel VII gelden alleen voor de dihalogeenaethanen met gelijke substituenten, bij ongelijke substituenten



TABEL VI. Toewijzing en frequenties van de grondtrillingen van eenige dihalogeenaethanen, ontleend aan <sup>47</sup>.

	C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	BrCH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> Br		ClCH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> Br		ClCH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> Cl		ClCH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> J		JCH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> J	
	Ra	Ra	I. r.	Ra	I. r.	Ra	I. r.	Ra	I. r.	Ra	I. r.
$\omega_6$	85 (1)	89 (2, d)	0	106 (2, —)	0	124 (5, d)	0	95 (1)	0	—	0
$\omega_3$	—	132? (1)	0	206 (1, p)	0	264 (4, p)	0	184 (4)	0	—	0
$\omega'_3$	188 (10)	189 (10, p)	0	250 (10, p)	0	301 (10, p)	0	230 (8)	0	131 (5)	0
$\omega_5$	318 (1)	355 (3, d)	0	386 (3, d)	0	410 (4, d)	0	366 (2)	0	—	0
$\omega_2$	516 (5)	552 (8, p)	551 (3)	567 (8, p)	568 (4)	653 (12, p)	656 (4)	510 (5)	0	440 (3)	0
$\omega_4$	527 (2)	583 (2, d)	583 (3)	631 (8, p)	630 (4)	676 (5, d)	675 (2)	575 (10)	576 (3)	496 (0)	0
$\omega'_4$	—	—	651 (4)	665 (5, p?)	668 (3)	—	707 (4)	658 (2)	657 (3)	—	635 (5)
$\omega'_2$	607 (10)	660 (15, p)	—	724 (12, p)	724 (3)	753 (15, p)	—	706 (12)	702 (3)	588 (10)	—
$\gamma'_2$	—	—	730 (4)	758 (0, —)	756 (1)	—	759 (1)	746 (00)	740 (1)	—	724 (5)
$\gamma_4$	710 (0)	838 (1/2, d?)	834 (4)	856 (1/2, d?)	858 (4)	881 (3, d)	878 (5)	820 (0)	817 (6)	—	777 (5)
$\omega_1$	822 (0)	899 (1, p)	896 (3)	920 (2, p)	917 (3)	943 (5, p)	937 (3)	906 (0)	895 (1)	842 (3)	840 (1)
$\omega'_1$	—	932 (1/2, p)	—	965 (0, —)	—	991 (1, —)	—	957 (00)	—	925 (1/2)	—
$\delta'_2$	—	—	998 (1)	—	1003 (1)	—	991 (1)	—	—	—	—
$\delta'_4$	—	1022 (0, —)	—	1021 (0, —)	—	1032 (1, d)	—	1029 (00)	—	—	—
$\delta_4$	907 (3)	1052 (6, d)	—	1052 (3, d)	—	1054 (3, p)	—	1044 (2)	—	1038 (3)	—
$\delta'_3$	—	—	1069 (2)	—	1090 (1)	—	1092 (1)	—	1030 (3)	—	1036 (3)
$\delta_2$	—	1097 (0, d)	—	1120 (0, d)	—	1143 (1, d)	—	1103 (0)	—	—	—
$\delta_1$	—	1186 (1/2, d)	1191 (3)	1199 (2, p)	1201 (3)	1207 (5, p)	—	1160 (4)	—	1158 (1)	—
$\delta_3$	—	1238 (1/2, —)	—	1256 (2, p?)	—	1263 (2, d)	—	1231 (0)	—	—	—
$\delta_1$	992 (10)	1254 (10, p)	—	1283 (4, p)	—	1302 (5, p)	—	1270 (4)	—	1208 (4)	—
$\gamma_1 \gamma_3$	1154 (4)	1418 (2, d)	1422 (2)	1418 (1, d)	1428 (2)	1428 (5, d)	1428 (2)	—	1412 (3)	—	1400 (3)
$\gamma'_1 \gamma'_3$	1182 (3)	1438 (3, d)	—	1435 (3, d)	—	1442 (3, d)	—	1435 (1)	—	1417 (4)	—
$\nu_1$	2183 (5)	2970 (8, p)	0	2961 (10, p)	0	2956 (12, p)	0	2966 (1/2)	0	2953 (4)	0
$\nu_4$	2263 (3)	3013 (4, d)	0	3006 (2, d)	0	3002 (6, d)	0	3010 (0)	0	2999 (1/2)	0
niet toegerekend	1015 (1)	231 (1, p) 323 (0, —) 468 (0, —) 519 (0, —) 787 (00, —)	0 0 0 0 770 (1)	300 (0, —) 1182 (1, p) 1298 (0, —) 1345 (00, —) 2862 (2, —)	0 — — — 0	454 (00, —) 818 (1/2) — — 2845 (2, —) 2873 (3, p)	0 — — — 0 0	601 (00) — — — — —	— 1132 (3)	726 (00)	1128 (5)
		1168 (0, ?) 1275 (1, ?) 2859 (1, p) 2952 (5, p)	— — 0 0	2949 (2, —) 2971 (3, —) 2993 (2, —) 3013 (2, d)	0 0 0 0						

Ra = Ramanspectrum.  
I. r. = Infraroodspectrum.  
(cijfer) = relatieve intensiteit.

p = gepolariseerd.  
d = gedepolariseerd.  
0 = waarnemingen ontbreken.

— = inactief.  
vet gedrukt = ook in vaste toestand waargenomen.



tuenten zijn alle grondtrillingen van beide vormen in beide spectra geoorloofd, die van de klassen  $A_1$  en  $A_g$  zijn gepolariseerd in het Ramanspectrum.

De ketenfrequenties van dichloor- en dibroomaethaan zijn volgens de theorie van Lechner<sup>38</sup> berekend. (Tabel VIII). Deze waarden geven echter hoogstens de orde van grootte aan. De overige frequenties kunnen, eveneens wat de orde van grootte betreft, aan de methyleenderivaten, gemeten door Wagner<sup>51</sup>, worden ontleend. De  $\nu$ -trillingen hebben frequenties van ca 3000  $\text{cm}^{-1}$ , de  $\delta$ -trillingen van 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$ , de  $\gamma$ -trillingen van 700–800  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma_2, \gamma'_2, \gamma_4, \gamma'_4$ ) en van 1350–1450  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma_1, \gamma'_1, \gamma_3, \gamma'_3$ ).

Deze frequenties gelden echter niet voor zwaar dibroomaethaan.

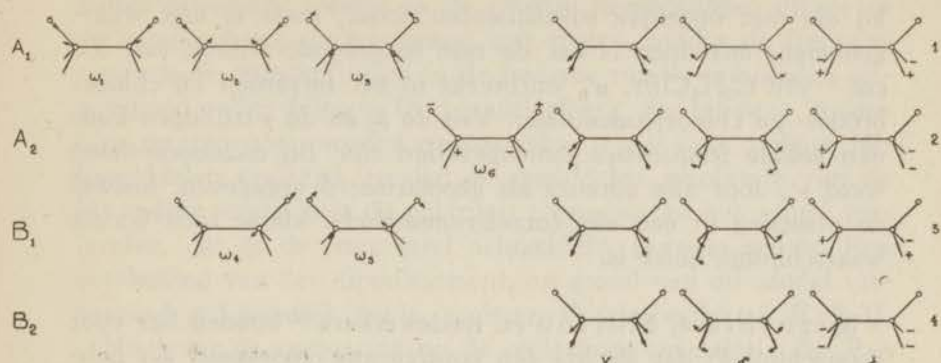
De Ramanlijnen kunnen niet veel onder de 100  $\text{cm}^{-1}$ , de infraroodbanden niet onder de 500  $\text{cm}^{-1}$  gemeten worden om praktische redenen. De Ramanspectra van de vaste verbindingen verschillen door de afwezigheid van een aantal lijnen van die van de vloeibare. Uit het aantal lijnen, dat bij de overgang naar de vaste toestand overblijft, blijkt, dat in deze alleen de transstand voorkomt.

TABEL VIII.

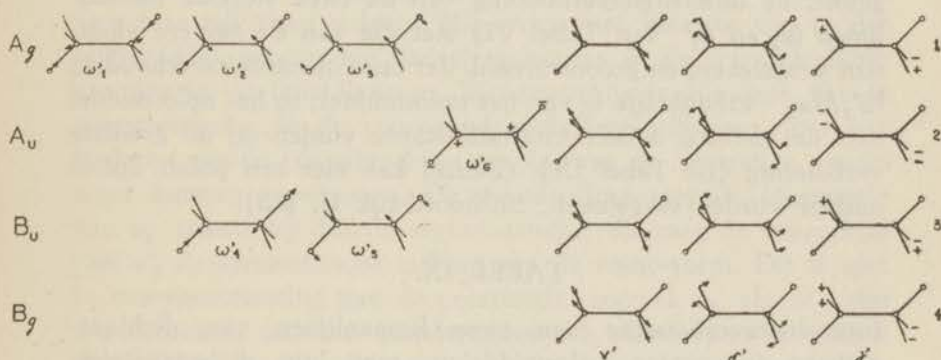
Berekende ketenfrequenties van dichloor-, resp. dibroomaethaan, volgens Lechner<sup>38</sup>.

Dichlooraethaan				Dibroomaethaan			
cis		trans		cis		trans	
$\omega_1$	945	$\omega'_1$	954	$\omega_1$	933	$\omega'_1$	942
$\omega_2$	850	$\omega'_2$	687	$\omega_2$	794	$\omega'_2$	567
$\omega_3$	255	$\omega'_3$	130	$\omega_3$	170	$\omega'_3$	84
$\omega_4$	728	$\omega'_4$	857	$\omega_4$	612	$\omega'_4$	739
$\omega_5$	240	$\omega'_5$	388	$\omega_5$	213	$\omega'_5$	321

De frequenties  $\omega_6$  en  $\omega'_6$  van de torsietrillingen zijn niet te berekenen, zolang de optredende torsiekrachten onbekend zijn.



cis-vorm symmetrie  $C_{2v}$ : tweetallige as en  
spiegelvlak door de as.



trans-vorm symmetrie  $C_{2h}$ : tweetallige as en  
spiegelvlak  $\perp$  as.

Figuur 4.

Schematische voorstelling van de grondtrillingen van cis- en trans- $C_2H_4X_2$ .

+ en - : beweging  $\perp$  vlak van tekening.

Bij gebruik van al deze aanwijzingen is het niet moeilijk, het grootste deel van de waargenomen frequenties aan de grondtrillingen toe te kennen. In Tabel VI, die aan Kohlrausch en Wittek<sup>47</sup> is ontleend, is het resultaat opgenomen. Van de 28 frequenties kleiner dan  $1500\text{ cm}^{-1}$  zijn er 22 waargenomen en toegekend. De grondtrilling  $\omega'_6$ , die bij de verbindingen met gelijke substituenten in het Raman-spectrum verboden is, wordt

bij die met ongelijke substituenten actief, maar is niet waargenomen; misschien is het de niet toegekende trilling van  $300 \text{ cm}^{-1}$  van  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$ .  $\omega'_1$  ontbreekt in het infrarood bij chloorbroom- en chloorjoodaethaan. Van de  $\delta$ - en de  $\gamma$ -trillingen kunnen enkele frequenties samengevallen zijn. Bij dichlooraethaan werd  $\gamma'_4$  door alle auteurs als gepolariseerd opgegeven, hoewel de plaatsing in een niet-totaalsymmetrische klasse toch hoogst waarschijnlijk juist is.

Mizushima, Morino en medewerkers<sup>52</sup> houden het voor waarschijnlijk, dat slechts één configuratie voorkomt. Zij hebben dichloor- en dibroomaethaan in verschillende vloeistoffen, zoals methyl- en aethylalcohol, aether, benzol en heptaan opgelost, de intensiteitsverhouding van de twee sterkste Ramanlijnen ( $\omega_2$  en  $\omega'_2$  van Tabel VI) met die van de zuivere vloeistof vergeleken, en geconstateerd, dat deze intensiteitsverhouding  $I_{\omega'_2}/I_{\omega_2}$  afhankelijk is van het oplosmiddel; in het oplosmiddel met de kleinste diëlectriciteitsconstante vinden zij de grootste verhouding (zie Tabel IX). (Benzol kan met een polair oplosmiddel worden vergeleken, zie hoofdstuk II, § 3).

TABEL IX.

Intensiteitsverhouding van twee Ramanlijnen van dichlooraethaan in eenige oplosmiddelen, met hun diëlectriciteitsconstante, volgens Mizushima e.m.<sup>52</sup>.

Oplosmiddel	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$
$\epsilon$	33	25	10	4	2	2
$I_{\omega'_2}/I_{\omega_2}$	1,2	1,4	1,5	2,2	1,6	5,6

Daar in de minst polaire oplosmiddelen het kleinste dipoolmoment wordt gevonden, nemen Mizushima en Morino<sup>52</sup> aan, dat de evenwichtsstand van het molecuul de dipoolloze transstand is, waaromheen trillingen worden uitgevoerd. Omdat de frequentie van deze trilling een orde van grootte kleiner is dan de frequentie van de overige kerntrillingen<sup>53</sup>,



zullen inwendige rotatie en de overige kerntrillingen elkaar in de nabijheid van de transstand niet storen, zoodat de frequenties van de grondtrillingen in de hogere rotatie-toestanden ongewijzigd zullen blijven. De potentiaalberg, die bij deze inwendige rotatie moet worden overwonnen, wordt door polaire oplosmiddelen verlaagd, zoodat de gemiddelde amplitude van de inwendige rotatie met de polariteit toeneemt, en het aantal moleculen, dat in de transstand achterblijft, geringer wordt. Een berekening van het dipoolmoment, op grond van dit model uitgevoerd, gaf tamelijk goede resultaten<sup>52</sup> (zie hoofdstuk II, § 3).

Nu komt de toepassing op de onderlinge intensiteit der Ramanlijnen: daar die trillingen, die asymmetrisch zijn ten opzichte van het symmetriecentrum, in het Ramanspectrum van het molecuul in de transstand verboden zijn, zal de intensiteit van deze trillingen volgens Mizushima het kleinste zijn in dat oplosmiddel, waarin het aantal moleculen in de transstand het grootste is, dit is in heptaan. Zijn opvatting is dus deze, dat de asymmetrische, in de transstand verboden, trillingen door het verlaten van de transstand ten gevolge van de inwendige rotatie weer kunnen voorkomen. De grondtrilling met de frequentie van  $\omega_2$  noemt hij dus de asymmetrische, die met de frequentie van  $\omega'_2$  de symmetrische trilling van de trans-vorm. Dit is niet in overeenstemming met de polarisatie: zoowel  $\omega_2$  als  $\omega'_2$  zijn gepolariseerd, en dus totaalsymmetrisch. Kohlrausch kent dan ook  $\omega_2$ , zooals wij zagen, aan de symmetrische koolstofhalogeentrilling van de cisstand toe.

Later geeft Mizushima<sup>45</sup> toe, dat er een tweede configuratie moet bestaan, daar zijn verklaring in het geval van chloorbroomaethaan moeilijkheden oplevert. Bij substitutie van twee ongelijke atomen worden de selectieregels namelijk zoo gewijzigd, dat ook de asymmetrische trillingen Raman-actief worden. Nu komt in de vaste toestand alleen de transstand voor; hierover zijn Kohlrausch en Mizushima het eens. In de transstand zijn voor dichlooraethaan alleen de symmetrische trillingen Ramanactief, de asymmetrische vallen uit; voor chloorbroomaethaan zijn ze alle Ramanactief, er vallen er dus geen uit.

Toch verdwijnen in het Ramanspectrum van vast chloor-



broomaethaan niet minder lijnen ten opzichte van de vloeibare toestand dan bij dichloor- of dibroomaethaan. Dat hun verklaring van het actief worden van inactieve trillingen door de afwijking van de transstand niet juist kan zijn, blijkt ook hieruit, dat het aantal Ramanlijnen dan hoogstens gelijk aan dat van de transstand, dus zes voor de ketenfrequenties en twaalf voor de andere, kan zijn, terwijl het totale aantal volgens Tabel VI immers veel grooter is.

De reeds genoemde nieuwe configuratie zou volgens Mizushima ontstaan door draaiing van de beide  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -groepen over een hoek van  $80^\circ$  uit de transstand, naar zij uit het dipoolmoment berekenen. In een latere publicatie<sup>49</sup> geven zij echter toch weer hun oorspronkelijke verklaring.

Mizushima, Morino en Suzuki<sup>49</sup> hebben ook het Ramanspectrum van tetradeuteriodibroomaethaan („zwaar” dibroomaethaan) gemeten, dat in Tabel VI is opgenomen. Kohlrausch en Wittek<sup>47</sup> merken op, dat de in Tabel VI gegeven toewijzing van die verbinding moeilijkheden biedt, zonder deze moeilijkheid nader te omschrijven. De frequenties 710 en 822 liggen echter wel zeer veel lager dan de overeenkomstige van de overige verbindingen. Voor de eerste is dit niet vreemd, daar het een trilling van de (zware) waterstofatomen betreft, maar de lijn 822 is een ketenfrequentie, waarop de waterstofatomen slechts geringe invloed uitoefenen. Mizushima geeft op, dat ook het spectrum van vast zwaar dibroomaethaan gemeten is, maar maakt niet duidelijk, welke lijnen in dat spectrum overblijven, daar alleen de frequenties van 4 lijnen (in Tabel VI vetgedrukt) worden opgegeven. Bij de totaalsymmetrische trillingen geven Mizushima en medewerkers<sup>54</sup> behalve deze 4 lijnen ook 907 en 1154, die in Tabel VI gewoon gedrukt voorkomen, op. Het is echter niet duidelijk, of deze lijnen nu ook werkelijk door hen in de vaste toestand gemeten zijn. Zoo ja, dan kunnen zij echter ook nog tot de klasse  $B_g$  behoren, die ook in de transvorm actief is, maar niet totaalsymmetrisch. Hierbij komt dus nog eens het verschil in de gedachtengang van Kohlrausch en Mizushima tot uiting. De eerste verwacht in het Ramanspectrum van de vaste toestand de lijnen van de klassen  $A_g$  en  $B_g$ , dus negen in het totaal, de laatste alleen die

van de totaalsymmetrische trillingen (zes).

Vooraf in de kolom van het zware dibroomaethaan is de analyse vermoedelijk nog niet definitief.

Al met al is de analyse van Kohlrausch vrijwel, maar niet geheel, volledig. Vooraf het aantal niet ingedeelde frequenties is nog vrij hoog. Kohlrausch ziet dit trouwens zelf ook in, en meent, dat dit haast niet te vermijden is. Eén opmerking naar aanleiding van deze indeeling zou ik nog willen maken: de lijn 1438 (d,i) (vetgedrukt) van dibroomaethaan zal moeilijk de opgegeven  $\gamma'_1$  of  $\gamma'_3$  kunnen zijn; en wel  $\gamma'_3$  niet, omdat deze behoort tot de klasse  $B_u(i,a)$  en  $\gamma'_1$  niet, omdat de lijn dan gepolariseerd zou moeten zijn. Ook bij de andere verbindingen zijn de overeenkomstige lijnen gedepolariseerd. Uit de hoogte van de frequentie zou men echter wel zeggen, dat het een  $\gamma$ -trilling is.

Van een andere verbinding 1.2-dibroompropaan, waarvan het dipoolmoment in dit proefschrift wordt gemeten, is door Kahovec en Wagner<sup>55</sup> het Ramanspectrum onderzocht. Ook hier is geconstateerd, dat het aantal ketenfrequenties grooter is dan met het verwachte aantal voor één vorm overeenkomt. Ramanspectra van 2.3-dichloor- en 2.3-dibroom-dimethylbutaan zijn in dezelfde publicatie genoemd. Een volledige analyse van het geheele spectrum is echter nog voor geen van deze verbindingen uitgevoerd.

### § 3. Dipoolmomenten.

De kennis van het dipoolmoment is voor de structuurbepaling in de organische chemie van het grootste belang. De verschillende methoden, volgens welke het dipoolmoment wordt gemeten, zullen hier achtereenvolgens behandeld worden. Voor een gedetailleerde behandeling wordt naar de literatuur verwezen, b.v. O. Fuchs, K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation.

De moleculaire polarisatie  $P$  kan worden opgevat als de som van electronen-polarisatie  $eP$ , atoompolarisatie  $aP$ , en oriëntatiepolarisatie  $oP$ :

$$P = eP + aP + oP.$$

De oriëntatiepolarisatie  ${}_oP$  wordt veroorzaakt door een oriëntering der dipolen in het elektrische veld, en is volgens Debye gelijk aan:

$${}_oP = \frac{4\pi N}{9kT} \cdot \mu^2. \quad (1)$$

De electronenpolarisatie  ${}_eP$  is gelijk aan de moleculaire refractie  $R_\infty$ ; deze is volgens Lorenz-Lorentz:

$${}_eP \equiv R_\infty = \frac{4\pi N}{3} \alpha = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}. \quad (2)$$

De atoompolarisatie is bij verbindingen zonder dipool te bepalen als het verschil van totale en electronenpolarisatie, maar is bij dipoolverbindingen door de aanwezigheid van de oriëntatiepolarisatie niet direct te meten; zij is alleen te berekenen, indien dispersiemetingen in het infrarood zijn uitgevoerd; anders is men op een schatting aangewezen. Zij is gewoonlijk niet grooter dan 10 tot 15 % van de electronenpolarisatie. Sommige auteurs verwaarloozen de  ${}_aP$  geheel, door andere wordt zij in rekening gebracht door in plaats van de refractie bij oneindig lange golflengte de refractie voor de NaD-lijn te nemen, die iets grooter is, in de hoop, dat de atoompolarisatie  ${}_aP$  dan nagenoeg geheel wordt gecompenseerd door het verschil tusschen  $R_\infty$  en  $R_D$ . Deze vereenvoudiging zal ook hier worden toegepast.

De totale polarisatie bedraagt volgens Clausius-Mosotti:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

zoodat: 
$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \left( \alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (3)$$

Wij kunnen nu schrijven:  ${}_oP = P - {}_eP - {}_aP = P - R_D$ .

De oriënteringspolarisatie is dus gelijk aan het verschil van totale polarisatie en refractie; hieruit is dus het dipoolmoment te berekenen.

De bepaling van deze grootheden kan nu op verschillende manieren worden uitgevoerd:



a. men meet de totale polarisatie van de stof in gastoestand bij verschillende temperaturen, en zet  $P$  uit tegen  $1/T$ .

Daar volgens Debye:

$$P = A + B/T \quad (4)$$

(A en B onafhankelijk van T)

en  $P$  dus een lineaire functie is van  $1/T$ , is de grootheid  $B$  gelijk aan de helling van de rechte  $P(1/T)$  en is:

$$B = \frac{4\pi N}{9k} \mu^2.$$

De bepaling van de refractie  $A$  kan dan achterwege blijven; de hoogte van het snijpunt van de lijn  $P$  met de ordinaat-as geeft overigens de grootte van  $A$  aan.

Deze methode kan natuurlijk alleen worden toegepast, wanneer het dipoolmoment van de temperatuur onafhankelijk is en wanneer de stof in dampvorm kan worden gebracht.

b. men bepaalt wederom de totale polarisatie van de stof in gastoestand, maar stelt tevens de grootheid  $A$  gelijk aan de refractie, die in de vloeistof- of dampstoestand is bepaald; de overgang van de vloeibare fase naar de dampfase geeft geen belangrijk verschil in de refractie. Men kan volgens deze methode het moment nu voor alle temperaturen afzonderlijk berekenen, hetgeen bij een van de temperatuur afhankelijk moment noodzakelijk is.

c. de dipoolstof wordt in een dipoolvrij oplosmiddel in verdunde oplossing gebracht en de totale polarisatie van de dipoolstof uit de totale polarisatie van de oplossing, verminderd met die van het oplosmiddel, berekend volgens de bekende mengregel:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - (1-x)P_1}{x} \quad *)$$

Voor de  ${}_0P$  van de dipoolstof geldt dan weer:

$${}_0P_2 = P_2 - R_{D_2}.$$

Bij deze methoden wordt verondersteld, dat de dipoolmoleculen

\*) Het oplosmiddel krijgt steeds de index 1, de dipoolstof de index 2.



zich onderling op groote afstand van elkaar bevinden, zoodat storingen door wisselwerking van de opgeloste dipoolmoleculen vermeden worden.

d. Door Böttcher<sup>56</sup> is een methode ontwikkeld om deze wisselwerking ook in minder verdunde toestand (geconcentreerde oplossingen en zuivere dipoolvloeistoffen) in rekening te brengen. Deze methode sluit aan bij een half-empirische formule van van Arkel en Snoek<sup>57</sup> en een theoretische van Onsager<sup>58</sup>. Het inwendige veld, dat bij aanwezigheid van een uitwendig veld op de dipool werkt, is volgens Onsager voor een gedeelte het gevolg van de aanwezigheid van een „reactieveld”  $R$ , dat ontstaat door de induceerende werking van de dipool zelf op zijn omgeving en dat bij de schommeling van de dipool om de veldrichting diens richting, naar wordt aangenomen, onmiddellijk volgt. Is de laatste veronderstelling juist, dan is de bijdrage van  $R$  tot het inwendige veld gelijk aan  $-\overline{R \cos \varphi}$ , waarin  $\overline{\cos \varphi}$  volgens de bekende berekening van Langevin gelijk is aan:

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

terwijl  $E_r$  het richtende veld, volgens het bovenstaande is:

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

Voor de  $\overline{\cos \varphi}$  volgt: 
$$\frac{\mu}{3kT + \mu R} E_i,$$

zoodat voor de formule voor de polarisatie:

$$P = \sum \frac{Nd}{M} (\mu \overline{\cos \varphi} + \alpha E_i)$$

geschreven mag worden:

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

d.i. de formule van van Arkel en Snoek, omdat volgens Böttcher  $R$  evenredig is met  $N\mu c$ , waarin de  $c$  door hem berekend wordt voor een polariseerbare dipool (de berekening

voor een niet-polariseerbare dipool is door Onsager uitgevoerd). Hieruit volgt, dat:

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

Door inzetten van R in de formule voor de polarisatie vindt men de eindformule voor zuivere dipoolvloeistoffen:

$$\mu^2 = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{9kT}{4\pi N} \cdot \frac{M}{d}. \quad (5)$$

Voor kleine dipoolmomenten ( $\mu \leq 0,6$ ) geeft Böttcher:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2)}{(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{3}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{M}{d}. \quad (6)$$

De analoge formule voor mengsels van twee dipoolvloeistoffen afgeleid alleen voor het geval van een niet polariseerbare dipool luidt:

$$\varepsilon = 1 + \sum_i 3R_i \frac{N_i}{N} \cdot \frac{\varepsilon(n_i^2 + 2)}{2\varepsilon + n_i^2} + \sum_i \frac{4\pi N}{9kT} \cdot \mu_i^2 \cdot \frac{N_i}{N} \cdot \frac{\varepsilon(2\varepsilon + 1)(n_i^2 + 2)^2}{(2\varepsilon + n_i^2)^2}. \quad (7)$$

Is één van beide vloeistoffen dipoolvrij, dan is dezelfde formule van toepassing met weglating van het tweede  $\Sigma$ -teken. Terwijl  $\varepsilon$  betrekking heeft op het mengsel, stellen  $n_i$  en  $\mu_i$  brekingsindex en dipoolmoment voor van de zuivere componenten,  $N_i$  het aantal moleculen per  $\text{cm}^3$  van de component  $i$  in het mengsel, en  $N$  het getal van Avogadro.  $N_i/N$  wordt berekend uit de ingewogen hoeveelheden  $a_1$  en  $a_2$  door:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{a_i/M_i}{a_1/d_1 + a_2/d_2}$$

en uit de mol. concentratie  $x$ , indien deze wordt opgegeven:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{x}{\frac{M_1 x}{d_1} + \frac{M_2(1-x)}{d_2}}$$

welke twee formules identiek zijn.

Door Böttcher is deze formule voor een groot aantal in de literatuur voorkomende gevallen getoetst, en vooral wanneer de mengverhouding niet te dicht bij nul of één ligt, bruikbaar bevonden. Omgekeerd kan men echter ook het dipoolmoment van één component berekenen, wanneer alle andere grootheden bekend zijn, zoodat hiermee de mogelijkheid ontstaat om het verloop van het dipoolmoment met de concentratie te volgen.

Wij zijn dus in staat om het werkelijk gemiddelde moment van een dipool te bepalen zoowel in geconcentreerde oplossingen als in onverdunde toestand. Zijn de moleculen volkomen star, dan moet het zoo gevonden moment gelijk zijn aan dat in de gastoestand. Inderdaad blijken de meeste moleculen star te zijn, want Böttcher vindt in de meeste gevallen hetzelfde moment voor de onverdunde en willekeurig verdunde vloeistof als voor de gastoestand.

Maar juist bij de aethaanderivaten, die blijkens het voorafgaande niet-starre moleculen hebben, moeten aanzienlijke afwijkingen optreden, en wij kunnen nagaan, hoe de toestand van de moleculen door naburige moleculen veranderd wordt.

Hier volgt een overzicht, hoe groot de volgens de verschillende methoden bepaalde momenten voor de symmetrische en gemengde 1.2-dihalogeenaethanen zijn.

*a. Gastoestand:*

Volgens methode a, p. 33 hebben Ghosh<sup>59</sup> en Säng er<sup>60</sup> het dichlooraethaan in gastoestand gemeten. Zij vinden de volgende waarden:

Ghosh <sup>59</sup>	1,56
Säng er <sup>60</sup>	1,01 (geschat).

*b. Gastoestand:*

Volgens methode b, p. 33 zijn eenige dihalogeenaethanen gemeten door Zahn<sup>61</sup> en Linke<sup>62</sup>. Hun resultaten zijn in Tabel X gegeven\*).

\*) Bij dichlooraethaan heeft Zahn voor A niet de refractie, maar de totale polarisatie in de vaste toestand genomen; deze is door de beperkte bewegingsmogelijkheid van de dipolen in de vaste stof gelijk aan  $\epsilon_P + \alpha_P$ .



TABEL X.

Dichlooraethaan A = 23,9*)		Dibroomaethaan A = R + 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> = 29,7		Chloorbroomaethaan A = R + 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> = 26,4			
Zahn 61a		Zahn 61b		Linke 62		Zahn 61b	
T °K	μ	T °K	μ	T °K	μ	T °K	μ
305,0	1,12	339,1	0,94	357,4	0,88	338,9	1,09
341,0	1,24	367,8	0,99	373,7	0,97	368,2	1,14
376,3	1,32	405,2	1,03	384,7	0,99	405,3	1,27
419,0	1,40	435,8	1,10	418,9	1,04	435,6	1,28
457,0	1,45			457,8	1,07		
479,8	1,48			508,5	1,12		
484,8	1,48			531,1	1,15		
543,6	1,54						

c. *Verdunde oplossingen.*

Het dipoolmoment van de dihalogeenæthanen in opgeloste toestand is door talrijke onderzoekers gemeten; hier volgen hun resultaten in de meest voorkomende oplosmiddelen, bij kamertemperatuur (20° C. en bij één andere temperatuur, gegeven in graden Celsius): (Tabel XI, p. 38).

- d. *in zuivere vloeistoestand* is het dipoolmoment van dichlooraethaan (vgl. Böttcher<sup>71</sup> uit de metingen van Smyth, Dornte en Wilson<sup>66</sup>) berekend.

TABEL XII.

Temp. °C.	μ
—30	2,13
20	2,07
70	2,02

Ook hebben Mizushima, Morino en Higasi<sup>52</sup> æther en amyleen als oplosmiddel gebruikt, en het moment met de

\*) Zie voetnoot p. 36.



TABEL XI.

Dipoolmomenten van de dihalogeenaethanen in verdunde oplossing.

Dihal.aethaan	Oplosmiddel	Auteur	$\mu$ bij 20° C.	$\mu$ bij één andere temp. ° C.
Dichloor-aethaan	Hexaan	Meyer <sup>63</sup>	1,39	1,26 bij -75° *)
		Mizushima e. m. <sup>52</sup>	1,35	1,15 bij -50° *)
		Müller <sup>64</sup>	1,39	
	Heptaan	Stearn en Smyth <sup>65</sup>	1,40	1,57 bij 90° *)
		Smyth, Dornte, Wilson <sup>66</sup>	1,38	1,16 bij -50° *)
	CCl <sub>4</sub>	Meyer <sup>63</sup>	1,44	
		Stearn, Smyth <sup>65</sup>	1,37	1,45 bij 60° *)
		van Arkel, Snoek <sup>67</sup>	1,3	
	CS <sub>2</sub>	Müller <sup>64</sup>	1,36	
		Stearn, Smith <sup>65</sup>	1,38	1,22 bij -70° *)
	Cyclohexaan	Müller <sup>64</sup>	1,42	
		Meyer <sup>63</sup>	1,44	
	Cyclohexeen	Müller <sup>64</sup>	1,41	
		van Arkel, Snoek <sup>67</sup>	0,8	
	Benzol	Meyer <sup>63</sup>	1,83	
Stearn, Smyth <sup>65</sup>		1,77	1,74 bij 70° *)	
van Arkel, Snoek <sup>67</sup>		1,9		
Williams <sup>68</sup>		1,75		
Müller <sup>64</sup>		1,81		
Mizushima e. m. <sup>52</sup>		1,75		
Mizushima e. m. <sup>52</sup>		1,70	1,73 bij -50° *)	
van Arkel, Snoek <sup>67</sup>		0,9		
Toluol	Müller <sup>64</sup>	1,45		
	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	1,70	1,73 bij -50° *)	
Mesityleen	van Arkel, Snoek <sup>67</sup>	0,9		
	Müller <sup>64</sup>	1,45		
Dibroom-aethaan	Hexaan	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	0,90	0,79 bij 0° *)
		Smyth, Kamerling <sup>69</sup>	1,01	0,79 bij -30° *)
	Heptaan	Rau e. m. <sup>70</sup>	0,89	0,95 bij 40° *)
		Mizushima e. m. <sup>52</sup>	0,86	
	CCl <sub>4</sub>	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	0,87	
		Rau e. m. <sup>70</sup>	0,88	0,93 bij 40° *)
	CS <sub>2</sub>	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	0,87	
		Rau e. m. <sup>70</sup>	0,88	0,93 bij 40° *)
	Cyclohexaan	Rau e. m. <sup>70</sup>	0,88	0,93 bij 40° *)
		Williams <sup>68</sup>	1,4	
Rau e. m. <sup>70</sup>		1,15	1,20 bij 40° *)	
Smyth, Kamerling <sup>69</sup>		1,50	1,55 bij 70° *)	
Benzol	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	1,18	1,20 bij 50° *)	
	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	1,18		
	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	1,18		
Chloorbroom-aethaan	Hexaan	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	1,15	0,95 bij -25°
	Heptaan	Smyth, Dornte, Wilson <sup>66</sup>	1,15	0,92 bij -50°
	Benzol	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	1,50	1,53 bij 50°
Dijood-aethaan	Hexaan	Mizushima e. m. <sup>52</sup>	0,44	0,55 bij 50°
	Benzol	Williams <sup>68</sup>	1,3	

\*) Deze auteurs hebben ook bij andere temperatuur gemeten.

formule van Debye daaruit berekend; daar men deze berekening echter alleen met de formule van Böttcher mag uitvoeren, heb ik haar niet opgenomen.

Müller<sup>64</sup> heeft de invloed van het oplosmiddel op het dipoolmoment bij starre moleculen uitvoerig bestudeerd; volgens hem hangt het dipoolmoment met de  $\epsilon$  van het oplosmiddel op de volgende wijze samen:

$$\frac{\mu_{opl.}}{\mu_{gas}} = 1 - 0,038 (\epsilon - 1)^2$$

Men zal echter onmiddellijk zien, dat de invloed van het oplosmiddel hier een geheel andere is; terwijl bij Müller bovengenoemde verschillen enkele procenten bedragen, waarbij het moment in oplossing steeds kleiner is dan in gastoestand, vinden we bij het dichlooraethaan juist een grootere waarde. Hoe lager bovendien het moment is, des te grooter is de afhankelijkheid van de temperatuur. Dit geldt zoowel voor de metingen in gastoestand als voor die in oplossing en in onverdunde toestand.

Het zal duidelijk zijn, dat de sub *a.*, p. 33 aangehaalde formule van Debye bij de bepaling van het moment uit de helling van de  $P(1/T)$ -curve hier onbruikbaar is. Door Debye is immers hierbij verondersteld, dat het moment niet van de temperatuur afhankelijk is. Men heeft getracht, deze afwijking van de wet van Debye toe te schrijven aan condensatie van damp op de condensatorplaten. Dit is hoogst onwaarschijnlijk, omdat dit nog bij geen andere verbinding gevonden is. Associatie in de gasfase is eveneens uitgesloten, daar volgens Zahn<sup>61</sup> de polarisatie onafhankelijk is van de druk, terwijl Harada c.f.<sup>52</sup> in benzolische oplossing normale vriespuntsdaling van dichlooraethaan vindt. De complexvorming van Stearn en Smyth<sup>65</sup> is niet aanvaardbaar, omdat deze ad hoc bedacht is. De eenige mogelijkheid blijft de afhankelijkheid van de temperatuur.

Deze afhankelijkheid van het moment van oplosmiddel en temperatuur is het gevolg van de draaibaarheid van het molecuul om de koolstof-koolstof-as, zoodat het molecuul in de transstand een dipoolmoment nul, in de cisstand een eindig moment heeft. Het is echter onmogelijk op grond van dipoolmetingen te beslissen, of het gemeten moment volgens de op-

vatting van Ehrhardt<sup>53</sup> en Mizushima, Morino en hun medewerkers<sup>52</sup> het gemiddelde is over een geheele reeks van toestanden, die continu in elkaar overgaan, dan wel of, zooals Kohlrausch e.m. voorstaan, uitsluitend moleculen in de cis- en in de transstand naast elkaar bestaan. In het eerste geval kunnen wij een toename van het moment toeschrijven aan een toenemende gemiddelde afwijking uit de transstand, in het tweede geval aan een andere verdeeling over de cis- en de transstand. In de vorige paragraaf kwamen wij tot de conclusie, dat de eerste opvatting, althans in de vorm, die Mizushima er aan geeft, tot moeilijkheden leidt bij de interpretatie van de Raman- en infraroodspectra, terwijl Kohlrausch een vér-gaande, maar nog onvolledige analyse kan geven, wanneer hij het bestaan van cis- en transvorm naast elkaar aanneemt.

In beide gevallen kunnen wij begrijpen, dat verhooging van de temperatuur een hooger moment veroorzaakt, daar dan immers door de thermische beweging gemiddeld meer moleculen met een grootere energieinhoud aanwezig zullen zijn. Aangezien nu de potentiële energie van het molecuul in de cisstand hooger zal zijn dan in de transstand, zal het dipoolmoment met de temperatuur toenemen.

In de verschillende oplosmiddelen zal ook het energieverschil tusschen cis- en transvorm verschillende waarden aannemen. Uit de waarde voor het dipoolmoment, die in het algemeen in de oplosmiddelen hooger is dan in de gastoestand en tevens minder afhankelijk van de temperatuur, volgt, dat dit energieverschil dan geringer wordt; bij dichlooraethaan in zuivere vloeistof-toestand (zie Tabel XII, p. 37) zou het zelfs nul zijn, of zelfs een weinig negatief, hetgeen dan beteekent, dat daar de transvorm de hoogere energietoestand zou vertegenwoordigen. Een berekening van het energieverschil van de cis- en transvorm van de dihalogeenaethanen is in hoofdstuk VII uitgevoerd.

Verschillende auteurs hebben getracht zich met behulp van modellen een voorstelling van het verloop van de potentiële energie met de draaiingshoek  $\varphi$  om de C-C-as te vormen. Aan deze modellen ligt in alle gevallen de opvatting van Mizushima ten grondslag. Niet waarschijnlijk is het model van Williams<sup>68</sup>, die a priori vrije draaibaarheid aanneemt en dan



uit het gemeten dipoolmoment berekent, hoe groot de valentiehoek C-C-Cl moet zijn. Meyer<sup>63</sup> werkt met een model, waarin de valentiehoek voor de koolstof normaal, dus  $110^\circ$  is, maar met beperkte draaibaarheid en met een potentiaalberg E, die hij uit de geometrische gegevens en de groepmomenten berekent. De groepmomenten C-Cl denkt hij zich puntvormig en ge-localiseerd in de C-Cl-as, op  $1/8$  van de afstand tot het Cl-atoom. De potentiaalberg E is weliswaar een zeer gecompliceerde functie van  $\varphi$ , de hoek tusschen de projecties van de groepmomenten in het vlak loodrecht op de koolstof-koolstof-as, maar wordt vereenvoudigd tot:

$$E = -\mu_z F + a \cos \varphi + b \sin \varphi + d \sin 2\varphi + c,$$

waarin  $\mu_z$  de component van het totale, eveneens van  $\varphi$  afhankelijke moment in de veldinrichting Z, F de veldsterkte en a, b, c en d constanten (die bij de benadering van E het beste zijn aangepast) voorstellen.

Het aantal moleculen met een energie E is evenredig met de Boltzmann-factor  $e^{-E/kT}$ , zoodat hij het gemiddelde moment berekent volgens:

$$\bar{\mu} = \frac{-\pi \int_{-\pi}^{+\pi} \mu_z \cdot e^{-E/kT} d\varphi}{-\pi \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-E/kT} d\varphi},$$

waarbij eenvoudigheidshalve eenige andere variabelen zijn weggelaten.

De integratie is niet direct uitvoerbaar, maar na reeksontwikkeling van de e-macht vindt Meyer, wanneer hij alle termen behalve de twee eerste verwaarloost (onder voorwaarde, dat  $E \ll kT$ ), dat:

$$\bar{\mu} = \mu_1 \sin \vartheta \sqrt{2},$$

dus hetzelfde resultaat als Williams. Dit is natuurlijk te verwachten, daar hij bij het afbreken van de reeksontwikkeling juist verondersteld heeft dat  $E \ll kT$  is.

Het geval van vrije draaibaarheid is bijvoorbeeld gerealiseerd



in de hydrochinondiaether van Weissberger en Sängewald<sup>72</sup>, die geen afhankelijkheid van het moment van het oplosmiddel vonden, zoodat daar werkelijk vrije draaibaarheid aanwezig moet zijn.

Smyth, Dornte en Wilson<sup>66</sup>) hebben de hoogte van het potentiaalverschil tusschen cis- en transstand berekend, uitsluitend rekening houdend met de wisselwerking dipool-dipool, voor twee gevallen. In het eerste geval localiseeren zij de dipool op  $\frac{7}{8}$  van de C-Cl-afstand, d.i. 1,62 Å, gerekend vanaf het koolstof-atoom, zooals ook Meyer heeft gedaan, en in het tweede geval op het veronderstelde raakpunt van koolstof- en chlooratoom, dus op 0,77 Å van het middelpunt van de koolstof. Ook aan de C-H-binding kennen zij een kleine dipool toe. Het totale energie-verschil is in beide gevallen ongeveer hetzelfde, nl. ongeveer  $12 \times 10^{-14}$  erg per molecuul. Zij stellen zich deze energie gequantiseerd voor, maar berekenen dat de niveau's geen grootere afstand dan  $\pm 0,18 \times 10^{-14}$  erg per molecuul van elkaar hebben, zoodat zij Meyers klassieke behandeling, waarbij geïntegreerd en niet gesommeerd wordt, voor geoorloofd verklaren. Gezien de vele onzekerheden in hun veronderstellingen hebben zij het probleem niet verder uitgewerkt.

Mizushima, Morino en Higasi<sup>52</sup> berekenen de hoogte van de potentiaalberg aldus: wanneer op grond van de resultaten van het onderzoek met Röntgenstralen en van de Raman-spectra aangenomen wordt, dat de moleculen schommelen om de transstand, dan kan de potentiële energie E van de moleculen, die over een hoek  $\varphi$  uit de transstand gedraaid zijn, in eerste benadering voorgesteld worden door:  $E = \beta (1 - \cos \varphi) = 2\beta \sin^2 \varphi/2$ .

Wanneer de component van het groepmoment loodrecht op de C-C-as gelijk is aan:  $\mu_1 \sin \vartheta = \mu_0$ , dan is het resulterende moment-kwadraat:

$$4 \mu_0^2 \sin^2 \varphi/2.$$

Voor  $\overline{\mu^2}$  wordt berekend, de verdeling der moleculen volgens de wet van Boltzmann in aanmerking genomen:

$$\overline{\mu^2} = \frac{4 \mu_0^2 \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-E/kT} \sin^2 \varphi/2 \, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-E/kT} \, d\varphi},$$

hetgeen na integreeren wordt:

$$\overline{\mu^2} = 2 \mu_0^2 \left( 1 + \frac{i J_1 \left( i \frac{\beta}{kT} \right)}{J_0 \left( i \frac{\beta}{kT} \right)} \right),$$

waarin  $J_0$  resp.  $J_1$  Besselfuncties van de nulde, resp. eerste orde voorstellen.

De waarden van  $\beta$  voor metingen in vacuo (gastoestand) en oplosmiddelen zooals hexaan, heptaan, amyleen worden berekend. Zij dalen bij stijgende diëlectrische constante van het oplosmiddel. De temperatuur-afhankelijkheid van gemeten en berekende momenten stemmen goed met elkaar overeen. Een tabel met de waarden voor  $\beta$  volgt hieronder. De berekende energie is lager dan uit metingen van Beach<sup>35,36</sup> e.m. volgt, de laatste geven aan, dat de totale potentiaalberg minstens 5000 cal./mol. bedraagt.

TABEL XIII.

Energieverschil van de extreme standen van dichlooraethaan, berekend door Mizushima<sup>52</sup>.

Toestand $C_2H_4Cl_2$	$\epsilon_{20}$ oplos- middel	$\beta$ in erg/molecuul	$2\beta$ in cal./mol.	Literatuur
in vacuum	1	$11,12 \cdot 10^{-14}$	3360	Zahn <sup>61</sup>
in hexaan	1,90	$8,13 \cdot 10^{-14}$	2400	Mizushima e. m. <sup>52</sup>
in heptaan	1,93	$7,83 \cdot 10^{-14}$	2300	Smyth e. m. <sup>66</sup>
in amyleen	2,06	$7,64 \cdot 10^{-14}$	2200	Mizushima <sup>52</sup>

(de totale energie/mol. is  $2\beta$ ).

Naar aanleiding van deze berekening kan worden opgemerkt, dat de opgegeven waarde van het totale energie-verschil ( $\pm 20 \times 10^{-14}$  erg per molecuul) een vrij willekeurige waarde is. Uit hun berekening is mijns inziens alleen op te maken, dat de veronderstelde energie-functie in de nabijheid van het minimum, de transstand, de werkelijkheid behoorlijk vermag weer te geven, maar dit houdt niet in, dat ook bij grotere amplituden dit verloop gevolgd wordt; de bijdrage tot het totale moment is door het gering aantal moleculen met zeer groote amplitude veel te klein om conclusies over de energiecurve te kunnen trekken.

Lennard-Jones en Pike<sup>73</sup> behandelen de dihalogeenaethanen als een symmetrische tol, waarvan de groepmomenten draaien om de symmetrie-as. De potentiële energie komt bij afwezigheid van een uitwendig veld alleen voor in de wisselwerkingsenergie van de dipolen. Uit de golfvergelijking worden de energiewaarden voor de toegelaten toestanden opgelost. Voor ieder niveau wordt het gemiddelde dipoolmoment berekend voor het geval van hooge, lage en middelmatig hooge temperatuur. Voor de karakteristieke temperatuur berekenen de schrijvers voor dichlooraethaan ongeveer  $1000^\circ$ , overeenkomende met  $14 \times 10^{-14}$  erg/molecuul (ongeveer 2100 cal./mol.); voor dibroomaethaan  $1600^\circ$  (ongeveer 3300 cal./mol.), voor chloorbroomaethaan  $1200^\circ$  (ongeveer 2500 cal./mol.), terwijl de gemiddelde hoek, waarover de groepen t.o.v. elkaar draaien, voor dichlooraethaan in de tabel als functie van de temperatuur voorkomt:

TABEL XIV.

Gemiddelde uitwijking uit de transstand van dichlooraethaan bij verschillende temperaturen, vlg. <sup>73</sup>.

T ° K	0	250	500	1000
Hoek	0°	45° 45'	63° 30'	75° 30'

Alle bovenstaande berekeningen van het dipoolmoment berusten op een model met continue draaibaarheid om de koolstof-koolstof-as. Linke<sup>62</sup> berekent het moment van de cis-vorm



van dichloor- en dibroomaethaan uit metingen van Zahn<sup>61</sup> en eigen metingen. Hij neemt nu, volgens de opvatting van Kohlrausch, naast elkaar de cis- en transvorm aan, de eerste met een dipoolmoment  $\mu_{\text{cis}}$ , de laatste zonder moment. Is het aantal cismoleculen per mol.  $\alpha$ , dan stelt hij:

$$\alpha = \frac{B e^{-E/kT}}{1 + B e^{-E/kT}},$$

waarin E het energieverval van cis- en transvorm voorstelt, terwijl de beteekenis van B niet duidelijk gemaakt wordt.

Voor de oriëntatie-polarisatie  ${}_0P$  berekent hij:

$${}_0P = \alpha \cdot \frac{4\pi N}{9kT} \mu_{\text{cis}}^2 = \frac{B e^{-E/kT}}{1 + B e^{-E/kT}} \cdot \frac{4\pi N}{9kT} \cdot \mu_{\text{cis}}^2,$$

waarin B, E en  $\mu_{\text{cis}}$  onbekend zijn. Deze drie constanten berekent hij dan. Aan zijn berekeningen kan men m.i. geen waarde hechten, daar de constante B gelijk aan 1 gesteld moet worden in overeenstemming met de Boltzmann-verdeeling. Ook is het aantal van drie onbekenden eigenlijk te groot om met enige nauwkeurigheid uit de acht metingen van Zahn en Linke te kunnen worden berekend.

Hij vindt voor het moment van de cis-vorm van dichlooraethaan 1,90 tot 2,67, voor dat van dibroomaethaan 1,27 tot 1,52 (met twee verschillende waarden voor de atoom-polarisatie berekend). In hoofdstuk VII worden deze momenten opnieuw berekend.



### HOOFDSTUK III.

#### INLEIDING TOT HET EXPERIMENTEELE GEDEELTE.

##### § 1. Een extrapolatie-methode ter berekening van dipoolmomenten.

In het tweede hoofdstuk, § 3, zijn reeds de verschillende methoden meegedeeld, volgens welke de oriënteringspolarisatie, en daarmee het dipoolmoment, kan worden bepaald.

Bij de toepassing van de derde methode wordt de totale polarisatie van de opgeloste dipoolstof berekend door gebruik te maken van de bekende mengregel:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - (1 - x)P_1}{x},$$

waarin  $(1 - x)$  en  $x$  molgedeelte van oplosmiddel en opgeloste stof voorstellen. Men meet de totale polarisatie der oplossing voor verscheidene kleine waarden van  $x$  en extrapoleert  $P_2$  naar oneindige verdunning van de dipoolstof, waarbij  $x \rightarrow 0$ . Deze extrapolatie is noodig, omdat  $P_2$  niet lineair met de concentratie verloopt. Hedestrand<sup>74</sup> geeft een mathematische methode aan, waardoor  $P_\infty$  berekend kan worden door extrapolatie, niet van  $P_2$ , maar van de verandering van de dielectrische constante (in het vervolg  $\epsilon$  te noemen) en van de dichtheid der oplossingen met de mol. concentratie. Deze grootheden veranderen in het gebied van lage concentratie lineair, in tegenstelling met de polarisatie. Goethals<sup>75</sup> heeft deze eenigszins omslachtige extrapolatiemethode vervangen door logaritmische differentiatie van de moleculaire polarisatie, terwijl De Vries Robles<sup>76</sup> dezelfde bewerking op de formeel geheel analoge formule voor de refractie heeft toegepast.

Voor de totale polarisatie  $P_{1,2}$  kunnen wij schrijven:

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2} \cdot \frac{M_{1,2}}{d_{1,2}} \quad (\text{De Vries Robles } ^{76})$$

Van beide leden der gelijkheid de logaritmie naar het grondtal  $e$  nemend, krijgt men:

$$\ln P = \ln \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} + \ln M - \ln d.$$

Na differentiëren naar  $x$  wordt dit:

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dx} = \frac{3}{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{d\varepsilon}{dx} + \frac{1}{M} \cdot \frac{dM}{dx} - \frac{1}{d} \cdot \frac{dd}{dx},$$

waarin  $P$  beteekent:

$$P_{1,2} = (1 - x)P_1 + xP_2,$$

en  $M$ : 
$$M_{1,2} = (1 - x)M_1 + xM_2,$$

zoodat voor  $x \rightarrow 0$ :

$$\frac{dP}{dx} = P_2 - P_1 \quad \text{en} \quad \frac{dM}{dx} = M_2 - M_1.$$

Extrapolatie van de gedifferentieerde uitdrukking naar  $x \rightarrow 0$  levert op, dat  $P = P_{1,2}$  nadert tot  $P_1$  en  $\varepsilon_{1,2} \rightarrow \varepsilon_1$ , echter  $\frac{d\varepsilon}{dx}$

nader tot  $\left(\frac{\Delta\varepsilon}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$ , zoodat:

$$\begin{aligned} \frac{1}{P_1} (P_2 - P_1) &= \frac{3}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_1 - 2} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{x}\right)_{x=0} + \frac{1}{M_1} (M_2 - M_1) - \\ &\quad - \frac{1}{d_1} \left(\frac{dd}{dx}\right)_{x=0} \end{aligned}$$

hetgeen overgaat in:

$$P_2 = \frac{3P_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_1 - 2} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{x}\right)_{x=0} + \frac{P_1}{M_1} \cdot M_2 - \frac{P_1}{d_1} \left(\frac{dd}{dx}\right)_{x=0}.$$

Zooals reeds werd opgemerkt, gaat de formule van Clausius-Mosotti voor de totale polarisatie over in die van Lorenz-

Lorentz voor de refractie, wanneer wij in de eerste de grootheid  $\varepsilon$  vervangen door  $n^2$  en dan wordt dus na toepassing van geheel dezelfde bewerking:

$$R_2 = \frac{3R_1}{n_1^4 + n_1^2 - 2} \left( \frac{\Delta n^2}{x} \right)_{x=0} + \frac{R_1}{M_1} \cdot M_2 - \frac{R_1}{d_1} \left( \frac{dd}{dx} \right)_{x=0}$$

Het dipoolmoment volgt nu uit:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \cdot {}_0P_2 = \frac{9kT}{4\pi N} (P_2 - R_2)$$

en dit wordt:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 = & \frac{3P_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_1 - 2} \left( \frac{\Delta \varepsilon}{x} \right)_{x=0} - \frac{3R_1}{n_1^4 + n_1^2 - 2} \left( \frac{\Delta n^2}{x} \right)_{x=0} + \\ & - \frac{P_1 - R_1}{d_1} \left( \frac{dd}{dx} \right)_{x=0} + \frac{P_1 - R_1}{M_1} M_2. \end{aligned} \quad (8)$$

Van de gebruikelijke oplosmiddelen zijn de grootheden  $n$ ,  $d$  en  $\varepsilon$  in de literatuur bekend of kunnen worden bepaald.

Het blijkt dan, dat  $\varepsilon$  meestal gelijk aan of slechts weinig grooter is dan  $n^2$ , zoodat ook  $P_1$  gelijk of weinig grooter dan  $R_1$  is. De grootheden  $\left( \frac{\Delta \varepsilon}{x} \right)_{x=0}$  en  $\left( \frac{\Delta n^2}{x} \right)_{x=0}$  hebben dus nagenoeg even groote getallenfactoren en  $M_2$  en  $\left( \frac{dd}{dx} \right)_{x=0}$  hebben zeer kleine coëfficiënten.

Wanneer de te meten dipoolverbinding zelf vloeibaar is bij de meettemperatuur, kunnen wij voor  $\left( \frac{dd}{dx} \right)_{x=0}$  nog iets anders schrijven, wanneer eventueele volumecontractie even buiten beschouwing gelaten wordt. Beschouwen wij het volume van de oplossing als de som van de volumina der componenten, dan volgt voor de dichtheid:

$$d_{1,2} = \frac{(1-x)M_1 + xM_2}{\frac{(1-x)M_1}{d_1} + \frac{xM_2}{d_2}}$$

$$\text{en voor } \left( \frac{dd}{dx} \right)_{x=0}: \quad \frac{M_2 \cdot d_1(d_2 - d_1)}{M_1 d_2}$$

(De Vries Robles, l.c. p. 17),



welke formule wij verder zullen gebruiken, en dit is juist gelijk aan de verhouding van de moleculaire volumina van dipoolstof en oplosmiddel, vermenigvuldigd met het verschil der dichtheden. De moleculaire volumina zijn gewoonlijk van dezelfde orde van grootte, zoodat:

$$\left(\frac{dd}{dx}\right)_x = 0 \quad \approx \quad (d_2 - d_1).$$

Een nadere berekening leert, dat de laatste term van formule (8) zóó klein is, dat een contractie van b.v. 10 % (groter is toch nauwelijks te verwachten) geen verschil van 0,01 in het dipoolmoment zou maken, zoodat met bovenstaande formule

voor:  $\left(\frac{dd}{dx}\right)_x = 0$  gerekend mag worden en het meten van de dichtheden der verdunde oplossingen geheel nagelaten mag worden. Slechts de dichtheden der zuivere vloeistoffen spelen een rol. Voor in zuivere toestand vaste dipoolstoffen kan  $\frac{dd}{dx}$

bij kleine  $x$  worden vervangen door  $\frac{\Delta d}{x}$ , hetgeen dan experimenteel bepaald moet worden. Aan het einde van dit hoofdstuk worden de berekende waarden voor de coëfficiënten in de formule voor de gebruikte oplosmiddelen opgegeven.

## § 2. Apparatuur.

Na de bespreking van deze extrapolatiemethode zal iets gezegd worden over de gebruikte meetapparaturen en de uitvoering der metingen. Behalve het mol. gewicht zijn voor de berekening van het dipoolmoment noodig de volgende grootheden: diëlectriciteitsconstante, brekingsindex en dichtheid, benevens de mol. concentratie. Zooals reeds werd uiteengezet, is het bij het bepalen van het dipoolmoment in verdunde oplossingen veelal voldoende, de verandering van  $\epsilon$ ,  $n^2$  en dichtheid te kennen bij de overgang van het zuivere oplosmiddel naar een oplossing van de (kleine) mol. concentratie  $x$ . Voor de brekingsindex werd genomen die bij de NaD-lijn (een enkele maal die bij de gele He-lijn); van het mosterdgas werden ook eenige brekingsindices bij andere golflengten bepaald.



De mol. concentratie  $x$  werd steeds bepaald door inwegen op de analytische balans met een nauwkeurigheid van 0,1 mg. Eerst werd een voldoende hoeveelheid oplosmiddel langs een omgebogen staafje in een gewogen erlenmeyertje met ingeslepen glazen stop van  $\pm 25 \text{ cm}^3$  inhoud gebracht en na de daarop volgende weging de dipoolstof op dezelfde wijze in het erlenmeyertje gebracht en het geheel gewogen. Ook is het mogelijk te werk te gaan, zoals De Vries Robles in zijn dissertatie pag. 19 e.v. beschrijft. Daar de erlenmeyerkolf dan één keer meer geopend moet worden, is de kans op vochtopname m.i. dan iets grooter. Voor en na de weging wordt het nulpunt van de balans gecontroleerd. Vanzelfsprekend is het gewicht van oplosmiddel en dipoolstof gelijk aan het verschil van de gewichten bij de tweede en eerste ( $g_1$ ), resp. derde en tweede weging ( $g_2$ ). De mol. concentratie wordt dan berekend volgens:

$$x = \frac{g_2/M_2}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}}$$

De metingen van de diëlectriciteitsconstante  $\epsilon$  en van de kleine verschillen  $\Delta\epsilon$  berusten in principe op de metingen van elektrische capaciteitsverschillen. De vloeistof wordt tusschen de twee platina-electroden van een condensator gebracht en de toename van de capaciteit gemeten. Hiervoor zijn verschillende meetprincipes in gebruik, waarvan de voor- en nadeelen in de literatuur meermalen beschreven werden. Er werd gemeten volgens de interferentiemethode. Hierbij zijn twee generatoren noodig; in de rooster(LC)kring van de eene kunnen om beurten het meetvatje en de variabele meetcondensator worden opgenomen (substitutie), of kunnen beide opgenomen zijn en een verandering in de eene door bijregeling van de ander gecompenseerd worden (compensatie). Bij deze methode wordt de constante frequentie van de generator geïndiceerd door de verschilcombinatietoon van beide generatoren in een ontvanger te versterken en af te stemmen op een hoorbare toon van constante frequentie (bekerachtige stemvork). Beide generatoren dienen met een constante frequentie te zenden; bij de eerste, niet-variabele generator is stabilisatie met een kwartkristal nood-

zakelijk en afdoende; bij de tweede, met variabele roosterkring, moeten de hoogste eischen aan isolatie en mechanische stabiliteit worden gesteld. De generatoren mogen elkaar ook niet „meeslepen”; dit wordt, behalve door afscherming bereikt door de verschilfrequentie niet te klein te kiezen ( $\pm 400$ ). Daar het om praktische redenen niet mogelijk is alle deelen van het meetvatje afdoende af te schermen, moet de waarnemer zich op eenige afstand van het toestel bevinden gedurende de eigenlijke meting.

De met deze schakeling te bereiken nauwkeurigheid is nog iets grooter dan die bij de resonantiemethode; de hooge aan de apparatuur te stellen eischen maken het toestel zeer kostbaar.

De capaciteitsmetingen werden gedeeltelijk in het Laboratorium voor Organische Chemie \*) te Amsterdam, gedeeltelijk in het Anorganisch Chemisch Laboratorium te Leiden uitgevoerd. Het toestel te Amsterdam berust op het resonantieprincipe; voor een gedetailleerde behandeling van de praktische uitvoering der metingen (het opzoeken van de ligging van de top der resonantiecurve) wordt naar het proefschrift van H. de Vries Robles verwezen.

Het in Leiden gebruikte toestel, dat gebouwd is door Mej. C. R. van den Handel, chem. dra, volgens een door Michels<sup>77</sup> beschreven schema berust op de interferentiemethode. De met het meetvatje parallel geschakelde variabele meetcondensator (een precisiecondensator met schaalverdeling in tienden  $\mu\mu\text{F}$ ) was van de General Radio Cy, type 722 F (500  $\mu\mu\text{F}$ ). Daar de ijkcurve een niet geheel lineair verloop vertoonde, werd de condensator nog met een kleine constante capaciteit nageijkt door, uitgaande van het midden van het lineaire stuk (260  $\mu\mu\text{F}$ ) stukjes van ongeveer 20  $\mu\mu\text{F}$  (uitgedrukt in schaaldeelen van het lineaire stuk als eenheid) af te passen naar hogere en naar lagere waarden van de capaciteit.

\*) Op deze plaats wil ik mijn oprechten dank betuigen aan Prof. Dr A. H. W. Aten, voor de groote bereidwilligheid, waarmee hij mij een onder zijn auspiciën gebouwd toestel in bruikleen afstond, aan Prof. Dr J. P. Wibaut, die zijn Laboratorium gastvrij voor de uitvoering van de metingen voor mij openstelde, en aan Dr H. de Vries Robles, die zoo beminnelijk was mij in de behandeling van het door hem gebouwde toestel te willen inwijden.

Op het niet-lineaire stuk werd dit met een interval van  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  en  $\frac{3}{4}$  gedeelte van de constante capaciteit herhaald. Een voorbeeld moge dit verduidelijken: in plaats van het meetvatje werd op een reproduceerbare wijze een op eboniet gemonteerd lucht-geïsoleerd condensatortje ingeschakeld van ongeveer  $20 \mu\mu\text{F}$ ; de meet-condensator werd gezet op 260,00 en door bijregelen met een willekeurige parallelcapaciteit werd op gelijkheid van toon met de stemvork ingesteld. Daarna werd de proefcondensator weggenomen, en de vermindering van de capaciteit werd gecompenseerd met de variabele meetcondensator, die op 281,48 weer gelijkheid van toon opleverde. De „proef”-capaciteit is dus 21,48 schaaldeelen op het lineaire stuk van de meetcondensator. Na herhaling van deze manipulaties („duplo”) werd de „proef”-capaciteit weer ingeschakeld, maar nu werd niet met de meetcondensator, maar met de willekeurige parallelcapaciteit toongelijkheid verkregen, waarna dit alles herhaald werd. Na verwijdering van de „proef”-capaciteit werd 302,92 schaaldeelen gevonden, enz. Het gemiddelde na 6 keer was 21,47 schaaldeelen met maximale afwijking van 0,05 schaaldeelen, of 0,25 %; boven 388,80 was een grotere afwijking van de lineairiteit merkbaar.

Hiervan werd een ijkcurve gemaakt, waarvan wij veiligheids-halve de fout op tweemaal die van het lineaire deel, dus 0,5 % zullen stellen.

De grootte van  $\epsilon$  wordt als volgt berekend: wanneer de capaciteit van het meetvatje in vacuo (voor metingen aan vloeistoffen practisch gelijk aan die in de lucht)  $c_v$  bedraagt, dan is de capaciteit van het vaatje, gevuld met het diëlectricum  $\epsilon$ , gelijk aan  $\epsilon c_v$  en het gemeten verschil gelijk aan  $c_v(\epsilon - 1)$ .

De ijking van het meetvatje geschiedt met een vloeistof met bekende  $\epsilon$ , waarvoor benzol werd genomen. Een „Kahlbaum”-preparaat benzol p.a., voor moleculairgewichtsbepalingen, werd op Na-draad gezet en van Na gedestilleerd. Het kookpunt bleek geheel constant op  $80,12^\circ \text{C}$ . Dit preparaat heeft een bij verschillende temperaturen nauwkeurig bekende  $\epsilon$ .

Gedurende het onderzoek werd met verschillende vaatjes gewerkt. Een vaatje van Mej. van den Handel, vervaardigd in het Kamerlingh Onnes-Laboratorium te Leiden volgens het



schema van Cohen Henriquez<sup>78</sup> en door een messing cylinder van de thermostaatvloeistof gescheiden, had het praktische nadeel, dat het bij metingen bij verschillende temperaturen de temperatuur van de badvloeistof te traag volgde. De temperatuur van de te meten vloeistof in het vaatje werd bepaald met een Anschütz-thermometer, verdeeld in tienden van graden, waarvan het kwik in de met lucht gevulde ruimte binnen in de genoemde messing cylinder stak. Het kwik van de thermometer mocht evenwel weer niet te dicht bij de vloeistofcondensator komen, omdat dan gevaar voor ongewenschte (misschien van de temperatuur van het kwik afhankelijke) capacatieve koppeling ontstaat. Deze niet te controleren koppeling is in ieder geval constant bij gebruik van een platinaweerstandsthermometer, waarmee de temperatuurmeting echter betrekkelijk omslachtig is en bij de toch reeds ingewikkelde apparatuur nog een potentiometrische schakeling eischte. Hoewel aan het bezwaar van te weinig contact met de badvloeistof later praktisch tegemoet is gekomen door de messing cylinder te doorboren, zoodat deze met de thermostaatvloeistof in contact komt, valt tegen het vaatje van Cohen Henriquez m.i. dit theoretische bezwaar in te brengen, dat aan de eisch, dat de platen van de condensator (in casu twee concentrische glasoppervlakken met ingebrande laagjes platina) zich geheel in de te meten vloeistof bevinden, niet voldaan is, en dat het dus niet uitgesloten is, dat er krachtlijnen, niet alleen door de vloeistof, maar ook door het glas loopen. Met dit vaatje, dat overigens bij een betrekkelijk groote „constante” (ongeveer 20  $\mu\mu\text{F}$ ) een kleine inhoud (ongeveer 2,5  $\text{cm}^3$ ) heeft, zijn eenige metingen uitgevoerd.

De Vries Ro bles<sup>76</sup> p. 29, beschikte over een meetvaatje van een andere constructie. Het bezit wel een groote inhoud (ongeveer 14  $\text{cm}^3$ ), maar heeft een zeer groote „constante” van ca. 82  $\mu\mu\text{F}$ , hetgeen dit vaatje zeer geschikt maakt voor dipoolmetingen volgens de methode van de verdunde oplossingen, waarbij immers alleen kleine verschillen  $\Delta\epsilon$  gemeten worden, terwijl het niet zoo dringend noodzakelijk is, zich bij het gebruik van de hoeveelheid oplosmiddel beperkingen op te leggen. Voor metingen aan zuivere dipoolstoffen zou het vaatje minder ge-



schikt zijn, daar het wel eens bezwaarlijk kan worden telkens  $14 \text{ cm}^3$  van de soms kostbare dipoolstoffen te gebruiken, terwijl de capaciteitstoename na de vulling reusachtig groot zou kunnen worden, zelfs buiten het meetbereik van het toestel kan vallen. De electroden bestaan uit twee spiraalsgewijze om elkaar gerolde reepjes platinablik, waartusschen de afstand  $0,2 \text{ mm}$  bedraagt en met een oppervlak van ca  $30 \text{ cm}^2$ . Het aldus gevormde cylindertje met toevoerdraden wordt in glas ingesmolten en gemonteerd. Daar dit vaatje zeer goed voldeed, zijn er nog twee met kleinere capaciteit van dit model gemaakt, een met een constante van  $\pm 34$  en een van ca  $12 \mu\mu\text{F}$  en beide met een vloeistofinhoud van  $3,3 \text{ cm}^3$ . Deze zijn zeer geschikt voor de meting van zuivere vloeistoffen, ook om de temperatuurcoëfficiënt van  $\epsilon$  te meten. Met het eerste ( $34 \mu\mu\text{F}$ ) kan ook nog heel behoorlijk volgens de methode van de verdunde oplossingen worden gewerkt, te meer daar de nauwkeurigheid van het toestel in Leiden, gebouwd volgens de interferentiemethode, iets groter is dan van het toestel in Amsterdam (resonantie-methode).

De ijking van de vaatjes geschiedde bij verschillende temperaturen; een temperatuurcoëfficiënt is in geen enkel geval waargenomen. Het „grootte” vaatje van De Vries Robles werd slechts bij  $20^\circ \text{ C}$ . gebruikt, de ijkwaarde bedraagt  $82,60 \mu\mu\text{F}$ . Voor de waardenn van  $\epsilon$  werden die van Hartshorn en Oliver<sup>79</sup> genomen, en daarmee uit de waargenomen capaciteitsverschillen de ijkwaarde berekend voor het vaatje van Mej. van den Handel.

TABEL XV.

Ijkwaarde van het vaatje van Mej. van den Handel.	
Temp. $20^\circ \text{ C}$	constante $c = 18,45^0$ $18,46^0$
$29,7^\circ \text{ C}$	$18,46^8$ $18,45^5$
$70^\circ \text{ C}$	$18,46^4$ $18,46^0$ $18,47^9$ $18,45^9$

De beide andere vaatjes werden eveneens met benzol geijkt. Te Amsterdam werd gevonden 34,10  $\mu\mu\text{F}$ , te Leiden 34,13  $\mu\mu\text{F}$  voor het eene, 12,43 en 12,31  $\mu\mu\text{F}$  voor het andere. Ook hiervan waren de constanten onafhankelijk van de temperatuur.

Bij het meten volgens de methode van de verdunde oplossingen is alleen de grootheid  $\Delta\epsilon$  gevraagd. Men vult het vaatje met het oplosmiddel, meet, blaast het oplosmiddel eruit, zonder de positie van het vaatje te veranderen, en meet opnieuw.

$\Delta\epsilon$  is dan gelijk aan  $\frac{c_2 - c_1}{c}$ , d.i. dus het gemeten capaciteitsverschil, gedeeld door de constante van het vaatje. In alle andere gevallen wordt de  $\epsilon$  gevonden door het capaciteitsverschil van het vaatje eerst gevuld met lucht, dan met de vloeistof, door de constante te deelen en bij de gevonden waarde  $\epsilon - 1$  de eenheid op te tellen.

Na iedere meting werd het vaatje driemaal gespoeld met aceton, en met lucht, die zorgvuldig gedroogd en zacht verwarmd was en drooggeblazen, terwijl het in de thermostaat bleef. Voor metingen bij 70° C. werd alcohol als spoelvloeistof gebruikt, bij 120° (een enkele maal) chloorbenzol, dat bij die temperatuur vluchtig is (kpt. 130° C.). Het vaatje was opgesteld in een thermostaat van 15 liter inhoud met dubbele wanden en bodem, de ruimte daartusschen was opgevuld met isoleerend materiaal (mineraalwol), beide wanden waren geaard. De badvloeistof, transformatorolie, werd geroerd met een afzonderlijk opgestelde, trillingvrije roerder, die tijdens de metingen een korte tijd buiten werking werd gesteld. De temperatuur werd bij kamertemperatuur geregeld met een reguleur; bij hogere temperatuur door bijregelen met de hand door middel van een schuifweerstand, zoodat de uitgestraalde warmte juist werd gecompenseerd door de warmte, toegevoerd door een Ni-Cr-spiraal in glazen buis, die in de badvloeistof was opgesteld. Afkoelen was mogelijk door leidingwater (zoo noodig met ijs gekoeld) door een roodkoperen spiraal te leiden. De temperatuur werd afgelezen van een Anschütz-thermometer, verdeeld in 0,1 graad. Het was mogelijk de temperatuur binnen 2 à 3 honderdste graad constant te houden; meestal was de werkelijk voorkomende temperatuurschommeling kleiner. Het opwarmen

van de olie geschiedde met een paar in de handel gekochte ketel-elementen met een gezamenlijk vermogen van 1200 Watt, die direct uit het lichtnet (127 V) werden gevoed.

De brekingsindex werd met een van de daartoe gebruikelijke instrumenten gemeten. Het nauwkeurigst is de Pulfrich-refractometer met een differentiaalprisma, welke te Amsterdam voor de metingen tot mijn beschikking stond. De ruimte boven het prisma is in twee helften verdeeld, waarin het zuivere oplosmiddel en de verdunde oplossing worden gebracht. Door middel van een diafragma kan het licht beurtelings op een van beide vloeistoffen geworpen worden. Na voorloopige instelling wordt met de trommelschaal, afleesbaar in tiende deelen van een minuut, het verschil van de hoeken van breking afgelezen. De temperatuur behoeft dan slechts binnen een tiende graad te worden geregeld; als lichtbron werd een He-lampje gebruikt. Bij de Pulfrich-refractometer te Leiden was geen differentiaalprisma, maar wel een trommelschaal aanwezig; hierdoor was het toch mogelijk het verschil in brekingsindex op principiëel dezelfde wijze te bepalen door eerst de brekingsindex van het oplosmiddel te bepalen en met gefixeerde trommelschaal het (meestal vluchtige) oplosmiddel snel te verwijderen, de oplossing op te schenken en direct te meten. De grootheid  $\Delta n^2$  is dan gelijk aan  $2n\Delta n$ .

Van één verbinding, het (vloeibare) mosterdgas, die wij liever niet in de Pulfrich wilden brengen, is de refractie in de Abbe-refractometer bepaald, evenals die van de verdunde oplossingen; later is nog de dispersie in de Pulfrich-refractometer gemeten.

De metingen van de brekingsindex werden steeds bij 20° C. uitgevoerd; de brekingsindices bij andere temperaturen werden berekend uit de constante mol.-refractie met behulp van de bij die temperaturen bepaalde dichtheid.

De dichtheid werd bepaald in de Aubry-pyknometer, die in het proefschrift van Stevens<sup>80</sup> is beschreven. Het is een glazen apparaatje van 5 cm<sup>3</sup> inhoud met ingeslepen glazen stop en met capillaire hals, waarop een schaalverdeling is geëtsd; het wordt gevuld door middel van een glazen reservoir, voorzien van een kraan en met uitgetrokken capillaire punt. Twee pyknometers hadden een volume bij 20° C. van 4,9996, resp. 4,9997



cm<sup>3</sup>; bij 70° : 5,0056 en 5,0064 cm<sup>3</sup>. De ijkvloeistof was gedestilleerd water\*). Voor eenige dichtheidsbepalingen bij 120° werd door extrapolatie berekend voor de volumina: 5,0116 en 5,0131 cm<sup>3</sup>. Voor de volume-verandering per schaaldeel werd gevonden 0,0017 cm<sup>3</sup>; dit getal werd bij alle temperaturen gebruikt.

Als voorbeeld, en om een indruk van de gemaakte fout te geven, wordt de meting van mosterdgas in benzol hier volledig berekend.

Er werden drie oplossingen met mol.concentratie van 1, 2 en 3 % afgewogen; wordt de maximale weegfout op 0,5 mg geschat, dan is de relatieve fout voor 0,1261, resp. 0,2620 en 0,4487 gram 0,4, resp. 0,2 en 0,1 %; de weegfout in het oplosmiddel (ongeveer 7 gram) kan hiertegenover worden verwaarloosd; de metingen van  $\Delta\varepsilon$  werden op het lineaire gedeelte van de schaalverdeling van de meetcondensator uitgevoerd; deze bedroegen 1,62, resp. 3,21 en 5,64 schaaldeel met een fout van 0,25 %; de maximale fout in  $\frac{\Delta\varepsilon}{x}$  bedraagt dan de som der beide fouten, dit is 0,65, resp. 0,45 en 0,35 %. Wanneer wij de fout in de geextrapoleerde waarde voor  $\frac{\Delta\varepsilon}{x}$  (5,48) gelijk stellen aan de som van de twee grootste fouten in de gemeten waarden, dan is dit ruim 1 %. De coëfficiënt voor benzol bedraagt 0,690, zoodat in de formule voor  $C_1 \left(\frac{\Delta\varepsilon}{x}\right)_{x=0}$  komt:  $0,69 \times 5,48 = 3,78 \pm 0,04$ . Natuurlijk is de hier berekende maximale mogelijke fout groter dan de werkelijk voorkomende.

Voor de waarde van  $\left(\frac{\Delta n^2}{x}\right)_{x=0}$  wordt gevonden + 0,06, met de coëfficiënt -0,700 wordt dit -0,04; voor  $\frac{dd}{dx}$  (uit de waarden voor de zuivere vloeistoffen) 0,55, met de coëfficiënt -0,0238 wordt dit -0,01, en voor 0,000268 M<sub>2</sub>: 0,04. Het is duidelijk, dat de fouten in de laatste drie grootheden buiten beschouwing gelaten kunnen worden. De fout in  $\mu^2$  is dus 1 %, die in  $\mu$  0,5 %; dit is van de orde van grootte van 0,01. Voor  $\mu^2$  wordt dus gevonden:  $\mu^2 = 3,78 - 0,04 - 0,01 + 0,04 = 3,77 \pm 0,04$  en  $\mu = 1,94 \pm 0,01$ .

\*) De ijkingen werden uitgevoerd door den heer A. Harsveldt, chem. cand.



De gebruikte formule voor  $\mu^2$  voor de oplosmiddelen bij 20° C. luidt:

$$\mu^2 = C_1 \left( \frac{\Delta \epsilon}{x} \right)_{x=0} + C_2 \left( \frac{\Delta n^2}{x} \right)_{x=0} + C_3 \left( \frac{dd}{dx} \right)_{x=0} + C_4 \cdot M_2,$$

waarin:

$$C_1 = \frac{9kT}{4\pi N} \left( \frac{3P_1}{\epsilon_1^2 + \epsilon_1 - 2} \right)$$

$$C_2 = -\frac{9kT}{4\pi N} \left( \frac{3R_1}{n_1^4 + n_1^2 - 2} \right)$$

$$C_3 = -\frac{9kT}{4\pi N} \left( \frac{P_1}{d_1} - \frac{R_1}{d_1} \right)$$

$$C_4 = \frac{9kT}{4\pi N} \left( \frac{P_1}{M_1} - \frac{R_1}{M_1} \right)$$

Met behulp van de waarden voor  $\pi$ ,  $N$ ,  $k$ ,  $T$  en van  $\epsilon_1$ ,  $n_1$ ,  $d_1$  en  $M_1$  zijn de waarden van de constanten in deze formule voor enkele oplosmiddelen berekend; zij volgen in Tabel XVI.

TABEL XVI.

Getallenfactoren uit de formule van De Vries Robles<sup>76</sup> voor eenige oplosmiddelen bij 20° C.

---


$$\begin{aligned} \pi &= 3,1416 \\ N &= 6,064 \cdot 10^{23} \\ k &= 1,371 \cdot 10^{-16} \\ T &= 293 \end{aligned}$$


---

Voor benzol met:	$\epsilon_1 = 2,282$	volgt: $C_1 = 0,690$
	$n_1 = 1,50107$	$C_2 = -0,700$
	$d_1 = 0,8774$	$C_3 = -0,0238$
	$M_1 = 78,05$	$C_4 = 0,000268$

---

Voor hexaan met:	$\epsilon_1 = 1,901$	volgt: $C_1 = 1,196$
	$n_1 = 1,3803$	$C_2 = -1,196$
	$d_1 = 0,6733$	$C_3 = -0,0075$
	$M_1 = 86,11$	$C_4 = 5,9 \cdot 10^{-5}$

---

Voor $\text{CCl}_4$ met:	$\epsilon_1 = 2,235$	volgt: $C_1 = 0,7664$
	$n_1 = 1,4598$	$C_2 = -0,8048$
	$d_1 = 1,5928$	$C_3 = -0,0536$
	$M_1 = 153,8$	$C_4 = 0,000566$

---

## HOOFDSTUK IV.

### BEREIDING EN ZUIVERING DER PREPARATEN.

#### § 1. Oplosmiddelen.

Benzol: een Kahlbaumpreparaat 0605, pro analysi, voor moleculair-gewichtsbepalingen, werd tweemaal met natriumdraad gedroogd en van natriumdraad afgedestilleerd; een kooktraject, grooter dan de nauwkeurigheid van de Anschützthermometer werd niet waargenomen (kp.  $80^{\circ}12$  C.).

Voor het ijken van het meetvatje werd een hoeveelheid benzol uitgevroren (ongeveer een derde deel werd in vaste toestand afgescheiden) en weer op natriumdraad gedroogd, de  $\epsilon$  bleef onveranderd.

$$n_D^{20} = 1,50107 \qquad d_4^{20} = 0,8774.$$

$\text{CCl}_4$ : een Analarpreparaat van B.D.H. werd zonder eenige bewerking gebruikt:

$$n_D^{20} = 1,4598 \qquad d_4^{20} = 1,5928.$$

n-Hexaan: een door de Kon. Pharm. Fabrieken geleverd preparaat, „zeer zuiver hexaan, normaal, uit petroleum” werd gedurende eenige uren geschud met 10 %-oleum, daarna met water, met zure en met alkalische 0,1 n-permanganaatoplossing, wederom met water gewassen, op natriumdraad gedroogd en van natriumdraad afgedestilleerd. De fractie van  $67^{\circ}$ – $70^{\circ}$  C. werd opgevangen en op natriumdraad bewaard.

$$n_D^{20} = 1,3803 \qquad d_4^{20} = 0,6733.$$

Dimethylpyrazine:

a. een mengsel van 2.5- en 2.6-dimethylpyrazine werd bereid volgens D.R.P. 75298<sup>81</sup> door verhitting van 500 gew. dln. gly-

cerine met 125 dln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 42 dln. ammoniumphosphaat. Om eventueele pyridinederivaten (picolinen) te verwijderen, is het mengsel herhaalde malen gefractionneerd uitgevoren (smpt.  $\alpha$ -picoline  $-70^\circ \text{C}$ ., dat der dimethylpyrazinen  $15^\circ$  en  $39^\circ$ ) en het laagsmeltende gedeelte gedestilleerd (kp.  $\alpha$ -picoline  $128^\circ \text{C}$ . en  $\beta$ - en  $\gamma$ -picoline  $143^\circ \text{C}$ .), waarna de hoogkokende fractie ( $153^\circ$ — $157^\circ \text{C}$ .) bij de oorspronkelijke vloeistof werd gevoegd. Deze behandeling werd vijfmaal herhaald en de stof werd op KOH gedroogd en bewaard: kp.  $154^\circ$ — $157^\circ \text{C}$ . Een bepaling van het smeltpunt van dit mengsel heeft geen enkele zin, daar de smeltcurve van mengsels van de twee dimethylpyrazinen nooit bepaald is.

Stikstofgehalte: ber. 25,93 % N, gev. 25,02 % N.

$$n_D^{20} = 1,50163 \quad d_4^{20} = 0,9892$$

Analyse mengsel der dimethylpyrazinen:

0.1482 g stof levert  $32,3 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  bij  $21^\circ \text{C}$  en 770 mm.

Het lage stikstofgehalte wijst op een verontreiniging met picolinen.

b. 2,5-dimethylpyrazine, bereid uit isonitrosoaceton<sup>82</sup>. Aan telkens 45 g acetylazijnester wordt 21 g KOH in  $800 \text{ cm}^3$  water en 25 g  $\text{NaNO}_2$  in  $100 \text{ cm}^3$  water toegevoegd. Na 24 uur staan wordt aan dit mengsel, na afkoelen op  $0^\circ$  à  $5^\circ \text{C}$ ., verdund zwavelzuur toegedruppeld tot zure reactie, daarna wordt met aether uitgetrokken en, na drogen van de aetherische oplossing met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de aether door afdampen voor het grootste deel verwijderd. De rest van de aether wordt in een exsiccator boven sterk  $\text{H}_2\text{SO}_4$  opgenomen; het vaste isonitrosoaceton wordt op een porceleinen tegel afgeperst en zonder verdere zuivering verder verwerkt in porties van  $\pm 22$  gram; deze worden onder afkoeling opgelost in  $\text{SnCl}_2$ -zoutzuurmengsel ( $205 \text{ cm}^3$  van een oplossing bereid door toevoegen van 450 g „tinzout” aan  $650 \text{ cm}^3$  sterk HCl), de oplossing wordt met  $250 \text{ cm}^3$  water verdund en alkalisch gemaakt met  $600 \text{ cm}^3$  33 % NaOH en, na toevoegen van 75 g mercurichloride, opgelost in  $300 \text{ cm}^3$  water, aan een stoomdestillatie onderworpen. Uit het destillaat wordt het di-



methylpyrazine door verzadigen met vast NaOH afgescheiden; de bovenlaag wordt gedestilleerd. (Na een paar dagen staan op sterke NaOH-oplossing wordt de reuk van ammoniak waarneembaar. Ook op vast KOH is de stof niet geheel stabiel).

Totaal werd ongeveer 700 g acetylazijnester verwerkt tot ongeveer 340 g isonitrosoaceton (opbrengst ruw 72 %), waaruit circa 80 cm<sup>3</sup> (38 %) zuiver dimethylpyrazine werd bereid: Stikstofgehalte: ber. 25,93 % N, gev. 26,2 %; kp. 153°5—154°0 C. Smeltpunt: + 17°0 C.

Gedurende het onderzoek werd de verbinding een keer of tien teruggewonnen, na het onderzoek smeltpunt: 17°2 C. De stof werd op KOH gedroogd en bewaard.

$$n_D^{20} = 1,50089 \quad d_4^{20} = 0,9871.$$

Analyse 2,5-dimethylpyrazine:

0,1610 g stof levert 36,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> bij 16° C. en 759,8 mm.

## § 2. Dipoolstoffen.

1.2-dichlooraethaan: een Schuchardt puriss.preparaat werd op CaCl<sub>2</sub> gedroogd, gedestilleerd, met potasch behandeld, weer gedestilleerd en op gegloeid Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewaard:

$$\text{kp. } 83^{\circ}3\text{—}83^{\circ}5 \text{ C.} \quad n_D^{20} = 1,44489 \quad d_4^{20} = 1,2518.$$

Later werd nog een Kahlbaum purum-preparaat gewaschen met verdunde NaOH en met water, gedroogd boven CaCl<sub>2</sub> en gefractionneerd gedestilleerd:

$$\text{kp. } 83^{\circ}6\text{—}83^{\circ}8 \text{ C.} \quad n_D^{20} = 1,44481 \quad d_4^{20} = 1,2496.$$

1.2-dibroomaethaan: een preparaat van de Kon. Pharm. Fabrieken werd op CaCl<sub>2</sub> gedroogd, gedestilleerd, met vaste potasch behandeld, gedestilleerd en op gegloeid Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewaard:

$$\text{kp. } 131^{\circ}7\text{—}131^{\circ}9 \text{ C.} \quad n_D^{20} = 1,53797 \quad d_4^{20} = 2,1748.$$

1.2-dijoodaethaan<sup>83</sup> werd bereid uit aethyleen, dat geleid wordt in een brij van jodium in alcohol; het product wordt afgezogen, met koude alcohol gewassen, uit alcohol omgekristalliseerd bij 50 à 60° C. tot constant smeltpunt (81° C.).

Witte kristallen, die, in het donker in een exsiccator bewaard, lange tijd de witte kleur kunnen behouden.

1.2-dibroompropan: a. een preparaat, gemaakt door Mej. C. R. van den Handel, chem. dra, uit propyleen en broom (het propyleen uit propylalcohol en sterk zwavelzuur) werd eenmaal overgedestilleerd, kpt.  $141^{\circ}0$ — $141^{\circ}6$  C. en op  $\text{CaCl}_2$  gedroogd:

$$n_D^{20} = 1,5190 \quad d_4^{20} = 1,9199.$$

Er was slechts een kleine hoeveelheid aanwezig.

b. een preparaat van Schuchardt, kp.  $27$ — $29^{\circ}$  C. (druk niet opgegeven) werd onveranderd gebruikt:

$$n_D^{20} = 1,5201 \quad d_4^{20} = 1,9477.$$

1.1.2-tribroompropan: uit het 1.2-dibroompropan, genoemd sub a., is door HBr-afsplitsing met natriumphenolaat ontstaan een mengsel van cis- en trans-1-broompropyleen en -2-broompropyleen, waaruit het laatste door gefractioneerde destillatie is verwijderd. Het residu werd gebromeerd tot 1.1.2-tribroompropan.

(Bereiding van het preparaat door den Heer P. Meerburg, chem. drs).

$$n_D^{20} = 1,5724 \quad d_4^{20} = 2,3647.$$

2.3-dichloor-2.3-dimethylbutaan (pinacondichloride): uit (gesmolten) pinaconhydraat en bij  $-15$  à  $20^{\circ}$  C. verzadigde HCl-oplossing; na een nacht staan kristalliseert het dichloride uit (preparaat van P. Meerburg, chem. drs). Smeltpunt  $159^{\circ}$  C. (in toegesmolten buisje)<sup>84</sup>.

2.3-dibroom-2.3-dimethylbutaan (pinacondibromide)<sup>85</sup>: uit gesmolten pinaconhydraat en bij  $0^{\circ}$  C. verzadigde HBr-oplossing bereid. Het dibromide wordt na 48 uur staan afgezogen, met water gewasschen en uit benzol omgekristalliseerd. Smeltpunt  $170^{\circ}$  C. (in toegesmolten buisje).

Broomgehalte vgl. Carius bepaald, berekend: 65,58 %, gev. 65,51 %.

## Analyse:

0,3241 g stof levert	0,5029 g AgBr;	Br-gehalte	66,32 %
0,3231 g " "	0,4989 g " "	" "	65,39 %
0,2671 g " "	0,4121 g " "	" "	65,64 %
0,2632 g " "	0,4052 g " "	" "	65,51 %

Een paar gram van het dibromide werd met  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en water tot  $55^\circ \text{C}$ . verhit, totdat geen  $\text{CO}_2$  meer ontwikkeld werd<sup>86</sup>. Het vaste product werd afgefiltreerd en het filtraat in een exsiccator boven  $\text{CaCl}_2$  weggezet, totdat de kristallen van de typische vorm van pinaconhydraat verschenen (smeltpunt  $43^\circ \text{C}$ .). Dit werd gedaan, omdat ik zeker wilde zijn, dat ik geen gebromeerd product van pinacone in handen had.

Phosphaat van pinacon: watervrij pinacon werd door mij bereid door bijeenvoegen van 10 gram pinaconhydraat,  $20 \text{ cm}^3$   $\text{CCl}_4$  en 6 gram waterrijke potasch en verhitting van het mengsel tot ongeveer  $70^\circ$ , totdat twee vloeibare fasen zijn ontstaan, waarvan de bovenste een bij afkoeling vloeibaar blijvende oplossing is van watervrij pinacon in  $\text{CCl}_4$ , die bij destillatie, na afdampen van het  $\text{CCl}_4$ , bij  $172^\circ$  zuiver pinacon oplevert (wijde luchtkoeler gebruiken: smeltpunt  $38^\circ \text{C}$ .).

Bij een poging om uit de oplossing van pinacon in  $\text{CCl}_4$  door middel van  $\text{POCl}_3$  het pinacondichloride te bereiden, kreeg Meerburg na een uur koken met gebruik van terugvloeikoeler, voorzien van  $\text{CaCl}_2$ -buisje, onder ontwikkeling van groote hoeveelheden  $\text{HCl}$ , een oplossing, waaruit na toevoegen van water een kristalbrij ontstond. De reactie op chloor (proef van Beilstein) was negatief, die op fosphaat (molybdeenreagens) positief. De verbinding werd uit benzol omgekristalliseerd (smeltpunt  $180^\circ \text{C}$ .), lost goed op in water en geeft daarin een sterk zure reactie, is in benzol bij kamertemperatuur tamelijk slecht, bij hogere temperatuur goed oplosbaar en in  $\text{CCl}_4$  is zij onoplosbaar.

Daar de verbinding in water zuur reageert, ligt het vermoeden voor de hand, dat de verbinding eerst door toevoegen van water is ontstaan (inderdaad meende ik daarbij warmte-ontwikkeling op te merken). Wij hebben niet getracht de intermediaire,



waarschijnlijk phosphor en chloor bevattende verbinding te isoleeren. De eenvoudigste veronderstelling is, dat wij hier een phosphorzure ester van de alcohol pinacol hebben, die is ontstaan uit één molecuul phosphorzuur en één molecuul pinacol. Dat dit inderdaad het geval is, blijkt uit de cijfers van de microanalyse, uitgevoerd door den Heer P. J. Hubers in het Laboratorium voor Organische Chemie te Amsterdam. Het koolstof-, waterstof- en phosphorgehalte wordt in de onderstaande tabel vergeleken met de overeenkomstige waarden van de bovengenoemde stof (A) en minder waarschijnlijke verbindingen, namelijk een ester, ontstaan uit één molecuul pinacol en twee moleculen phosphorzuur (B) en een uit twee moleculen pinacol en één molecuul phosphorzuur (C):

#### Analyse:

3,942 mg stof levert 5,79 mg CO<sub>2</sub> en 2,49 mg H<sub>2</sub>O.

5,103 mg stof levert 60,61 mg phosphorammoniummolybdaat.

	C	H	P	mol. gew.
Gevonden:	40,06 %	7,07 %	17,25 %	
A:	40,00 %	7,22 %	17,21 %	180
B:	25,9 %	5,75 %	22,3 %	278
C:	40,3 %	9,06 %	9,6 %	298

Dit spreekt ten gunste van A; bovendien bleek, dat de waterige oplossing een P<sub>H</sub> 2 heeft (met lyphaanpapier bepaald), en dat methyloranje rood wordt gekleurd. Om te controleren, dat er maar één waterstofion afgesplitst wordt, werd de stof getitreerd met 0.01 n koolzuurvrije loog en wel eenmaal met methyloranje en eenmaal met phenolphtaleïne als indicator.

0,0416 g stof gebruikt	20,93 cm <sup>3</sup>	0,01011 n loog met methyloranje als indicator
0,0333 g „ „	16,80 „ „	„ „ „ „ „ „
0,0271 g „ „	16,06 „ „	phenolphtaleïne als indicator
0,0241 g „ „	14,38 „ „	„ „ „ „ „ „



## HOOFDSTUK V.

### DIPOOLMETINGEN.

#### § 1. Oplosmiddelen.

De oplosmiddelen benzol, hexaan en tetrachloorkoolstof zijn dipoolvrij, zoodat het moment van de dipoolstof volgens de formule van Debye uit de oneindig verdunde oplossing, volgens die van Böttcher uit de willekeurig geconcentreerde oplossing berekend kan worden.

In de tabellen geeft het cijfer tusschen haakjes achter  $\mu$  de bij de berekening gebruikte formule uit hoofdstuk II, § 3 of hoofdstuk III, § 1 aan.

De dimethylpyrazinen bezitten echter wel een klein moment, dat eerst uit de metingen in zuivere vloeistofoestand berekend moet worden.

In de tabellen worden steeds de grootheden, noodig voor de berekening, benevens het gevonden moment gegeven.

A. Het mengsel van de 2.5- en 2.6-dimethylpyrazinen (vgl. hoofdstuk IV, § 1a).

temp. in °C	$\epsilon$	d	n	$n^2$	$\mu$ (5)
20°	2,566	0,9892	1,50163	2,255	0,51
70°	2,443	0,9410	1,4758	2,178	0,53
120°	2,335	0,8904	1,4438	2,085	0,58

#### B. 2.5-dimethylpyrazine.

temp. in °C	$\epsilon$	d	n	$n^2$	$\mu$ (5)	$\mu$ (6)
20°	2,392	0,9871	1,50089	2,253	0,34	0,34
70°	2,295	0,9389	1,4723	2,176	0,36	0,36
120°	2,199	0,8885	1,4430	2,082	0,37	0,40



Ook is, ter vergelijking, het dipoolmoment bij 20° C. in benzol gemeten en berekend volgens Debye (formule (8)).

x	$\Delta \epsilon$	$\frac{\Delta \epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\frac{dd}{dx}$
0,01101	0,0023	(0,208)	$< -5.10^{-5}$	$< -5.10^{-3}$	0,135
0,02353	0,0064	0,267	$< -5.10^{-5}$	$< -2,1.10^{-3}$	
0,02915	0,0089	0,275	$< -5.10^{-5}$	$< -1,7.10^{-3}$	
		$\lim_{x \rightarrow 0} = 0,25$		gem. $< -1,7.10^{-3}$	

Met de voor benzol in hoofdstuk III opgegeven constanten wordt voor het dipoolmoment bij 20° in benzol berekend  $\mu = 0,45$ .

## § 2. Dipoolmetingen van dihalogeenaethanen.

### A. Metingen van dichlooraethaan.

In het mengsel van 2.5- en 2.6-dimethylpyrazine als oplosmiddel werd het dipoolmoment van dichlooraethaan bij twee temperaturen en bij verschillende concentraties bepaald. Gemeten dichtheid en brekingsindex van het dichlooraethaan zelf bij die temperaturen worden in de eerstvolgende tabel aangegeven:

Dichlooraethaan:

temp. °C	d	$n_D$	$n^2$
20°	1,2496	1,44481	2,088
70°	1,1757	1,417	2,008

Oplossing van dichlooraethaan in het mengsel van 2.5- en 2.6-dimethylpyrazine; moleculaire concentratie opgegeven in % dichlooraethaan:

2,889 %.

temp. °C	$\epsilon$	$\mu$ (7)
20°	2,694	1,91
70°	2,542	1,98

8,253 %.

temp. °C	$\epsilon$	$\mu$ (7)
20°	2,882	1,78
70°	2,683	1,81

10,87 %.

temp. °C	$\epsilon$	$\mu$ (7)
20°	3,012	1,83
70°	2,788	1,87

26,18 %.

temp. °C	$\epsilon$	$\mu$ (7)
20°	3,681	1,82
70°	3,303	1,83

Volgens de methode van Debye werd ter vergelijking het dipoolmoment berekend uit de 3 %-oplossing, met weglating van de extrapolatie. De coëfficiënten worden berekend volgens de methode van hoofdstuk III, § 1 en worden hier voor 20° C. opgegeven.

$$C_1 = 0,746; \text{ voor } \frac{\Delta\epsilon}{x} \text{ gevonden } 4,431.$$

$$C_2 = -0,859; \text{ voor } \frac{\Delta n^2}{x} \text{ gevonden } -0,171.$$

$C_3 = -0,2513$ ; voor  $\frac{dd}{dx}$  berekend:  $-0,191$ .

$C_4 = 0,0023$ ;  $M_2 = 98,95$ .

Voor  $20^\circ \text{C}$ . is  $\mu = 1,90$ .

Voor  $70^\circ \text{C}$ . is  $\mu = 1,91$ .

Oplossing van dichlooraethaan in 2,5-dimethylpyrazine:

$\%_0$ dichloor- aethaan:	$\epsilon_{20}$	$\mu_{20}(7)$	$\epsilon_{70}$	$\mu_{70}(7)$	$d_{70}(7)$	contractie:
1,582	2,442	1,83	2,332	1,70		
4,676	2,590	1,92	2,452	1,94		
5,800	2,633	1,90	2,483	1,91	0,9980	$0,5\%_0$
10,26	2,798	1,94	2,616	1,86	1,0064	$-1,0\%_0$

Om te kunnen beoordeelen of een eventueel voorkomende contractie bij de menging tot onregelmatigheden zou kunnen leiden, werd de dichtheid van eenige mengsels bij  $20^\circ \text{C}$ . gemeten; de contractie werd berekend per grammolecuul mengsel en was in geen geval grooter dan  $1\%_0$ .

Zuiver dichlooraethaan:

$\epsilon_{20}$	10,56	$\mu_{20}(5)$	2,04
$\epsilon_{70}$	8,16	$\mu_{70}(5)$	2,01

B. Dibroomaethaan.

Van het dibroomaethaan werden bij drie temperaturen gemeten en berekend  $d$ ,  $n_D$  en  $n^2$ :

temp. $^\circ\text{C}$	$d$	$n_D$	$n^2$
$20^\circ$	2,1777	1,53797	2,366
$70^\circ$	2,0727	1,511	2,284
$120^\circ$	1,9642	1,476	2,179



Deze verbinding in het mengsel der dimethylpyrazinen als oplosmiddel leverde de volgende waarden op:

temp. °C	% dibroomaethaan	$\epsilon$	$\mu$ (7)
20°	2,888 %	2,673	2,05
70°		2,528	1,75
20°	4,638 %	2,711	1,59
70°		2,661	1,62
20°	10,19 %	2,737	1,17
70°		2,597	1,26

Het was oorspronkelijk de bedoeling deze mengsels ook bij 120° C. te meten; het bleek echter, dat boven 100° een ontleding optrad, waarbij de vloeistof bruin en troebel werd, terwijl voor  $\epsilon$  geen constante waarde werd verkregen. Het dimethylpyrazine en het dibroomaethaan, ieder in zuivere toestand bij 120° gemeten, leverden volkomen constante waarden voor  $\epsilon$ . Uit het feit, dat bij 70° de  $\epsilon$  van het mengsel nog geheel constant bleef, blijkt, dat bij die temperatuur van eenige reactie nog geen sprake is. Met reageerbuisproeven werd de reactie nog eens bevestigd. Van de aard der reactieproducten is niets bekend.

Uit de gegevens bij de laagste concentratie zijn weer, met weglating van de extrapolatie de dipoolmomenten volgens Debye berekend, waardoor gevonden werd:

$$\mu_{20} = 1,70 \text{ en } \mu_{70} = 1,73$$

Dibroomaethaan in 2.5-dimethylpyrazine:

% dibroomaethaan	$\epsilon_{20}$	$\mu_{20}$ (7)	$\epsilon_{70}$	$\mu_{70}$ (7)	$d_{20}$	contractie:
0,934	2,403	1,27	2,306	1,17		
1,090	2,317	1,18	2,301	1,03		
3,175	2,525	1,83	2,405	1,87		
4,979	2,561	1,56	2,437	1,69	1,0337	— 0,6 ‰
9,821	2,598	1,28	2,478	1,36	1,0805	— 0,8 ‰

## Dibroomaethaan in benzol als oplosmiddel:

temp. °C	0/0 dibroom- aethaan	$\epsilon$	$\mu$ (7)	0/0 dibroom- aethaan	$\epsilon$	$\mu$ (7)
10°	50,00	3,512	1,14	24,96	2,901	1,17
30°	"	3,423	1,20	"	2,815	1,21
50°	"	3,339	1,22	"	2,740	1,22
70°	"	3,295	1,24	"	2,668	1,24

Brekingsindices en dichtheden van dibroomaethaan zijn bij de metingen in onverdunde toestand opgegeven (zie onder); die van benzol zijn:

temp. °C	$n^2$	$d^*$
10°	2,304	0,8895
30°	2,261	0,8684
50°	2,215	0,8360
70°	2,173	0,8251

*Zuiver dibroomaethaan:*

Het dipoolmoment van zuiver dibroomaethaan is bij eenige temperaturen gemeten. Dit scheen hierom van belang, omdat voor dichlooraethaan een van de temperatuur vrijwel onafhankelijke, hooge waarde was gevonden.<sup>71</sup> Er werden 2 reeksen metingen aan verschillende preparaten met verschillende apparaturen uitgevoerd.

temp. °C	$\epsilon$	$n^2$	$d^*$	$\mu$ (5)
10°	4,898	2,387	2,1953	1,13
30°	4,780	2,350	2,1543	1,17
50°	4,659	2,311	2,1118	1,21
70°	4,536	2,274	2,0685	1,25

$n$  werd berekend met behulp van:  $n_D^{20} = 1,53896$  en  $d_{20} = 2,1746$ .

\*) Metingen van den heer A. Harsveldt.

temp. °C	$\epsilon$	$\mu$ (5)
20°	4,821	1,15
70°	4,522	1,24
120°	4,189	1,33

De dichtheden en brekingsindices van de laatste reeks zijn die, welke bij de mengsels met dimethylpyrazinen (zie boven) reeds zijn opgegeven.

C. *Mengsels van dibroomaethaan en dichlooraethaan.*

	$n_D^{20}$	$d_{20}$	$d_{70}$
$C_2H_4Br_2$	1,53797	2,1748	2,0687
$C_2H_4Cl_2$	1,44489	1,2518	1,1784

De waarde voor  $\epsilon$  in de kolommen 3 en 5 van de volgende tabel werd berekend uit de formule (7) door met de gegeven dipoolmomenten van dibroom- en dichlooraethaan in de zuivere vloeistooftoestand de  $\epsilon$  door systematisch benaderen op te lossen.

Mengverhouding in mol. % dichlooraethaan	$\epsilon_{20}$	$\epsilon_{20}$	$\epsilon_{70}$	$\epsilon_{70}$
	gemeten	berekend	gemeten	berekend
0	4,85 <sup>0</sup>		4,55 <sup>0</sup>	
1,327	4,91 <sup>4</sup>		4,59 <sup>6</sup>	
2,080	4,94 <sup>2</sup>		4,61 <sup>8</sup>	
6,001	5,10 <sup>7</sup>		4,72 <sup>9</sup>	
10,525	5,31	5,40	4,86	4,90
30,207	6,25	6,45	5,47	5,57
50,046	7,27	7,56	6,12	6,27
69,83	8,49	8,72	6,87	7,00
89,38	9,80	9,90	7,68	7,74
94,56	10,15 <sup>5</sup>		7,91 <sup>8</sup>	
97,47	10,38 <sup>4</sup>		8,05 <sup>9</sup>	
99,02	10,49 <sup>8</sup>		8,12 <sup>2</sup>	
100	10,56 <sup>0</sup>		8,16 <sup>1</sup>	



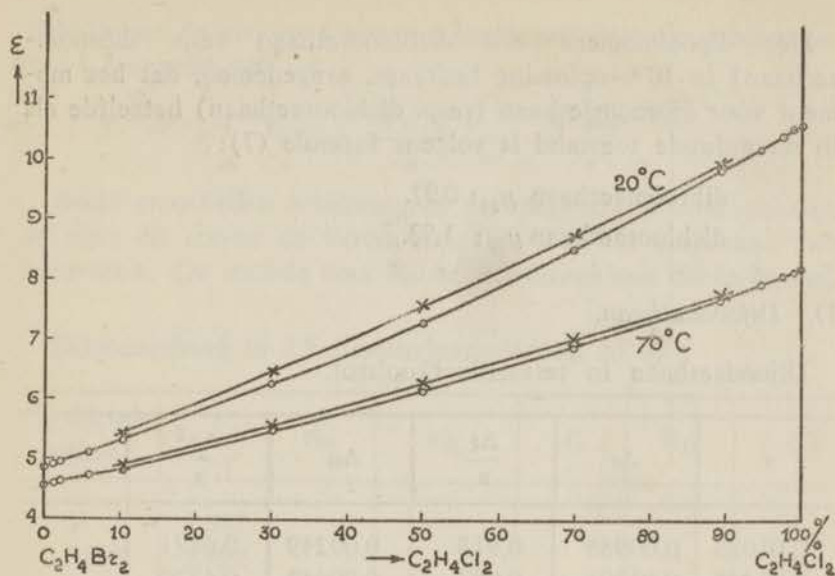


Fig. 5.  $\epsilon$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .  
o gemeten x berekend

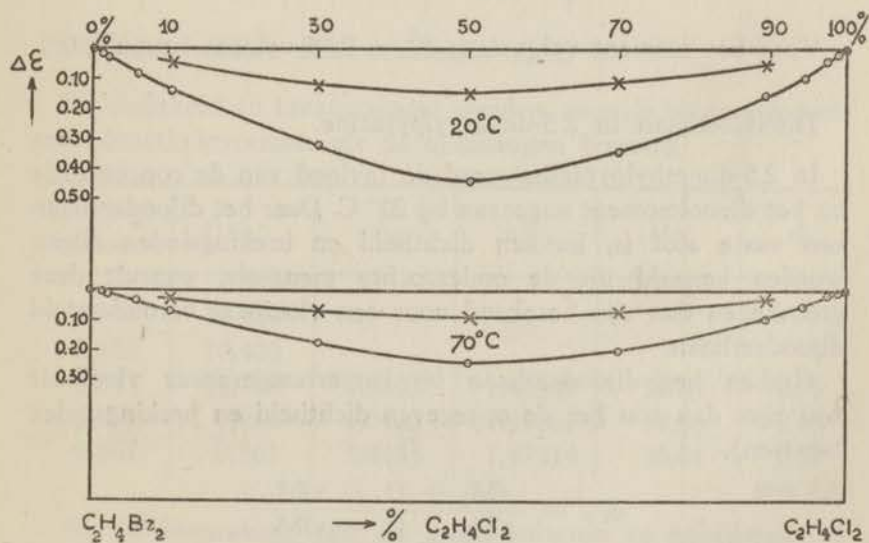


Fig. 6.  $\epsilon$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ : afwijking van de lineariteit.  
o gemeten. x berekend.

Het dipoolmoment van dichlooraethaan resp. dibroomaethaan) in 10 %-oplossing bedraagt, aangenomen, dat het moment voor dibroomaethaan (resp. dichlooraethaan) hetzelfde als in onverdunde toestand is volgens formule (7):

dibroomaethaan  $\mu_{20}$ : 0,97.

dichlooraethaan  $\mu_{20}$ : 1,93.

#### D. Dijoodaethaan.

Dijoodaethaan in tetrachloorkoolstof.

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	dx
0,01073	0,00985	0,918	0,00249	0,6871	1,636
0,01945	0,01801	0,927	0,00448	0,6729	
0,03151	0,03020	0,958	0,00736	0,6809	
		lim. 0,90 x = 0		lim. 0,680 x = 0	

Voor het moment volgt dan:  $\mu^2 = 0,48$  volgens formule (8).

Dijoodaethaan in 2.5-dimethylpyrazine.

In 2.5-dimethylpyrazine werd de invloed van de concentratie op het dipoolmoment nagegaan bij 20° C. Daar het dijoodaethaan een vaste stof is, kunnen dichtheid en brekingsindex alleen worden bepaald uit de onderzochte mengsels, waaruit deze grootheden dus zijn berekend voor een vloeibaar verondersteld dijoodaethaan.

(Indien het dijoodaethaan bij kamertemperatuur vloeibaar zou zijn, dan zou het de opgegeven dichtheid en brekingsindex bezitten).

$$d_{1,2} = \frac{xM_2 + (1-x)M_1}{\frac{xM_2}{d_2} + \frac{(1-x)M_1}{d_1}}$$

worden in de tabel gegeven, evenals de mol.-refractie, die met

behulp van de eveneens gemeten brekingsindices der oplossingen werd berekend uit:

$$R_2 = \frac{R_{1,2} - (1 - x)R_1}{x}$$

Beide grootheden schijnen van de concentratie onafhankelijk te zijn; dit steunt de veronderstelling van het ontbreken van contractie. De waarde voor  $R_D$  komt overeen met die in benzol.

Dijoodaethaan in 2.5-dimethylpyrazine bij 20° C.

<sup>0</sup> / <sub>0</sub> dijood- aethaan	$\epsilon$	$d_{20}$	$n_D$	$d_2$	$R_D$	$\mu$ (7)
0	2,397					
0,898	2,422					1,31
3,136	2,441	1,0397	1,50573	2,806	37,95	0,87
5,309	2,462	1,0762	1,50930	2,813	38,05	0,80
10,37	2,500	1,1619	1,51741	2,813	38,10	0,67

Dijoodaethaan in dichlooraethaan bij 20° C.

De dichtheid en brekingsindex werden, evenals bij de mengsels met dimethylpyrazine, uit de oplossingen bepaald.

<sup>0</sup> / <sub>0</sub> dijood- aethaan	$\epsilon_{20}$	$d_{20}$	$n_D^{20}$	$R_D$	$d_2$
0	10,541				
1,151	10,403				
3,131	10,170	1,3107	1,45347	38,32	2,79
5,044	9,918	1,3483	1,45867	37,86	2,83
9,867	9,361	1,4435	1,47314	38,01	2,87
					gem. 2,83

Bij de bespreking van de meetresultaten in hoofdstuk VI wordt uiteengezet, waarom uit deze metingen geen dipoolmoment kan worden berekend.



Dijoodaethaan zuiver.

Daar deze verbinding een klein vloeistoftraject heeft, (van het smeltpunt bij  $81^{\circ}$  tot  $85^{\circ}$  C., waarbij de ontleding in aethyleen en jodium snel optreedt), werd de  $\epsilon$  en de dichtheid bij  $84^{\circ}$  C. gemeten. De meting van  $\epsilon$  geschiedde als volgt:

een uur voor de uitvoering van de proef werd de thermostaat op temperatuur gebracht en na de meting van de capaciteit van het toestel met het leege vaatje werd het gepoederde preparaat in het vaatje gebracht, en na het smelten zoo snel mogelijk gemeten:

$$\epsilon_{84} = 3,367 \text{ en } 3,374.$$

Voor de meting van de dichtheid werd een pyknometertje van de hierbij afgebeelde vorm gebruikt (fig. 7). Achter het nauwe gedeelte werd een papiertje met schaalverdeeling geplakt; de

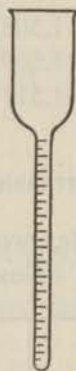


Fig. 7. Pyknometer.

ijking geschiedde met broombenzol bij  $20^{\circ}$  C., aangezien aan de nauwkeurigheid toch geen hooge eischen werden gesteld, werd de invloed van de thermische uitzetting van het glas niet in rekening gebracht.

$$d_{84} = 2,673 \text{ en } 2,684 \text{ (gemiddeld } 2,68).$$

De brekingsindex werd met behulp van deze dichtheid uit de door *Leithe* opgegeven mol.refracties berekend. *Leithe*<sup>87</sup> geeft nl.  $R_D$ , berekend uit een benzolische oplossing 38,0 en

uit een oplossing in joodaethaan 38,8, terwijl voor methyleen-jodide bovendien de  $R_D$  van de zuivere vloeistof door hem werd opgegeven. Uit de bijgaande tabel volgt dan onmiddellijk voor dijoodaethaan 38,6. Hieruit wordt  $R_\infty$  berekend 37,3 en voor  $n^2$  2,65. Met de formule van Böttcher wordt dan berekend  $\mu_{34} = 0,75$ .

TABEL XVII.  
Waarden van  $R_D$  naar <sup>87</sup>.

	$CH_2J_2$	$C_2H_4J_2$
in $C_2H_5J$ . . .	32,8	38,8
in benzol . . .	32,0	38,0
zuiver . . .	32,6	38,6

### § 3. Andere halogeenverbindingen.

#### A. 1.2-dibroompropan.

1. Het eerste preparaat (vgl. p. 62) werd in zuivere toestand gemeten; bij 20° C. is:

$\epsilon$	$n_D$	d
4,74	1,5190	1,9199

waaruit volgt  $\mu = 1,28$  volgens formule (5).

2. Het Schuchardt-preparaat werd gemeten in zuivere toestand en in twee oplosmiddelen bij zeer kleine concentraties en bij 50 %.

1.2-dibroompropan in zuivere toestand:

$\epsilon$	$n_D$	d	$\mu$ (5)
4,85	1,5201	1,9477	1,29.

Dipoolmoment van 1.2-dibroompropan in benzol (metingen bij 20° C.):

x	$\Delta\varepsilon$	$\frac{\Delta\varepsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\frac{dd}{dx}$ (ber.)
0,01020	0,0302	2,96			
0,02261	0,0636	2,81	$2 \cdot 10^{-4}$	0,026	
0,03326	0,0832	2,50	$4 \cdot 10^{-4}$	0,036	
		lim. 3,08 $x = 0$		gem. 0,03	1,25

Door extrapolatie wordt gevonden voor  $\lim. \left(\frac{\Delta\varepsilon}{x}\right)_{x=0} = 3,08$ .  
 Het dipoolmoment van 1.2-dibroompropan in benzol bij oneindige verdunning is dus: 1,46 bij  $20^\circ$ , berekend volgens formule (8).

Dipoolmoment van 1.2-dibroompropan in hexaan bij  $20^\circ$ :

x	$\Delta\varepsilon$	$\frac{\Delta\varepsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\frac{dd}{dx}$
0,00739	0,0085	1,15			
0,01819	0,0229	1,23			
0,02620	0,0332	1,26	$29 \cdot 10^{-4}$	0,31	
		lim. 1,12 $x = 0$			1,03

$\mu$  (8) in hexaan = 1,02 bij oneindige verdunning.

Dibroompropan in benzol, concentratie 50 %:

x	$\varepsilon$	$\mu(7)$
52,04	3,637	1,30

Dibroompropan in hexaan, concentratie 50 %:

x	$\varepsilon$	$\mu(7)$
50,97	2,856	1,14



B. *Dipoolmoment van 1.1.2-tribroompropan in zuivere toestand bij 20°:*

$\epsilon$	$n_D$	$d$	$\mu(5)$
6,42	1,5724	2,3467	1,63

C. *2.3-dichloor-2.3-dimethylbutaan.*

Dipoolmoment in benzol bij 20° C.:

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\Delta d$	$\frac{\Delta d}{x}$
0,00974	0,0358	3,78				
0,02007	0,0751	3,74	$17,3 \cdot 10^{-4}$	0,258		
0,02700	0,1025	3,78	$25,6 \cdot 10^{-4}$	0,282	0,0099	0,365
$\mu(8) = 1,68.$		lim. 3,76 $x=0$		gem. 0,270		

2.3-dichloor-2.3-dimethylbutaan in  $CCl_4$  bij 20° C.:

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\Delta d$	$\frac{\Delta d}{x}$
0,01237	0,0279	2,26				
0,02043	0,0459	2,25				
0,02941	0,0691	2,35	$-22 \cdot 10^{-5}$	-0,022	-0,0341	-0,816
$\mu(8) = 1,35.$		lim. 2,26 $x=0$				

D. *2.3-dibroom-2.3-dimethylbutaan.*

Dipoolmoment in benzol bij 20° C.:

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\Delta d$	$\frac{\Delta d}{x}$
0,00906	0,0205	2,26				
0,02612	0,0579	2,22				
0,04451	0,0965	2,17	$50 \cdot 10^{-5}$	0,034	0,0537	1,2071
$\mu(8) = 1,26.$		lim. 2,28 $x=0$				

Dipoolmoment in  $\text{CCl}_4$  bij  $20^\circ \text{C}.$ :

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\Delta d$	$\frac{\Delta d}{x}$
0,01922	0,0254	1,32				
0,03237	0,0438	1,35	$32 \cdot 10^{-4}$	0,29	0,0017	0,053
		lim. 1,28 $x=0$				

$$\mu(8) = 0,94.$$

E. *2.3-dimethylbutaandiol-2.3-phosphaat (Pinacolphosphaat).*

Dipoolmoment in benzol bij  $20^\circ \text{C}.$ :

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\Delta d$	$\frac{\Delta d}{x}$
0,00137	0,0053	$3,82 \pm 0,2$				
0,00394	0,0157	$4,00 \pm 0,2$	$-49 \cdot 10^{-5}$	-0,037	0,0022	0,554

$$\mu(8) = 1,7.$$

Door de geringe oplosbaarheid van de dipoolstof (de laatste oplossing bevatte 66 mg vaste stof op 7 gram benzol) is de onzekerheid in deze meting vrij groot. In de meting van  $\Delta\epsilon$  is een fout van 5% mogelijk, in het eindresultaat dus 2,5%, dit is ongeveer 0,05.

In  $\text{CCl}_4$  lost de verbinding zoo slecht op, dat van een meting moest worden afgezien.

In hoofdstuk IV is de structuur van deze verbinding in discussie gebracht. Van draaibaarheid om de C-C-as kan geen sprake zijn.

F. *Dichloordiaethylsulfide. (mosterdgas).*

De  $\epsilon$  van de zuivere vloeistof bedraagt:

$\epsilon$ na één vacuumdestillatie . . .	bij 20°: 7,937	bij 40°: 7,680
$\epsilon$ dezelfde vloeistof, de volgende dag . . . . .	" 7,903	" 7,651
$\epsilon$ na nog twee vac.-destillaties	" 7,877	" 7,619
dichtheid . . . . .	" 1,2724	" 1,2511
$n_D^{20}$ met de Abbe-refractometer . . . . .	" 1,5269	
$\mu$ berekend volgens Böttcher (5)	" 2,01	" 2,07

Dipoolmoment in benzol bij 20° C.:

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\frac{dd}{dx}$
0,00872	0,0475	5,46			
0,01727	0,0940	5,45			
0,03043	0,1653	5,43	$6 \cdot 10^{-4}$	0,06	
		lim. 5,48 $x=0$			0,55

$\frac{dd}{dx}$  is berekend uit de dichtheden der componenten.

$$\mu = 1,94,$$

Dipoolmoment in hexaan bij 20° C.

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\frac{dd}{dx}$
0,01192	0,0363	3,05			
0,01748	0,0536	3,07			
0,03075	0,0952	3,10	$55 \cdot 10^{-4}$	0,49	
		lim. 3,02 $x=0$			0,59

$\frac{dd}{dx}$  is berekend uit dichtheden der componenten.

$$\mu = 1,75.$$



Dipoolmoment in  $\text{CCl}_4$ , bij  $20^\circ \text{C}$ .

x	$\Delta\epsilon$	$\frac{\Delta\epsilon}{x}$	$\Delta n$	$\frac{\Delta n^2}{x}$	$\frac{dd}{dx}$
0,00962	0,0416	4,32			
0,01839	0,0806	4,38			
0,03126	0,1368	4,38	$34 \cdot 10^{-4}$	0,315	
		lim. 4,31 $x=0$			-0,416

$\frac{dd}{dx}$  uit zuivere componenten.

$$\mu = 1,78.$$

Van hetzelfde preparaat werd de moleculaire refractie voor eenige golflengten bepaald door meting van de brekingsindices in de Pulfrich-refractometer bij  $20^\circ \text{C}$ . en met gebruikmaking van de opgegeven dichtheid.

golflengte in $\text{\AA}$	lichtbron	$n^{20}$	R
4358 (blauw) . . . . .	kwiklamp	1,54265	39,37
5461 (groen) . . . . .	"	1,53006	38,61
5780 (gemiddeld) (geel) . . . . .	"	1,52798	38,48
5893 " . . . . .	Na-lamp	1,52730	38,44
6708 . . . . .	Li-vlam	1,52286	38,17

## HOOFDSTUK VI.

### BESPREKING VAN DE MEETRESULTATEN.

Het 2.5-dimethylpyrazine blijkt een klein moment 0,3 te hebben, hetgeen men van deze symmetrische verbinding niet zou verwachten. Daar het p-xylool volgens de metingen van o.a. Böttcher<sup>56</sup> een moment nul heeft, ligt de oorzaak niet in de asymmetrische trilling der methylgroepen. De verklaring van Fuchs en Wolf<sup>88</sup>, dat asymmetrie van de dubbele band de oorzaak zou zijn, wordt weerlegd door Pauling en Schomaker<sup>89</sup>, die uit de electronendiffractiediagrammen van benzol, pyridine en pyrazine een vérgaande gelijkheid in structuur aantoonde (zeszijdige symmetrie).

Het mengsel van 2.5- en 2.6-dimethylpyrazine heeft een hooger moment 0,5 door de aanwezigheid van de niet-symmetrische isomeer, waarvan het moment volgens de metingen van Snoek<sup>90</sup> 0,53 bedraagt. Ook kan de aanwezigheid van een spoor picoline het moment nog wat vergrooten. Principiële bezwaren zijn aan te voeren tegen het gebruik van een mengsel van twee isomeren als oplosmiddel; de grootheden dichtheid en brekingsindex liggen echter zeer dicht bij die van het zuivere 2.5-dimethylpyrazine, terwijl de moleculairgewichten gelijk zijn, zoodat hieruit practisch geen bezwaren ontstaan.

In het 2.5-dimethylpyrazine kunnen wij een oplosmiddel met groot dissociërend vermogen verwachten, daar in het molecuul twee sterke, elkaar compenseerende, momenten aanwezig zijn. (Het moment van pyridine is 2,2). Het dimethylpyrazine is bijvoorbeeld in staat de associatie van aethylalcohol tegen te gaan, zooals uit de metingen van van Arkel en Snoek<sup>91</sup> is gebleken.

Het is dus nu de moeite waard eens na te gaan of het dime-

thylpyrazine niet ook in staat is het energiever- schil van cis- en transdichlooraethaan te verminderen. Daar nu echter het moment van het dichlooraethaan in zuivere vloeistofoestand reeds onafhankelijk van de temperatuur is, is in dimethylpyrazine een moment te verwachten, dat van het moment in zuivere vloeistofoestand niet veel afwijkt. Inderdaad is het gevonden moment hieraan nagenoeg gelijk. Het energiever- schil van cis- en transdibroomaethaan in zuivere vloeistofoestand is echter groo- ter dan dat van cis- en transdichlooraethaan, zoodat het inte- ressant is na te gaan of bij oplossen van dibroomaethaan in dimethylpyrazine het moment wel verhoogd wordt.

Het blijkt nu, dat in de 3 tot 5 percentige oplossing een sterk verhoogd moment aanwezig is (1,6—1,8), in de lagere concen- traties is het moment echter lager. Een zeker gemis aan chemi- sche stabiliteit komt de geschiktheid van het dimethylpyrazine als oplosmiddel echter niet ten goede.

Terwijl dibroomaethaan in benzol in oneindige verdunning een moment 1,4 en in zuivere toestand 1,1<sup>5</sup> tot 1,3 heeft, wordt bij concentraties van 25 en 50 % een waarde van 1,2 bereikt, die zich aansluit bij de waarde van de zuivere vloeistof. Eerst bij kleinere concentratie dan 25 % dibroomaethaan begint het mo- ment dus tot de waarde in oneindige verdunning te stijgen.

In het zuivere dibroomaethaan hebben wij een verbinding, waarvan het moment in de vloeistofoestand als gevolg van de toenemende inwendige draaiing stijgt van 1,15 bij 20° C. tot 1,33 bij 120° C.

Het is dus mogelijk, het moment van een verbinding te meten in de gastoestand, in verschillende oplosmiddelen en in zuivere vloeistofoestand. Wij laten hier tabel XVIII volgen van de momenten van de verschillende symmetrische dihalogeenaethanen.

TABEL XVIII.

	gastoestand	in hexaan	in benzol	vloeistof
dichlooraethaan	1,1—1,5 <sup>61a</sup>	1,4 <sup>64</sup>	1,8 <sup>64</sup>	2,0 <sup>71</sup>
dibroomaethaan	0,9—1,1 <sup>61b</sup>	0,9 <sup>52</sup>	1,4 <sup>68</sup>	1,15—1,3 <sup>92</sup>
dijoodaethaan	—	0,5 <sup>52</sup>	1,3 <sup>68</sup>	0,75 <sup>92</sup>



In de gegeven volgorde neemt het moment van dichlooraethaan steeds toe, dat van dibroomaethaan bereikt een maximum in benzol. Dit wordt in hoofdstuk VII, § 1 nog nader besproken.

Het lijkt dus, of in het onverdunde dichlooraethaan de cisvorm waarschijnlijker is dan in het onverdunde dibroomaethaan. Men kan zich afvragen, waarvan dit het gevolg is, en in hoofdstuk VII is getracht daarop een antwoord te geven, nadat een berekening van het dipoolmoment van de cisvorm der beide verbindingen is uitgevoerd. Maar wanneer in dichlooraethaan de cisvorm relatief meer voorkomt dan in dibroomaethaan, dan zou men kunnen onderzoeken, of bij een kleine hoeveelheid dibroomaethaan, die in dichlooraethaan wordt gebracht, niet eveneens de cisvorm zou gaan overwegen. Dit zou in ieder geval leiden tot een verhooging van het dipoolmoment van dibroomaethaan in dat mengsel, die aanleiding zou zijn tot een verhooging van de  $\epsilon$  van hetzelfde mengsel, aangenomen dat het dipoolmoment van dichlooraethaan niet zou dalen. Omgekeerd zou het dipoolmoment van dichlooraethaan in een overmaat dibroomaethaan moeten verminderen, waardoor de  $\epsilon$  van dat mengsel kleiner zou moeten worden.

Men zou dus een verloop van  $\epsilon$  met de concentratie verwachten op de wijze, zooals in figuur 8 is aangegeven. Het is evenwel niet mogelijk, om uit één grootheid, de diëlectriciteitsconstante, twee onbekende grootheden, de dipoolmomenten, te bepalen, maar wanneer verondersteld wordt, dat bij groote overmaat van één component het moment van die component ongewijzigd blijft, kan het moment van de andere berekend worden. Het berekende moment van dichlooraethaan is dan bij 20° 1.93, van dibroomaethaan 0.97. Het blijkt, dat beide momenten kleiner zijn geworden dan in de zuivere vloeistof. Dat dit bij alle concentraties het geval is, blijkt ook al dadelijk uit het verloop van de gemeten  $\epsilon$ - $x$ -curve, die geheel onder de berekende curve ligt (figuren 5 en 6, p. 73).

Nog sterker komt dit tot uiting in het systeem dijoodaethaan-dichlooraethaan. Weliswaar ontbreekt een gemeten waarde voor het moment van dijoodaethaan bij 20° in de vloeistofoestand, maar men vindt, met een moment 2,0 voor dichlooraethaan een imaginair moment voor dijoodaethaan. Het kan dus niet

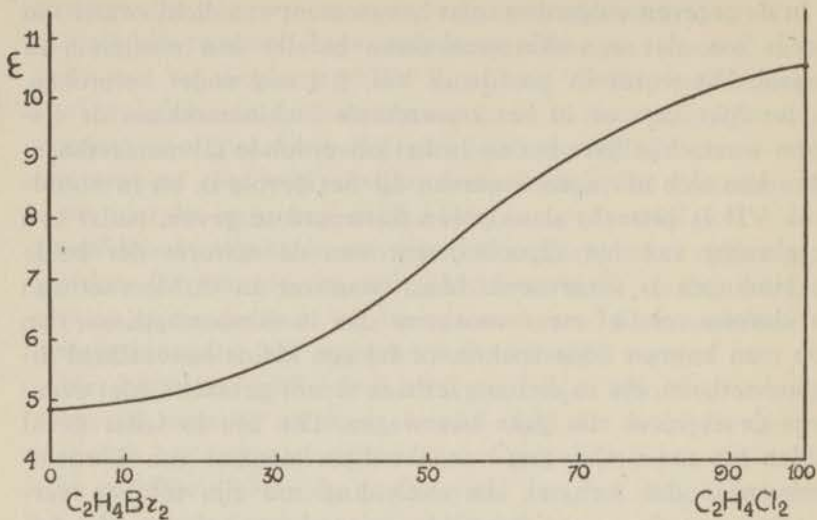


Fig. 8.

anders, of dat van dichlooraethaan moet in deze mengsels gedaald zijn.

In dit verband kunnen twee reeksen van metingen aangehaald worden. De eerste reeks is die van dibroomaethaan in benzol van verschillende concentraties, die in het vorige hoofdstuk vermeld en besproken is. Het moment van dibroomaethaan in zuivere toestand en in 50 % en 25 % benzol is (bij 30°) 1,2; in oneindige verdunning (vgl. De bije) 1,4. Eerst bij aanwezigheid van een groote overmaat benzol stijgt dus het moment van dibroomaethaan. Daarentegen publiceert Smyth<sup>66</sup> een reeks metingen van dichlooraethaan in heptaan, waaruit ik de momenten heb berekend; daarin is bij temperaturen van -10° tot +70° C. het moment van dichlooraethaan 1,6 in 50 %-heptaan-oplossing (tegen 2,0 in onverdunde, en 1,4 in oneindig verdunde toestand) (Hoofdstuk VII, § 2).

Hieruit blijkt dus, dat dichlooraethaan in heptaan een lager moment heeft dan in zuivere vloeistof toestand, maar dat deze daling geleidelijk plaats heeft, terwijl de stijging bij dibroomaethaan in benzol eerst bij groote overmaat benzol optreedt. Dat het moment van dichlooraethaan in overmaat dibroom-

aethaan daalt, is in analogie hiermee duidelijk; aan dibroomaethaan moet echter een groote overmaat dichlooraethaan worden toegevoegd om het moment te doen stijgen. Dat het berekende moment van dibroomaethaan (in 90 % dichlooraethaan) zooveel lager is dan in de zuivere toestand (0,97 en 1,2), behoeft ons niet te verontrusten; de veronderstelling, dat in dat geval het moment van dichlooraethaan onveranderd is gebleven, was geheel willekeurig; de daarbij gemaakte fout kan in de verbinding met het kleinste moment juist wel dubbel zoo groot voor den dag komen.

De daling van  $\epsilon$  (en van  $\mu$ ) bij alle concentraties is dus het gevolg van het feit, dat het moment van dibroomaethaan bij toevoeging van dichlooraethaan niet of langzaam stijgt, terwijl dat van dichlooraethaan in het overeenkomstige geval wél daalt.

Het moment van zuiver diijoodaethaan (0.75), gemeten in het kleine vloeistoftraject van  $\pm 4^\circ$ , waarin de stof niet snel ontleedt, werd reeds in de bovenstaande tabel vermeld. Het was niet mogelijk, het dipoolmoment bij andere temperaturen te meten, zoodat een beoordeeling van het energieverkil van cis- en transvorm op de wijze, beschreven in hoofdstuk VII, hier onmogelijk is.

Worden in de aethaanderivaten één of meer methylgroepen ingevoerd, dan wordt het moment een weinig hooger, doch de verhoudingen blijven dezelfde. Dit blijkt duidelijk uit een vergelijking tusschen dibroomaethaan en dibroompropan (Tabel XIX).

TABEL XIX.

Dipoolmoment dibroomaethaan en -propan.

	dibroomaethaan	dibroompropan
ongemengd . . .	1,15	1,3
in 50 % benzol .	1,2	1,3
in benzol vlg. Debije	1,4	1,5
in hexaan „ „	0,9	1,0



Daar de substitutie van de methylgroep hier plaats vindt aan een koolstofatoom, dat het groepmoment koolstof-halogen draagt, is deze verhooging van dezelfde aard als bij de overgang van een methaan naar een aethaanderivaat, waar deze verhooging steeds optreedt. Overgang naar een propaanderivaat levert in het algemeen geen verdere verhooging van het moment op, daar een ingevoerde methylgroep dan verder van het groepmoment verwijderd blijft. Hiertegenover staat, dat de ingevoerde methylgroep het symmetriecentrum van dibroomaethaan vernietigt, zoodat thans een andere dan de transstand de laagste energie kan hebben. Welke deze stand is, kan op het oogenblik nog niet gezegd worden.

Bij verbindingen zooals dibroom-tetramethyl-aethaan (= dibroom-dimethyl-butaan) blijkt de invloed van de vier methylgroepen niet zoo groot te zijn als men misschien zou verwachten<sup>67</sup>. Kohlrausch<sup>55</sup> heeft het Ramanspectrum van deze verbinding in vaste toestand onderzocht, maar door de onvolledigheid van het spectrum kon hij niet zeggen of ook hier een cis- en een transvorm naast elkaar bestaan. De overeenkomst van de dipoolmomenten, zoowel van de dichloor- als van de dibroom-verbinding, beide in benzol en in  $\text{CCl}_4$  gemeten, met die van de aethaanderivaten, maakt dit naast elkaar voorkomen van cis- en transvorm wel waarschijnlijk.

## HOOFDSTUK VII.

### § 1. Berekening van het dipoolmoment der cis-dihalogeenaethanen en het energieverval van de cis- en transvormen.

Het resultaat van het onderzoek van Raman- en infraroodspectra van de dihalogeenaethanen was (hoofdstuk II, § 2), dat wij het bestaan van een cis- en een transvorm naast elkaar moeten aannemen. Hoe groot zal nu de oriënteringspolarisatie van een mol. dihalogeenaethaan zijn, wanneer gegeven zijn de dipoolmomenten en het energieverval der beide vormen? Wij hebben steeds aangenomen, dat de moleculen in de gastoestand geen invloed op elkaar uitoefenen, en berekenen dus de totale (oriënterings-)polarisatie als de som van de polarisaties der beide vormen. Deze is voor de cis-vorm, als  $\alpha$  mol. van de cis-vorm op één mol. aanwezig is:

$${}_0P = \alpha \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2,$$

en voor de transvorm, die geen dipool heeft, nul.

Is het energieverval  $E$ , dan bedraagt  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{B \cdot e^{-E/kT}}{1 + B e^{-E/kT}},$$

waarin  $B$ , de verhouding van de statistische gewichten der twee vormen, gelijk aan 1 gesteld kan worden, daar beide vormen een symmetrievlak bezitten en dus op een even groot aantal manieren kunnen worden gerealiseerd. Linke<sup>62</sup> voegt deze constante  $B$  eveneens in, en laat dit punt zonder eenige discussie. Afgezien van het feit, dat zijn berekeningen hierdoor noodeloos gecompliceerd worden, wordt een nauwkeurige be-

rekening van de drie onbekende grootheden  $E$ ,  $B$  en  $\mu$  uit de acht waarnemingen, die door Zahn<sup>61</sup> en hemzelf<sup>62</sup> worden gegeven, haast onmogelijk, te meer, daar ook de atoompolarisatie niet nauwkeurig bekend is.

Van de twee overblijvende onbekende grootheden  $E$  en  $\mu$  is er nu één onafhankelijk van de andere op een eenvoudige wijze aan te geven, en wel als volgt.

Bij een bepaalde temperatuur vertoont  $P$  een maximum en men kan berekenen bij welke temperatuur dit maximum ligt. Daarvoor kan men van de totale polarisatie uitgaan, omdat atoom- en electronenpolarisatie slechts weinig met de temperatuur veranderen. Dit maakt de berekening onafhankelijk van de steeds willekeurig gekozen waarde van de atoompolarisatie.

Schrijven wij dus  $\alpha$  thans:

$$\alpha = \frac{e^{-E/kT}}{1 + e^{-E/kT}}$$

dan is weer:

$$P = c + \alpha \frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 = c + \frac{\alpha}{T} m,$$

waarin  $\mu$  het dipoolmoment van de cisvorm voorstelt en  $m$  in de plaats komt voor  $\frac{4\pi N}{9k} \mu^2$ . Differentiëren wij naar  $T$  en

noemen wij  $\frac{E}{kT} = x$ , dan is:

$$\frac{1}{m} \frac{dP}{dT} = - \frac{1 - x + e^{-x}}{T^2 (1 + e^{-x})^2} \cdot e^{-x}$$

en wij kunnen onderzoeken, wanneer deze afgeleide nul zal worden. Dit is het geval, als  $T$  nadert tot  $\infty$  en bovendien, wanneer:

$$1 - x + e^{-x} = 0 \quad x > 0.$$

Nu neemt de kromme  $F \equiv 1 - x + e^{-x}$  monotoon af van de waarde 2 voor  $x=0$  tot  $-\infty$  voor  $x \rightarrow \infty$  en heeft dus één wortel, die wij gemakkelijk kunnen berekenen door opeenvolgende benaderingen. Deze wortel is circa 1,28 (nauwkeuriger



1,278<sup>5</sup>), zoodat  $\frac{E}{kT_{\max.}} = 1,28$ . Het energiever- schil van cis- en transvorm wordt dus eenvoudig in eerste benadering gevonden door de temperatuur, waarbij de maximale totale polarisatie optreedt, te vermenigvuldigen met 1,28 k en wel, zooals reeds werd opgemerkt, onafhankelijk van de waarde van de atoompolarisatie en van het moment van de cisvorm. Men vindt dan de waarde voor  $\mu$  in eerste benadering, door deze met de gevonden waarde van E uit de oriënteringspolarisatie te berekenen en hiervan het gemiddelde te nemen. Een tweede benadering wordt na de uitvoering van deze berekening gegeven.

Wij hebben de berekening voor dichlooraethaan gegrond op de waarden van Zahn<sup>61a</sup> en voor dibroomaethaan op die van Linke<sup>62</sup>, die voor de laatste verbinding meer punten gemeten heeft dan Zahn, en een schatting gemaakt voor het geval van chloorbroomaethaan uit Zahn's metingen: deze waarden volgen in Tabel XX.

TABEL XX.

Totale polarisatie van dichlooraethaan en chloorbroomaethaan volgens Zahn<sup>61</sup> en van dibroomaethaan volgens Linke<sup>62</sup>.

Dichlooraethaan			Dibroomaethaan			Chloorbroom- aethaan	
T	P	$\Delta P$	T	P	$\Delta P$	T	P
°K	cm <sup>3</sup>		°K	cm <sup>3</sup>		°K	cm <sup>3</sup>
305,0	49,74	- 1,03	357,4	43,21	—	338,9	48,12
341,0	51,92	+ 0,27	373,7	45,21	- 0,10	368,2	48,11
376,3	52,54	+ 0,39	384,7	45,36	- 0,03	405,3	50,87
419,0	52,74	+ 0,44	418,9	45,81	+ 0,32	435,6	49,66
457,0	52,48	+ 0,37	457,8	45,29	- 0,21		
479,8	51,87	- 0,03	508,5	45,08	- 0,12		
484,8	51,74	- 0,10	531,1	45,13	+ 0,07		
543,6	50,74	- 0,31					

De beteekenis van  $\Delta P$  in de Tabel wordt later uiteengezet.

Deze waarden zijn voor de eerste twee verbindingen grafisch uitgezet in figuur 9 en de maximale polarisatie werd bij dichlooraethaan gevonden bij ca 412°, bij dibroomaethaan bij ca 425° K., zoodat hieruit voor het energieverschil volgt: 7,21 resp. 7,46.10<sup>-14</sup> erg per molecuul. Hiermee berekent men met de waarden voor de atoompolarisatie van Zahn<sup>61</sup> van 23,9 resp. 29,7 cm<sup>3</sup> voor het dipoolmoment van de cisvorm 2,95 resp. 2,24.

De polarisatie van chloorbroomaethaan is bij slechts vier temperaturen gemeten, bovendien zijn deze waarden onregelmatig. Het is dan ook niet mogelijk, de temperatuur van grootste polarisatie nauwkeurig aan te geven, zoodat ik ermee volsta het energieverschil te berekenen met de temperatuur van die meting, waarbij de grootste polarisatie werd gevonden, nl. 405° K., waaruit volgt  $E = 7,12 \cdot 10^{-14}$  erg per molecuul en het dipoolmoment 2,64.

Inmiddels kan de hier gegeven berekening voorloopig slechts als een benadering worden beschouwd. Het geringe aantal metingen en vooral ook de te verwachten fouten in de metingen van de polarisatie vormen daarbij met de onzekerheid over de waarde van de atoompolarisatie een beletsel om de berekeningen veel verder door te zetten. Om echter eenigszins een indruk te krijgen van de nauwkeurigheid van de resultaten, heb ik voor het geval van dichlooraethaan een tweede benadering uitgevoerd.

Met behulp van de aangegeven waarden van  $E$  en  $\mu$  worden waarden voor de (oriënterings-)polarisatie berekend, en het verschil met de waargenomen waarden  $\Delta P$  genoemd. Deze laatste kunnen worden beschouwd als het gevolg van onjuiste waarden van  $E$  en  $\mu^2$  tot bedragen  $\Delta E$  en  $\Delta \mu^2$ , zoodat:

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial P}{\partial \mu^2} \Delta \mu^2,$$

waarin:

$$\frac{\partial P}{\partial E} = - \frac{4\pi N \mu^2}{9k^2} \cdot \frac{e^{-E/kT}}{T^2 (1 + e^{-E/kT})^2},$$

en:

$$\frac{\partial P}{\partial \mu^2} = \alpha \frac{4\pi N}{9kT}$$

Deze kunnen met de reeds gevonden waarden voor E en  $\mu^2$  worden berekend. Door alle termen te delen door  $\frac{\partial P}{\partial E}$  krijgt dit stel vergelijkingen een vorm, analoog aan die van de rechte lijn:  $q = x + yt$ .

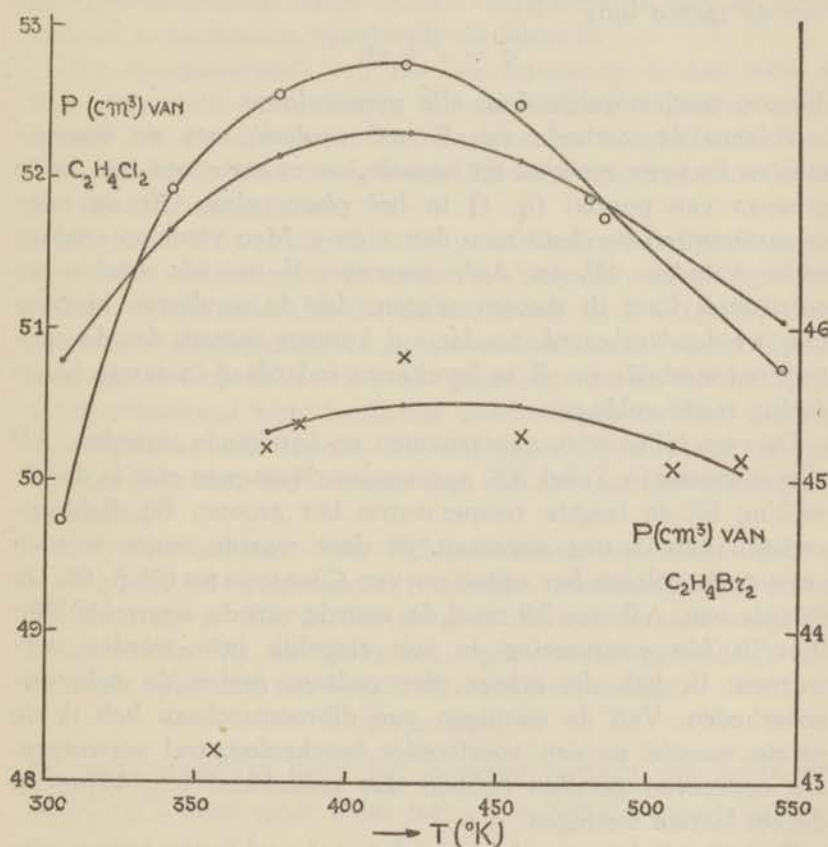


Fig. 9. Totale polarisatie van  $C_2H_4Cl_2$  en  $C_2H_4Br_2$ ;  
o metingen van Zahn<sup>61a</sup>, x metingen van Linke<sup>62</sup>, · berekend.

Hiermee is het vraagstuk teruggebracht tot het oplossen van de meest waarschijnlijke waarden van x en y uit de vergelijking:



$$q = x + yt,$$

waarvan een aantal waarden  $q$  en  $t$  gegeven is.

Dit werd uitgevoerd volgens een benaderingsmethode, die voorkomt in: Bond: Probability and Random Errors<sup>93</sup>, p. 89 e.v., n.l. de zg. zwaartepuntsmethode.

Ieder stel waarden van  $q$  en  $t$  wordt daartoe voorgesteld door een punt in het platte vlak, en men vraagt naar de ligging van de rechte lijn:

$$q = x + yt,$$

die zoo goed mogelijk door alle punten loopt.

Volgens de methode van Bond verdeelt men de waarnemingen in twee groepen en bepaalt het zwaartepunt van beide groepen van punten ( $q$ ,  $t$ ) in het platte vlak. Uit de twee zwaartepunten berekent men dan  $x$  en  $y$ . Men vindt op analoge wijze waarden  $\Delta E$  en  $\Delta \mu^2$ , waarmee  $E$  en  $\mu^2$  worden gecorrigeerd. Laat ik meteen zeggen, dat de resultaten hiermee niet werden verbeterd, zoodat wij kunnen zeggen, dat de aangegeven methode om  $E$  te berekenen inderdaad in eerste benadering reeds voldoet.

De verschillen van waargenomen en berekende waarden  $\Delta P$  zijn eveneens in Tabel XX opgenomen. Naar men ziet is de afwijking bij de laagste temperaturen het grootst. Bij dichlooraethaan heb ik nog nagegaan, of deze waarde moest worden verworpen volgens het criterium van Chauvenet<sup>93</sup> p. 65. De waarde van  $\Delta P$  was 2,9 maal de waarde van de waarschijnlijke fout in één waarneming en kon eigenlijk juist worden verworpen; ik heb dit echter niet gedaan, gezien de vele onzekerheden. Van de metingen van dibroomaethaan heb ik de eerste waarde, na een voorloopige berekening, wel verworpen. De opgegeven getallen hebben dus uitsluitend betrekking op de zes laatste metingen.

Ik ben mij bewust, dat vooral het aantal waarnemingen te klein is om hier verder op in te gaan, maar wilde slechts weten, of de gevolgde berekening in opzet juist is. Dit lijkt mij wel het geval te zijn.

Een tweede criterium is het aantal „doorgangspunten”, dit is het aantal malen, dat  $\Delta P$  van teeken wisselt. Dit is bij dichloor-

aethaan aan de lage kant, nl. twee, terwijl men volgens de methode van Bond  $4,5 \pm 0,7$  berekent (<sup>93</sup> pag. 117); bij dibroomaethaan is dit beter, namelijk drie gevonden tegen  $3,5 \pm 0,6$  berekend.

Alles bij elkaar is het experimenteele materiaal nog onvoldoende om vèrgaande conclusies te trekken; het schijnt mij echter toe, dat de hier gevolgde weg om het dipoolmoment van de cis-dihalogeenaethanen en het energieverdchil met de transvormen te berekenen, voorloopig de juiste is.

Het energieverdchil van cis- en transvorm is dus voor de drie genoemde verbindingen in gастоestand nagenoeg gelijk, terwijl het dipoolmoment van de cisvorm verschillende waarden aanneemt; het is het grootste bij dichlooraethaan, het kleinste bij dibroomaethaan.

Nu heeft Böttcher in zijn proefschrift het dipoolmoment van vele verbindingen in zuivere vloeistofтоestand berekend volgens de formule (5), die in hoofdstuk II, § 3 (p. 35) aangehaald is. Hij vond bij de meeste verbindingen, dat het dipoolmoment, dat op deze wijze uit gegevens van de verbinding in vloeistofтоestand werd berekend, overeenkomt met het moment in de gастоestand. Nemen wij een oogenblik aan, dat dit ook het geval is met het moment van de cisvorm der dihalogeenaethanen.

Het dipoolmoment van dichlooraethaan verandert niet of weinig met de temperatuur (metingen, hoofdstuk II, § 3d, p. 37, discussie p. 40); in dat geval is de waarde van  $\alpha$  bij alle temperaturen  $1/2$ , terwijl in het algemeen het gemiddelde moment als volgt met dat van de cisvorm samenhangt:

$$\overline{\mu^2} = \alpha \mu_{cis}^2.$$

Bij dichlooraethaan moet het gemeten moment dus gelijk zijn aan  $\frac{1}{2} \mu \sqrt{2}$ . Men vindt aldus met  $\mu_{cis} = 2,95$  de waarde 2,08, en dit is inderdaad het moment in de vloeistofтоestand.

Wij kunnen hetzelfde op dibroomaethaan toepassen, maar berekenen dan eerst  $\alpha$  bij elke temperatuur en hieruit E. Uit de metingen, die in het experimenteele gedeelte van dit proefschrift zijn beschreven (hoofdstuk V, p. 71), berekent men voor E de waarden 4,1, 3,8 en  $3,3 \times 10^{-14}$ , gemiddeld dus  $3,7 \times 10^{-14}$  erg per molecuul.

Voor chloorbroomaethaan, waarvan de momenten in de volgende paragraaf uit literatuurgegevens zijn berekend, liggen de verschillende waarden voor E wat beter bijeen; het gemiddelde is  $(2,36 \pm 0,02) \times 10^{-14}$  erg per molecuul.

Naar wij zagen, is in de vloeistofoestand het dipoolmoment van cis-dichlooraethaan het grootst en het energieverschil cis-trans het kleinst. Is een paar moleculen dichlooraethaan eenmaal in de cisstand, dan komt er cohaesieënergie vrij. Wordt aan zuiver dichlooraethaan een verbinding zooals heptaan toegevoegd, dan zal het gemiddelde dipoolmoment ook daardoor dalen, omdat heptaanmoleculen zich tusschen de moleculen van het dichlooraethaan in zullen schuiven, waardoor de attractie der dipolen onderling zal verminderen. Hiervoor behoeven wij dus nog geen bijzondere invloed van het oplosmiddel heptaan op het energieverschil cis-trans aan te nemen. Bij dibroomaethaan daarentegen is het dipoolmoment van de cisvorm kleiner, het energieverschil met de transstand grooter, en ligt de dipool door de grootere afmeting van het broomatoom dieper in het molecuul, zoodat de genoemde wisselwerking hier in mindere mate bestaat.

Lossen wij dichlooraethaan op in benzol, dan zal dat gedeeltelijk dezelfde invloed uitoefenen als heptaan, maar tegelijkertijd kunnen de velden, die om het molecuul benzol bestaan, eenigszins de dipolen van het dichlooraethaan zelf vervangen, zoodat het gemiddelde dipoolmoment ook in benzol nog hoog kan zijn. Het schijnt zelfs, dat deze invloed van benzol de wisselwerking van twee dibroomaethaan-moleculen nog overtreft, zoodat het dipoolmoment van dibroomaethaan grooter is in benzol dan in de zuivere vloeistofoestand. Qualitatief kan men misschien hiermee het feit verklaren, dat het moment van dichlooraethaan toeneemt in de reeks: gastoestand, hexaan, benzol, zuivere vloeistofoestand, terwijl het moment van dibroomaethaan in benzol een maximum bereikt. (vgl. hoofdstuk VI, tabel XVIII, p. 84).

Het is merkwaardig tot welke tegenstrijdige resultaten verschillende onderzoekers voor het energieverschil cis-trans komen. Deze tegenstrijdigheid is te begrijpen, als men er op let, dat die



resultaten met de verbindingen in zeer verschillende toestand werden verkregen, en dat men zich ook verschillende voorstellingen over het voorkomen van de cis- en transstand maakte (men denke aan de tegenstelling in de opvatting Kohlrausch—Mizushima in hoofdstuk II, § 2).

In hoofdstuk II, § 1 geven Beach, Palmer en Turkevich<sup>35, 36</sup>) een minimum van 6 kcal. per mol. ( $40 \cdot 10^{-14}$  erg per molecuul) op in de door hen onderzochte gevallen: dichloor-, dibroom- en chloorbroomaethaan. Dit resultaat werd berekend uit de afbuiging van electronenstralen door de verbindingen in zeer verdunde gastoestand, en met de veronderstelling, dat de potentiaalcurve bij draaiing van de groepen om de C-C-as voldeed aan de vergelijking:  $E = E_0 (1 + \cos \varphi)$ .

Mizushima, Morino en Higasi<sup>52</sup>) berekenen met dezelfde potentiaalcurve als Beach c.s. een energieverval van 3400 cal. per mol. of  $22 \cdot 10^{-14}$  erg per molecuul (hoofdstuk II, § 3) voor dichlooraethaan uit Zahn's metingen van het dipoolmoment in de gastoestand.

Uit de Raman- en infraroodspectra (hoofdstuk II, § 2) is het energieverval niet te berekenen, maar men zou uit de intensiteitsverhouding van de Ramanlijnen, afkomstig van cis- en transvorm, toch niet concludeeren, dat het energieverval zoo groot is als Beach c.s. opgeven. De Ramanspectra zijn echter in de vloeibare toestand gemeten, en uit de hoogte en het minder afhankelijk van de temperatuur zijn van het dipoolmoment moet reeds volgen (hoofdstuk II, § 3, p. 40), dat het energieverval daar kleiner is dan in de gastoestand.

Uit de gegevens van Zahn en Linke vond ik nu voor het energieverval ca. 1000 cal. per mol. ( $7,2 \cdot 10^{-14}$  erg per molecuul). Daar ik van een geheel ander model ben uitgegaan dan Beach c.s. en Mizushima c.s., spreekt het vanzelf, dat deze waarde een geheel andere is dan die van genoemde auteurs.

Over het verloop van de potentiaalcurve als functie van de draaiingshoek  $\varphi$  is op het oogenblik nog weinig meer te zeggen, dan dat deze curve voor de trans- en de cisstand tamelijk scherpe minima moet hebben. Altar<sup>95</sup>) heeft de potentiaalcurve eens gelijk gesteld aan:

$$E = E_1 \cos \varphi + E_2 \cos 2\varphi.$$

Deze curve heeft twee minima, nl. één bij  $\varphi = 0$  en één bij  $\varphi = \pi$ . Wanneer de curve van deze minima steil omhoog loopt, zou zij een goede voorstelling van de potentiaalcurve van de dihalogeenaethanen kunnen geven.

## § 2. Berekening van eenige dipoolmomenten uit literatuurgegevens.

Na de uitwerking van gegevens uit eigen metingen in hoofdstuk V zijn hier eenige dipoolmomenten berekend uit literatuurgegevens over geconcentreerde oplossingen. Smyth, Dornste en Wilson<sup>66</sup> hebben metingen verricht met zuiver dichlooraethaan en met mengsels van heptaan en dichlooraethaan over een temperatuurtraject van ca. 100°. Uit de eerste heeft Böttcher<sup>71</sup> de dipoolmomenten van zuiver dichlooraethaan berekend; hier volgen de momenten van dichlooraethaan in heptaan opgelost. In Tabel XXI zijn de gemeten dichtheden van beide verbindingen, opgegeven door Smyth e.m.<sup>66</sup>, opgenomen; in Tabel XXII vindt men de berekende momenten van dichlooraethaan bij één temperatuur (10° C.) voor verschillende concentraties en tevens van dichlooraethaan in onverdunde toestand en in oneindige verdunning (berekend volgens Debije); Tabel XXIII bevat de momenten van dichlooraethaan in een 50,24 % heptaan-oplossing bij verschillende temperaturen (kolom 5) en daarnaast de momenten uit oneindig verdunde oplossing berekend volgens Debije (ontleend aan<sup>66</sup>) (kolom 6). Kolommen 3 en 4 bevatten de  $n^2$  van heptaan en dichlooraethaan, waarmee de momenten zijn berekend, en waarvan ook bij de berekening van de momenten van Tabel XXII gebruik is gemaakt.

TABEL XXI.

Dichtheden van dichlooraethaan en heptaan volgens<sup>66</sup>.

temp. °C	$d_{\text{heptaan}}$	$d_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}$
— 10	0,7095	1,297
10	0,6926	1,268
30	0,6756	1,239
50	0,6581	1,209
70	0,6398	1,181

TABEL XXII.

concentratie $C_2H_4Cl_2$	$\epsilon$	$\mu$
1,0	11,03	2,08
0,5024	3,613	1,60
0,0878	2,084	1,35
0,0698	2,054	1,34
0,0508	2,018	1,30
0,0322	1,991	1,33
0,0 (vlg. Debije)	—	1,36

TABEL XXIII.

T °C	$\epsilon$	$n^2$ heptaan	$n^2$ $C_2H_4Cl_2$	$\mu$ (7)	$\mu$ (3)
- 10	3,824	1,971	2,140	1,58	1,31
10	3,613	1,940	2,104	1,60	1,36
30	3,415	1,911	2,071	1,60	1,41
50	3,241	1,880	2,036	1,61	1,42
70	3,092	1,854	2,014	1,62	(1,36)

Ook van chloorbroomaethaan geeft Smyth<sup>66</sup> eenige gegevens, waarmee het moment in zuivere toestand en in 10 % heptaanoplossing berekend kan worden.

TABEL XXIV.

Dipoolmoment van chloorbroomaethaan.

Onverdund					in heptaan, mol. concentratie 0,1095		
T	$\epsilon$	$n^2$	d	$\mu$ (5)	$\epsilon$	$\mu$ (7)	$\mu$ (3)
- 10 °C	7,98	2,29	1,7939	1,55	2,098	1,00	1,05
+ 10	7,41	2,25	1,7579	1,57	2,069	1,07	1,11
30	6,92	2,21	1,7211	1,59	2,042	1,14	1,19
50	6,47	2,18	1,6837	1,60	2,008	1,19	1,18
70	6,08	2,14	1,6463	1,62	1,974	1,24	1,19
90	5,69	2,10	1,6080	1,63			



Bij  $90^\circ$  is  $n^2$  van zuiver heptaan niet berekend, omdat geen dichtheid is opgegeven; de berekening van het dipoolmoment bij deze temperatuur moest dus vervallen. Tusschen 100 % en 10 % chloorbroomaethaan was geen mengsel gemeten. Uit de resultaten is af te leiden, dat chloorbroomaethaan geheel tusschen dibroomaethaan en dichlooraethaan in staat; opvallend is, dat  $\mu$  (7) in 10 % oplossing lager is dan  $\mu$  volgens Debye, behalve bij hooge temperatuur; dit is ongetwijfeld het gevolg van de geheel verschillende wijze van berekenen.

## SAMENVATTING.

---

Over de Raman- en infraroodspectra en de metingen van de soortelijke warmte van aethaan wordt een literatuuroverzicht gegeven. De meeste grondtrillingen werden direct uit de spectra bepaald, behalve twee, welke eerst na berekeningen over de orde van grootte, afgeleid uit metingen van de soortelijke warmte, uit de spectra konden worden afgeleid. De symmetrie van het molecuul in de evenwichtsstand is evenwel niet vastgesteld; zoowel voor de groep  $D_{3d}$  als  $D_{3h}$  zijn argumenten te noemen. De potentiaalberg, die bij draaiïng van de methylgroepen overwonnen moet worden, is ca 3000 cal. per mol. hoog en heeft een vorm, die van een cosinusfunctie niet sterk afwijkt. Berekeningen met de methoden der statistische mechanica met het model van een rotator leveren dezelfde waarden voor de entropie als de uit het experiment berekende.

Uit de electronen- en Röntgendiagrammen van de dihalogeen-aethanen is de structuur niet met zekerheid komen vast te staan. Uit de Raman- en infraroodspectra besluit Kohlrausch tot het bestaan van een z.g. cis- en een transvorm naast elkaar. Bij al die gesubstitueerde aethanen en propanen, die theoretisch een draaiïng om de koolstof-koolstof-as toelaten, zou, voor zoover zij onderzocht zijn, het voorkomen van minstens twee discrete vormen naast elkaar zeer algemeen zijn. Mizushima meent de Raman- en infraroodspectra te kunnen verklaren, wanneer hij alleen de transvorm aanneemt, waaromheen dan trillingen kunnen worden uitgevoerd. Hij kan het ongewoon groote aantal Ramanlijnen daarmee echter niet verklaren. De door hem geleverde bijdrage tot het experimenteele materiaal, vooral in de vaste toestand, is zeer aanzienlijk.

De veranderlijkheid van het dipoolmoment met de temperatuur en het oplosmiddel is besproken. Verschillende auteurs

hebben getracht het gemeten dipoolmoment met behulp van modellen te berekenen.

De invloed van 2,5-dimethylpyrazine op het dipoolmoment van de dihalogeenaethanen is deze, dat het moment van dichlooraethaan even groot is als in zuivere vloeistofoestand; dat van dibroomaethaan heeft een maximum bij een concentratie van ca 3 mol. procent. De chemische instabiliteit en sterk hygroskopische eigenschappen van dimethylpyrazine stellen hier aan de nauwkeurigheid een praktische grens.

De diëlectriciteitsconstante van dichloor- en dibroomaethaanmengsels is lager dan die, welke met constante dipoolmomenten berekend wordt. Terwijl men zou verwachten, dat toevoeging van dichlooraethaan aan dibroomaethaan het moment van het laatste sterk zou verhoogen, blijkt dit eerst bij zoo hooge concentratie van het eerste plaats te vinden, dat het moment van dichlooraethaan zelf inmiddels reeds nog sterker is gedaald.

Het dipoolmoment van dijoodaethaan in vloeibare toestand, en opgelost in dimethylpyrazine is gemeten, evenals de  $\epsilon$  van dijoodaethaan-dichlooraethaanmengsels. Van 1,2-dibroompropaan is het moment in benzol en hexaan bij verschillende concentraties onderzocht.

2,3-dichloor- en 2,3-dibroom-2,3-dimethylbutaan hebben in benzol en  $\text{CCl}_4$  momenten, die van de 1,2-dihalogeenaethanen slechts weinig afwijken. Ten slotte zijn de momenten gemeten van 1,1,2-tribroompropaan, van dichloordiaethylsulfide in verschillende oplosmiddelen en van een fosphaat van pinacol. Van het laatste werd de structuur onderzocht.

In het laatste hoofdstuk zijn de dipoolmomenten van de cisvorm van de dihalogeenaethanen en de grootte van het energieverschil van cis- en transvorm berekend uit metingen in de gastoestand van Zahn en Linke. Uitgaande van de veronderstelling, dat het moment van de cisvorm bij de overgang naar de vloeistofoestand onveranderd blijft, kan men ook het energieverschil van cis- en transvorm in de vloeistofoestand schatten. Dit is eveneens in het laatste hoofdstuk uitgevoerd.

Tenslotte zijn nog eenige dipoolmomenten uit literatuurgegevens berekend.



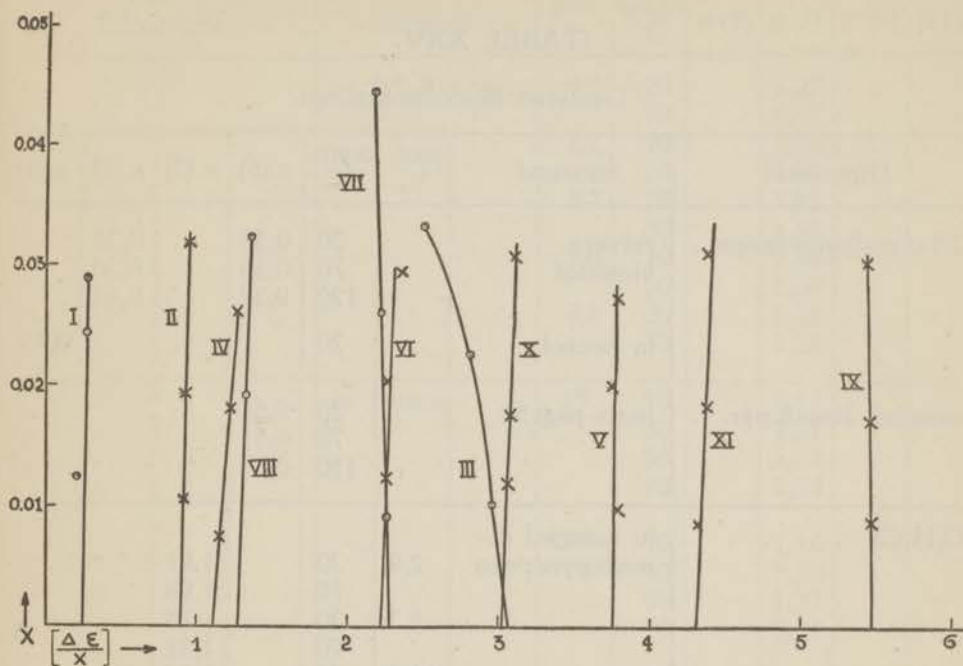


Fig. 10.

Extrapolatie van  $\frac{\Delta\epsilon}{x}$  naar  $x = 0$ .

- I. 2.5-dimethylpyrazine in benzol.
- II. 1.2-dijoodaethaan in  $\text{CCl}_4$ .
- III. 1.2-dibroompropan in benzol.
- IV. 1.2-dibroompropan in hexaan.
- V. 2.3-dichloor-2.3-dimethylbutaan in benzol.
- VI. 2.3-dichloor-2.3-dimethylbutaan in  $\text{CCl}_4$ .
- VII. 2.3-dibroom-2.3-dimethylbutaan in benzol.
- VIII. 2.3-dibroom-2.3-dimethylbutaan in  $\text{CCl}_4$ .
- IX. dichloordiaethylsulfide in benzol.
- X. dichloordiaethylsulfide in hexaan.
- XI. dichloordiaethylsulfide in  $\text{CCl}_4$ .

TABEL XXV.

Gemeten dipoolmomenten.

Dipoolstof	toestand	mol. %	temp. °C	$\mu$ (5)	$\mu$ (7)	$\mu$ (6)	$\mu$ (8)
2.5-dimethylpyrazine .	zuivere vloeistof		20	0,34		0,34	
			70	0,36		0,36	
			120	0,37		0,40	
	in benzol		20				0,45
mengsel dimeth.pyr. .	prep. pag. 59		20	0,51			
			70	0,53			
			120	0,58			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	in mengsel di- meth.pyrazinen	2,9	20		1,91		
			70		1,98		
		8,3	20		1,78		
			70		1,81		
		10,9	20		1,83		
			70		1,87		
		26,2	20		1,82		
			70		1,83		
	in 2,5-dimeth. pyrazine	1,6	20		1,83		
			70		1,70		
		4,7	20		1,92		
			70		1,94		
		5,8	20		1,90		
			70		1,91		
		10,2	20		1,94		
			70		1,86		
zuiver		20		2,04			
		70		2,01			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	in mengsel di- meth.pyrazinen	2,9	20		2,05		
			70		1,75		
		4,6	20		1,59		
			70		1,62		
		10,2	20		1,17		
			70		1,26		

Dipoolstof	toestand	mol. %	temp. °C	$\mu$ (5)	$\mu$ (7)	$\mu$ (6)	$\mu$ (8)
	in 2,5-dim.pyr.	0,9	20		1,27		
			70		1,17		
		1,1	20		1,18		
			70		1,03		
		3,2	20		1,83		
			70		1,87		
		5,0	20		1,56		
			70		1,69		
	9,8	20		1,28			
		70		1,36			
	in benzol	25	10		1,17		
			30		1,21		
			50		1,22		
			70		1,24		
		50	10		1,14		
			30		1,20		
			50		1,22		
			70		1,24		
	zuiver	10	1,13				
		30	1,21				
50		1,21					
70		1,25					
20		1,15					
70		1,24					
120		1,33					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . . (Mengsels C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	in C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	10	20		1,93		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> . . . . . (Mengsels C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	in C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	10	20		0,97		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> J <sub>2</sub> . . . . .	in CCl <sub>4</sub>		20				0,48
	in 2,5-dimeth. pyrazine	0,9	20		1,31		
		3,1			0,87		
		5,3			0,80		
		10,4			0,67		
	zuiver		84	0,75			



Dipoolstof	toestand	mol. %	temp. °C	$\mu$ (5)	$\mu$ (7)	$\mu$ (6)	$\mu$ (8)
$C_3H_6Br_2$ . . . . . (1.2-dibroompropan)	zuiver (prep. Mej. v. d. H. pag. 62)		20	1,28			
	zuiver (prep. Schuch. pag. 62)		20	1,29			
	in benzol						1,46
	in hexaan						1,02
	in 50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> benzol					1,30	
	in 50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> hexaan					1,14	
$C_3H_5Br_3$ . . . . . (1.1.2-tribroom- propan)	zuiver		20	1,63			
$C_6H_{12}Cl_2$ . . . . .	in benzol		20				1,68
	in $CCl_4$		20				1,35
$C_6H_{12}Br_2$ . . . . .	in benzol		20				1,26
	in $CCl_4$		20				0,94
$C_6H_{13}PO_4$ . . . . .	in benzol		20				1,7
$S(C_2H_4Cl)_2$ . . . . .	zuiver		20 40	2,01 2,07			
	in benzol		20				1,94
	in hexaan		20				1,75
	in $CCl_4$		20				1,78

## LITERATUUR.

---

### ALGEMEEN:

- H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. J. Springer, Berlin, 1936.
- K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. J. Springer, Berlin, 1931, 1937.
- G. Placzek, Handbuch der Radiologie, VI 2, 203 (1934).
- O. Fuchs, K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation, Akad. Verl. Ges. Leipzig (1935).
- 

1. R. Wierl, Ann. d. Physik (5) **13**, 453 (1932).
1. L. Pauling, L. O. Brockway, J. Am. chem. Soc. **59**, 1223 (1937).
3. R. Mecke, Leipz. Vorträge, p. 23 (1931); Z.f. Elektrochemie **36**, 589 (1930).
4. F. Stitt, J. chem. Physics **7**, 297 (1939).
5. E. Bartholomé, J. Karweil, Z. phys. Chem. B **39**, 1 (1938).
6. E. Fermi, Z. Physik **71**, 250 (1931).
7. S. Bhagavantam, Ind. J. Physics **6**, 595 (1932).
8. C. M. Lewis, W. Houston, Phys. Rev. (2) **44**, 903 (1933).
9. G. Daure, Ann. der Physik **12**, 375 (1929).
10. B. L. Crawford, W. H. Avery, J. W. Linnett, J. chem. Physics **6**, 682 (1938).
11. G. Glockler, M. M. Renfrew, J. chem. Physics **6**, 295 (1938).
12. J. Goubeau, J. Karweil, Z. phys. Chem. B **40**, 379 (1938).
13. A. Levin, C. F. Meyer, J. Am. opt. Soc. **16**, 137 (1928).
14. J. Karweil, K. Schäfer, Z. phys. Chem. B **40**, 382 (1938).
15. W. Heuse, Ann. der Physik (4) **59**, 86 (1919).
16. L. Ebert, Leipziger Vorträge, p. 74 (1929).
17. C. Wagner, Z. phys. Chem. B **14**, 166 (1931).
18. A. Eucken, A. Parts, Z. phys. Chem. B **20**, 184 (1933).
19. A. Eucken, K. Weigert, Z. phys. Chem. B **23**, 265 (1933).
20. E. Teller, K. Weigert, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 218 (1933).
21. H. Eyring, J. Am. chem. Soc. **54**, 3191 (1932).
22. J. D. Kemp, K. S. Pitzer, J. Am. chem. Soc. **59**, 276 (1937).
23. G. B. Kistiakowsky, F. Nazmi, J. chem. Physics **6**, 18 (1938).

24. G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, F. Stitt, *J. chem. Physics* **7**, 289 (1939).
25. W. Hunsmann, *Z. phys. Chem. B* **39**, 23 (1938).
26. E. K. Witt, J. D. Kemp, *J. Am. chem. Soc.* **59**, 273 (1937).
27. E. B. Wilson, *J. chem. Physics* **6**, 740 (1938).
28. K. Schäfer, *Z. phys. Chem. B* **40**, 357 (1938).
29. G. B. Kistiakowsky, H. Romeyn, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. chem. Soc.* **57**, 65 (1935).
30. E. B. Wilson, *J. chem. Physics* **7**, 295 (1939).
31. H. A. Lévy, L. O. Brockway, *J. Am. chem. Soc.* **59**, 1662 (1937).
32. P. Debije, *Phys. Z.* **31**, 142 (1930).
33. F. Ehrhardt, *Phys. Z.* **33**, 605 (1932).
34. R. Wierl, *Phys. Z.* **31**, 366 (1930).
35. J. Y. Beach, K. J. Palmer, *J. chem. Physics* **5**, 639 (1938).
36. J. Y. Beach, A. Turkevich, *J. Am. chem. Soc.* **61**, 303 (1939).
37. K. W. F. Kohlrausch, *Z. phys. Chem. B* **18**, 61 (1932).
38. F. Lechner, *Ber. Wien. Akad. IIa*, **141**, 633 (1932).
39. K. W. F. Kohlrausch, *Gr. Ypsilanti, Z. phys. Chem. B* **29**, 274 (1935).
40. Hua Chi Cheng, *J. de chim. physique* **32**, 715 (1935).
41. Hua Chi Cheng, J. Lecomte, *J. phys. et le Radium* (7) **6**, 477 (1935).
42. J. Cabannes, *J. de chim. phys.* **35**, 1 (1938).
43. G. Placzek, *Handbuch d. Radiologie*, VI 2, 203 (1934).
44. B. Trumphy, *Z. Physik* **93**, 624 (1935).
45. S. Mizushima, Y. Morino, S. Noziri, *Sc. Pap. Inst. phys. a. chem. Research* **29**, 63 en 188 (1936).
46. R. Ananthakrishnan, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **5**, 285 (1937).
47. K. W. F. Kohlrausch, H. Wittek, *Z. phys. Chem. B* **47**, 55 (1940).
48. L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **73**, 159 (1940).
49. S. Mizushima, Y. Morino, A. Suzuki, *Sci. Pap. Inst. phys. a. chem. Research*, **36**, 281 (1939).
50. M. de Hemptinne, C. Velghe, *Physica* **5**, 958 (1938).
51. J. Wagner, *Z. phys. Chem. B* **45**, 69 (1939).
52. S. Mizushima, Y. Morino, K. Higasi, *Sci. Pap. Inst. phys. a. chem. Research* **25**, 159 (1934).
53. S. Mizushima, Y. Morino, *ibid.* **26**, 1 (1934).
54. S. Mizushima, Y. Morino, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **8**, 315 (1939).
55. L. Kahovec, J. Wagner, *Z. phys. Chem. B* **47**, 48 (1940).
56. C. J. F. Böttcher, *diss. Leiden* 1940.
57. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, *Phys. Z.* **33**, 662 (1932); *ibid.* **35**, 187 (1934).
58. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).



59. P. N. Ghosh, P. C. Mahanti, D. N. Sen Gupta, *Z. Physik* **54**, 711 (1929).
60. R. Sänger, *Phys. Z.* **32**, 21 (1931).
61. C. T. Zahn, *a. Phys. Rev. (2)* **38**, 521 (1931);  
b. *ibid. (2)* **40**, 291 (1932).
62. R. Linke, *Z. phys. Chem. B* **46**, 251 (1940).
63. L. Meyer, *Z. phys. Chem. B* **8**, 27 (1930).
64. H. Müller, *Phys. Z.* **34**, 689 (1933).
65. A. E. Stearn, C. P. Smyth, *J. Am. chem. Soc.* **56**, 1667 (1934).
66. C. P. Smyth, R. W. Dornte, E. B. Wilson, *J. Am. chem. Soc.* **53**, 4242 (1931).
67. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, *Z. Phys. Chem. B.* **18**, 159 (1932).
68. J. W. Williams, *Z. Phys. Chem. A* **138**, 75 (1928).
69. C. P. Smyth, S. E. Kamerling, *J. Am. chem. Soc.* **53**, 2988 (1931).
70. M. A. G. Rau, B. N. Narayanaswamy, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1**, 14 (1934).
71. C. J. F. Böttcher, *diss. Leiden* 1940, p. 34, 35; *Physica* **6**, 59 (1939).
72. A. Weissberger, R. Sangewald, *Phys. Z.* **30**, 792 (1929).
73. J. E. Lennard Jones, H. H. M. Pike, *Trans. Far. Soc.* **30**, 830 (1934).
74. G. Hedestrand, *Z. phys. Chem. B.* **2**, 428 (1929).
75. C. A. Goethals, *diss. Amsterdam*, 1934.
76. H. de Vries Robles, *diss. Amsterdam*, 1937, p. 10.
77. A. Michels, C. Michels, *Phil. Trans. Roy. Soc. L. A.* **231**, 409 (1933).
78. P. Cohen Henriquez, *diss. Delft*, 1935, p. 43.
79. L. Hartshorn, D. A. Oliver, *Proc. Roy. Soc. A.* **123**, 664 (1929).
80. J. M. Stevels, *diss. Leiden*, 1937.
81. Friedländer's *Fortschritte der Theerfarbenfabrikation*, III, 955 (1896).
82. L. Vanino, *Handb. der präp. Chemie*, Bd. II, 839, 3de druk.
83. L. Vanino, *Handb. der präp. Chemie*, Bd. II, 19, 3de druk.
84. J. Kondakow, *J. pr. Chem. (2)*, **62**, 169 (1900).
85. J. Thiele, *Ber.* **27**, 455 (1894).
86. J. Houben, *Die Methoden d. org. Chemie*, 3de druk, Bd. III, p. 50 (1930).
87. W. Leithe, *Z. f. Elektrochemie* **37**, 623 (1931).
88. O. Fuchs, K. L. Wolf, *Dielektrische Polarisation*, Leipzig (1935), p. 413.
89. L. Pauling, V. Schomaker, *J. Am. chem. Soc.* **61**, 1769 (1939).
90. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, *Rec.* **53**, 92 (1934).
91. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, *Phys. Z.* **35**, 195 (1934).
92. *Deze dissertatie*, p. 71 en 76.
93. W. N. Bond, *Probability and Random Errors*, W. Clomes a.S. Ltd. London (1935).
94. A. Langseth, H. J. Bernstein, B. Bak, *J. chem. Physics* **8**, 415 (1940).
95. W. Altar, *J. chem. Physics*, **3**, 460 (1935).



## STELLINGEN

---

### I.

Het dipoolmoment van 2,5-dimethylpyrazine is onvoldoende verklaard.

O. Fuchs, K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation p. 413.  
Deze dissertatie, p. 66.

### II.

Het voorkomen van de niet-symmetrische configuratie van 1.1.2.2-tetrachlooraethaan, die door Langseth en Bernstein wordt opgegeven, is aan twijfel onderhevig.

A. Langseth, H. J. Bernstein, J. chem. Phys, 8, 410 (1940).  
K. W. F. Kolhrausch, Gr. Ypsilanti, Z. phys. Ch. B 29,  
274 (1935).

### III.

Het is waarschijnlijk, dat ook het geleidingsvermogen van de zg. natriumwolfraambronzen volgens het mechanisme, voorgesteld door de Boer, kan worden verklaard.

J. H. de Boer, de Ingenieur 53, E 26 (1938).  
G. Hägg, Z. phys. Ch. B 29, 192 (1935).

### IV.

Bij het bepalen van het atoomgewicht van de lichte elementen kan een isotopenscheiding het resultaat beïnvloeden.

G. P. Baxter, Ph. F. Weatherill, E. W. Scripture, Proc.  
Am. Ac. of Arts and Sciences 58, 245 (1923).



## V.

Het structuurbewijs van rubreen van Dufraisse en medewerkers is aan geen bedenking onderhevig.

C. Dufraisse, L. Velluz, *Bull. soc. chim.* (5) 3, 1905 (1936).

## VI.

Oudere onderzoekingen over de plaats van de dubbele banden in het abiëtiënezuur worden door die van Ruzicka en Sternbach weerlegd.

L. Ruzicka, L. Sternbach, *Helv. chim. Acta*, 24, 504 (1941).

## VII.

De verhouding van de hoeveelheden chinon en jodide, die Kolthoff bij de titratie van hydrochinon met jood-joodkaliumoplossing in het aequivalentiepunt aanneemt, bestaat niet in het door hem aangehaalde voorbeeld.

I. M. Kolthoff, *Recueil* 45, 745 (1926).

## VIII.

Bij de berekening van de normaalpotential van een metaal ten opzichte van de oplossing van zijn ionen uit de e.m.k. van een element dient men rekening te houden met het bestaan van de Voltapotentiaal.

O. Scarpa, *Atti R. Acc. naz. Lincei* [6] 29, 441 (1939).

## IX.

Het gebruik van  $M_sTh_2$  bij de afscheiding van actinium uit een actinium-lanthaanmengsel door Mme Curie is ten onrechte door O. Hahn als voorbeeld van een „radioactieve indicator” genoemd.

Mme P. Curie, *J. chim. phys.* 27, 1 (1930).

O. Hahn, *Applied Radiochemistry*, Oxford 1936, p. 167.

## X.

De definitie en de metingen van ijkvloeistoffen in de conductometrie van Jones en Bradshaw verdienen principiëel de voorkeur boven die van Kohlrausch en Holborn.

G. Jones, B. C. Bradshaw, *J. Am. chem. Soc.* 55, 1780 (1933).  
F. Kohlrausch, L. Holborn: *Leitvermögen der Elektrolyte* 1898, p. 75.

## XI.

De theorie van Ingold en medewerkers betreffende het deelnemen van „kryptoionen” aan reacties scheidt geen nieuwe begrippen.

E. Müller, *Neuere Anschauungen der Organischen Chemie*, 1940, p. 67.

## XII.

De zg. polarograaf verdient een meer algemeene belangstelling in de analytische practijk, dan tot nu toe gebruikelijk was.

---

