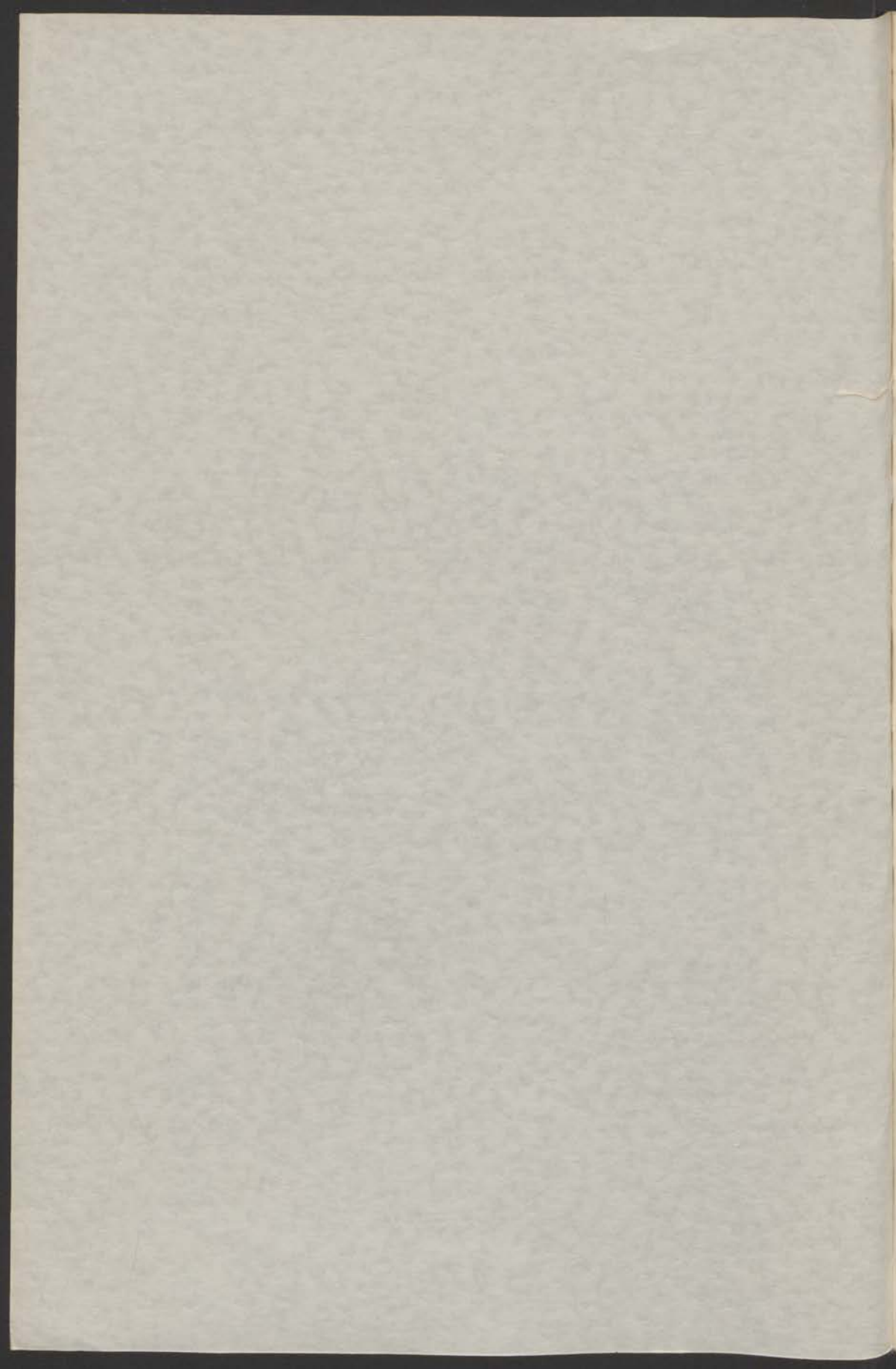


DE DIELECTRISCHE CONSTANCE
VAN BINAIRE MENGSELS VAN
NIET-POLAIRE VLOEISTOFFEN

F. W. PIJPERS



DE DIELECTRISCHE CONSTATE
VAN BINAIRE MENGSELS VAN
NIET-POLAIRE VLOEISTOFFEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP
GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR H. J. LAM. HOOGLERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, TEGEN
DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT TE
VERDEDIGEN OP

DONDERDAG 2 OKTOBER 1958
TE 16 UUR

DOOR

FRANSISCUS WILHELMUS PIJERS
GEBOREN TE ROTTERDAM IN 1931

Promotor: Prof. Dr C. J. F. Böttcher

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second block of faint, illegible text, appearing as a paragraph.

Third block of faint, illegible text, appearing as a paragraph.

Fourth block of faint, illegible text, appearing as a paragraph.

Fifth block of faint, illegible text, appearing as a paragraph.

Sixth block of faint, illegible text, appearing as a paragraph.

Seventh block of faint, illegible text, appearing as a paragraph.

STELLINGEN

I

De door Scholte en De Vos gemaakte veronderstelling dat de bij het Bell-Onsager model behorende „optische” en „dielectrische” holttestralen van het n-hexaanmolecuul niet veel in grootte verschillen is onjuist.

Th. G. Scholte en F. C. de Vos, *Recueil* 72, 641 ('53).

II

De beschouwingen van Jolliffe en Smyth betreffende het dipoolmoment van tolyleen-2, 4-diisocynaat zijn aan bedenkingen onderhevig.

B. R. Jolliffe en C. P. Smyth: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1064 ('58).

III

De bepalingmethode van het alkalische fosfatase, beschreven door Huggins en Talalay, leidt tot onjuiste resultaten.

C. Huggins en P. Talalay, *J. Biol. Chem.* 159, 399 ('45).

IV

De conclusie welke Stein trekt uit zijn beschouwingen aangaande de configuratie van normale paraffinen behoeft – in tegenstelling tot wat Stein dienaangaande beweert – niet in tegenspraak te zijn met de meetresultaten van Ubbelohde.

R. S. Stein, *J. Chem. Phys.* 21, 1193 ('53).
J. C. Mc. Coubrey, J. N. Mc. Crea and A. R. Ubbelohde, *J. Chem. Soc.* 439 1961 ('51).

V

Het verdient aanbeveling de berekeningsmethode van Böttcher voor de optische polariseerbaarheid van ionen in oplossingen te toetsen aan de verbindingen van de reeks $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ — $[\text{Pt Cl}_6]^{2-}$.

C. J. F. Böttcher: „Theory of electric polarisation”, pag. 278, Amsterdam 1952.

VI

De door Zwartsenberg en Ketelaar bij de berekening van het dipoolmoment van BrCN gemaakte veronderstelling betreffende de atoompolariseerbaarheid zijn aan bedenkingen onderhevig.

J.W. Zwartsenberg en J.A.A. Ketelaar, *Recueil* 61, 877 ('42).

VII

Het door Boyer en medewerkers gebruikte voorvoegsel + bij de aromatische nitroso-verbindingen, waarmede deze onderzoekers de nadruk willen leggen op het feit dat dit resonantie-hybriden zijn is overbodig.

J.H. Boyer, R.F. Reinisch, M.J. Danzig, G.A. Stoner, and F. Sahhar, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5688 ('55).

VIII

De argumenten die Moeller en Brantley aanvoeren om bij de spectroscopische concentratiebepaling van Nd^{3+} -ionen van de absorptie-band bij 5218 \AA gebruik te maken in plaats van de door Spedding aanbevolen 7400 \AA en 7950 \AA banden, worden door de onderzoeken van Vickey weerlegd.

T. Moeller and J.C. Brantley, *Anal. chem.* 22, 433-441 ('50).

R.C. Vickey, *J. Chem. Soc.* 421-425 ('52).

IX

De veronderstelling over het voorkomen van Cu^{1+} in $\text{Cu Mn}_2\text{O}_4$ is aanvechtbaar.

A.P.B. Sinha, N.R. Sanjana and A.B. Biswas, *Journ. of Phys. Chem.* 62, 191 ('58).

X

Het is niet rationeel om ten gerieve van schei- en natuurkundigen van het Verenigd Koninkrijk het gerationaliseerde eenhedenstelsel niet consequent toe te passen.

E.A. Guggenheim, „*Thermodynamics*”, pag. 416, Amsterdam ('57).

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work done during the year.

The second part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The third part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The fourth part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The fifth part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The sixth part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The seventh part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The eighth part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The ninth part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The tenth part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The eleventh part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

The twelfth part of the report deals with the work done in the various departments of the country.

Aan mijn ouders

4th July 1947

INHOUD

Inleiding	7
Hoofdstuk 1. Theorie van de diëlectrische polarisatie van niet-polaire vloeistoffen	
§ 1. Het inwendige veld volgens Lorentz	12
§ 2. De theorie van Onsager-Böttcher	14
§ 3. De extrapolatie van de optische polariseerbaarheid naar oneindige golflengte	17
§ 4. Statistisch-mechanische theorie der niet-polaire diëlectrica	18
§ 5. De diëlectrische constante van mengsels van niet-polaire componenten	21
Literatuur	25
Hoofdstuk 2. Experimenteel gedeelte: Gebruikte apparatuur en zuivering van de vloeistoffen	
§ 6. Zuivering van de onderzochte vloeistoffen	26
§ 7. Meting van de dichtheden	30
§ 8. Meting van de diëlectrische constanten	31
§ 9. Meting van de brekingsindices	32
Literatuur	34
Hoofdstuk 3. Polariseerbaarheid van de onderzochte molecuulsoorten	
§ 10. Berekeningsmethoden en de bereikte nauwkeurigheid	36
§ 11. Benzeen	37
§ 12. Cyclohexaan	43
§ 13. n-Hexaan	48
§ 14. Tetrachloorkoolstof	52
§ 15. Discussie betreffende de bij enkelvoudige vloeistoffen verkregen resultaten	57
Literatuur	59
Hoofdstuk 4. Binaire mengsels van niet-polaire vloeistoffen	
§ 16. Algemene beschouwingen betreffende de meet- en berekeningsmethoden	60
§ 17. Systeem tetrachloorkoolstof-benzeen	63
§ 18. Systeem tetrachloorkoolstof-n-hexaan	69
§ 19. Systeem cyclohexaan-benzeen	70
§ 20. Systeem n-hexaan-benzeen	72

§ 21. Systeem tetrachloorkoolstof-cyclohexaan	73
§ 22. Systeem cyclohexaan-n-hexaan	75
Literatuur	76
Summary	77

Literatuur

Hoofdstuk 1. Theorie van de distillatie van mengsels van twee vloeistoffen

1.1 Het concept van de ideale vloeistof

1.2 De wet van Raoult

1.3 De wet van Dalton

1.4 De wet van Henry

1.5 De wet van Lewis-Randall

1.6 De wet van van Laar

1.7 De wet van Margules

1.8 De wet van Redlich-Kwong

1.9 De wet van Peng-Robinson

1.10 De wet van Soave-Redlich-Kwong

1.11 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.12 De wet van Pitzer

1.13 De wet van Virial

1.14 De wet van van der Waals

1.15 De wet van Dieterici

1.16 De wet van Beattie-Bridgeman

1.17 De wet van BWR

1.18 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.19 De wet van Pitzer

1.20 De wet van Virial

1.21 De wet van van der Waals

1.22 De wet van Dieterici

1.23 De wet van Beattie-Bridgeman

1.24 De wet van BWR

1.25 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.26 De wet van Pitzer

1.27 De wet van Virial

1.28 De wet van van der Waals

1.29 De wet van Dieterici

1.30 De wet van Beattie-Bridgeman

1.31 De wet van BWR

1.32 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.33 De wet van Pitzer

1.34 De wet van Virial

1.35 De wet van van der Waals

1.36 De wet van Dieterici

1.37 De wet van Beattie-Bridgeman

1.38 De wet van BWR

1.39 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.40 De wet van Pitzer

1.41 De wet van Virial

1.42 De wet van van der Waals

1.43 De wet van Dieterici

1.44 De wet van Beattie-Bridgeman

1.45 De wet van BWR

1.46 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.47 De wet van Pitzer

1.48 De wet van Virial

1.49 De wet van van der Waals

1.50 De wet van Dieterici

1.51 De wet van Beattie-Bridgeman

1.52 De wet van BWR

1.53 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.54 De wet van Pitzer

1.55 De wet van Virial

1.56 De wet van van der Waals

1.57 De wet van Dieterici

1.58 De wet van Beattie-Bridgeman

1.59 De wet van BWR

1.60 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.61 De wet van Pitzer

1.62 De wet van Virial

1.63 De wet van van der Waals

1.64 De wet van Dieterici

1.65 De wet van Beattie-Bridgeman

1.66 De wet van BWR

1.67 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.68 De wet van Pitzer

1.69 De wet van Virial

1.70 De wet van van der Waals

1.71 De wet van Dieterici

1.72 De wet van Beattie-Bridgeman

1.73 De wet van BWR

1.74 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.75 De wet van Pitzer

1.76 De wet van Virial

1.77 De wet van van der Waals

1.78 De wet van Dieterici

1.79 De wet van Beattie-Bridgeman

1.80 De wet van BWR

1.81 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.82 De wet van Pitzer

1.83 De wet van Virial

1.84 De wet van van der Waals

1.85 De wet van Dieterici

1.86 De wet van Beattie-Bridgeman

1.87 De wet van BWR

1.88 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.89 De wet van Pitzer

1.90 De wet van Virial

1.91 De wet van van der Waals

1.92 De wet van Dieterici

1.93 De wet van Beattie-Bridgeman

1.94 De wet van BWR

1.95 De wet van Benedict-Webb-Rubin

1.96 De wet van Pitzer

1.97 De wet van Virial

1.98 De wet van van der Waals

1.99 De wet van Dieterici

2.00 De wet van Beattie-Bridgeman

2.01 De wet van BWR

2.02 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.03 De wet van Pitzer

2.04 De wet van Virial

2.05 De wet van van der Waals

2.06 De wet van Dieterici

2.07 De wet van Beattie-Bridgeman

2.08 De wet van BWR

2.09 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.10 De wet van Pitzer

2.11 De wet van Virial

2.12 De wet van van der Waals

2.13 De wet van Dieterici

2.14 De wet van Beattie-Bridgeman

2.15 De wet van BWR

2.16 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.17 De wet van Pitzer

2.18 De wet van Virial

2.19 De wet van van der Waals

2.20 De wet van Dieterici

2.21 De wet van Beattie-Bridgeman

2.22 De wet van BWR

2.23 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.24 De wet van Pitzer

2.25 De wet van Virial

2.26 De wet van van der Waals

2.27 De wet van Dieterici

2.28 De wet van Beattie-Bridgeman

2.29 De wet van BWR

2.30 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.31 De wet van Pitzer

2.32 De wet van Virial

2.33 De wet van van der Waals

2.34 De wet van Dieterici

2.35 De wet van Beattie-Bridgeman

2.36 De wet van BWR

2.37 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.38 De wet van Pitzer

2.39 De wet van Virial

2.40 De wet van van der Waals

2.41 De wet van Dieterici

2.42 De wet van Beattie-Bridgeman

2.43 De wet van BWR

2.44 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.45 De wet van Pitzer

2.46 De wet van Virial

2.47 De wet van van der Waals

2.48 De wet van Dieterici

2.49 De wet van Beattie-Bridgeman

2.50 De wet van BWR

2.51 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.52 De wet van Pitzer

2.53 De wet van Virial

2.54 De wet van van der Waals

2.55 De wet van Dieterici

2.56 De wet van Beattie-Bridgeman

2.57 De wet van BWR

2.58 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.59 De wet van Pitzer

2.60 De wet van Virial

2.61 De wet van van der Waals

2.62 De wet van Dieterici

2.63 De wet van Beattie-Bridgeman

2.64 De wet van BWR

2.65 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.66 De wet van Pitzer

2.67 De wet van Virial

2.68 De wet van van der Waals

2.69 De wet van Dieterici

2.70 De wet van Beattie-Bridgeman

2.71 De wet van BWR

2.72 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.73 De wet van Pitzer

2.74 De wet van Virial

2.75 De wet van van der Waals

2.76 De wet van Dieterici

2.77 De wet van Beattie-Bridgeman

2.78 De wet van BWR

2.79 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.80 De wet van Pitzer

2.81 De wet van Virial

2.82 De wet van van der Waals

2.83 De wet van Dieterici

2.84 De wet van Beattie-Bridgeman

2.85 De wet van BWR

2.86 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.87 De wet van Pitzer

2.88 De wet van Virial

2.89 De wet van van der Waals

2.90 De wet van Dieterici

2.91 De wet van Beattie-Bridgeman

2.92 De wet van BWR

2.93 De wet van Benedict-Webb-Rubin

2.94 De wet van Pitzer

2.95 De wet van Virial

2.96 De wet van van der Waals

2.97 De wet van Dieterici

2.98 De wet van Beattie-Bridgeman

2.99 De wet van BWR

3.00 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.01 De wet van Pitzer

3.02 De wet van Virial

3.03 De wet van van der Waals

3.04 De wet van Dieterici

3.05 De wet van Beattie-Bridgeman

3.06 De wet van BWR

3.07 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.08 De wet van Pitzer

3.09 De wet van Virial

3.10 De wet van van der Waals

3.11 De wet van Dieterici

3.12 De wet van Beattie-Bridgeman

3.13 De wet van BWR

3.14 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.15 De wet van Pitzer

3.16 De wet van Virial

3.17 De wet van van der Waals

3.18 De wet van Dieterici

3.19 De wet van Beattie-Bridgeman

3.20 De wet van BWR

3.21 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.22 De wet van Pitzer

3.23 De wet van Virial

3.24 De wet van van der Waals

3.25 De wet van Dieterici

3.26 De wet van Beattie-Bridgeman

3.27 De wet van BWR

3.28 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.29 De wet van Pitzer

3.30 De wet van Virial

3.31 De wet van van der Waals

3.32 De wet van Dieterici

3.33 De wet van Beattie-Bridgeman

3.34 De wet van BWR

3.35 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.36 De wet van Pitzer

3.37 De wet van Virial

3.38 De wet van van der Waals

3.39 De wet van Dieterici

3.40 De wet van Beattie-Bridgeman

3.41 De wet van BWR

3.42 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.43 De wet van Pitzer

3.44 De wet van Virial

3.45 De wet van van der Waals

3.46 De wet van Dieterici

3.47 De wet van Beattie-Bridgeman

3.48 De wet van BWR

3.49 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.50 De wet van Pitzer

3.51 De wet van Virial

3.52 De wet van van der Waals

3.53 De wet van Dieterici

3.54 De wet van Beattie-Bridgeman

3.55 De wet van BWR

3.56 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.57 De wet van Pitzer

3.58 De wet van Virial

3.59 De wet van van der Waals

3.60 De wet van Dieterici

3.61 De wet van Beattie-Bridgeman

3.62 De wet van BWR

3.63 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.64 De wet van Pitzer

3.65 De wet van Virial

3.66 De wet van van der Waals

3.67 De wet van Dieterici

3.68 De wet van Beattie-Bridgeman

3.69 De wet van BWR

3.70 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.71 De wet van Pitzer

3.72 De wet van Virial

3.73 De wet van van der Waals

3.74 De wet van Dieterici

3.75 De wet van Beattie-Bridgeman

3.76 De wet van BWR

3.77 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.78 De wet van Pitzer

3.79 De wet van Virial

3.80 De wet van van der Waals

3.81 De wet van Dieterici

3.82 De wet van Beattie-Bridgeman

3.83 De wet van BWR

3.84 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.85 De wet van Pitzer

3.86 De wet van Virial

3.87 De wet van van der Waals

3.88 De wet van Dieterici

3.89 De wet van Beattie-Bridgeman

3.90 De wet van BWR

3.91 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.92 De wet van Pitzer

3.93 De wet van Virial

3.94 De wet van van der Waals

3.95 De wet van Dieterici

3.96 De wet van Beattie-Bridgeman

3.97 De wet van BWR

3.98 De wet van Benedict-Webb-Rubin

3.99 De wet van Pitzer

4.00 De wet van Virial

INLEIDING

Bij het onderzoek van de diëlectrische eigenschappen van de materie vallen essentiële verschillen op tussen twee klassen van uit neutrale moleculen opgebouwde diëlectrica: de polaire en niet-polaire. De polaire diëlectrica bestaan geheel of gedeeltelijk uit polaire moleculen, d. w. z. moleculen waarvan het elektrische zwaartepunt der positieve ladingen (atoomkernen) niet samenvalt met dat der negatieve ladingen (electronen). Niet-polaire diëlectrica daarentegen bestaan geheel uit niet-polaire moleculen, d. w. z. moleculen waarin de twee elektrische zwaartepunten samenvallen.

Plaatst men diëlectrica in een uitwendig elektrisch veld dan uit zich het genoemde onderscheid, doordat bij de polaire diëlectrica een bijdrage tot de totale polarisatie voorkomt, die bij de niet-polaire ontbreekt, t. w. de in sterke mate van de temperatuur afhankelijke oriënteringspolarisatie. Deze berust op het zich instellen van de moleculaire dipolen in het aangebrachte veld. Tengevolge van de oriënteringspolarisatie neemt bij polaire diëlectrica de diëlectrische constante relatief veel meer af bij toenemende temperatuur dan bij niet-polaire diëlectrica het geval is, terwijl bij kamertemperatuur de diëlectrische constante van de meeste polaire diëlectrica aanzienlijk groter is dan die van alle bekende niet-polaire diëlectrica.

Het onderscheid uit zich ook in de frequentieafhankelijkheid van de diëlectrische eigenschappen: de oriënteringspolarisatie geeft bij relatief veel lagere frequenties aanleiding tot relaxatie dan de zowel bij polaire als niet-polaire diëlectrica optredende atoom- en electronenpolarisaties, die berusten op ladingsverplaatsingen in de richting van het uitwendige veld.

Het in deze dissertatie beschreven onderzoek werd beperkt tot niet-polaire diëlectrica, bestaande uit een eenvoudige vloeistof of een binair mengsel van vloeistoffen. Het onderzoek had voornamelijk ten doel na te gaan hoe de diëlectrische eigenschappen van niet-polaire binaire mengsels in een statisch elektrisch veld of een laagfrequent wisselveld afhangen van moleculaire of macroscopische eigenschappen van de zuivere componenten.

Het diëlectrische onderzoek van niet-polaire diëlectrica heeft ogenschijnlijk het voordeel dat het ontbreken van de oriënteringspolarisatie tot een vereenvoudiging van het probleem leidt. Dit voordeel wordt echter teniet gedaan door het

feit dat het ontbreken van de oriënteringspolarisatie er tevens toe leidt dat de niet-polaire diëlectrica onderling slechts weinig verschillen in de grootte van de diëlectrische constante (d. c.). Dientengevolge treden bij menging slechts geringe effecten op, zodat zelfs een simpele additieve mengwet als $\epsilon_m = \sum_i \varphi_i \epsilon_i$ (waarin ϵ_m de d. c. van het mengsel is en ϵ_i en φ_i respectievelijk de d. c. en de volumefractie van component i voorstellen) al een goede benadering geeft (Böttcher^{1.1}), zodat nauwelijks verwacht kan worden dat een mengwet, die theoretisch uit een weinig verfijnd model wordt afgeleid betere resultaten zal geven. Terwijl aldus hoge eisen aan de theorie worden gesteld, geldt hetzelfde voor het experiment: een grote nauwkeurigheid is vereist om de subtiele afwijkingen van een mengwet als de zojuist genoemde te kunnen meten. Dit maakt begrijpelijk dat slechts weinig diëlectrische metingen aan mengsels van niet-polaire vloeistoffen werden gepubliceerd, (Briegleb^{1.2} en Williams and Ogg^{1.3}), terwijl daarbij bovendien niet de vereiste nauwkeurigheid werd bereikt.

Onze diëlectrische metingen werden uitgevoerd met een uitwendige veldsterkte van enige volt/cm. Derhalve kan het door de anisotropie van de polariseerbaarheid veroorzaakte richteffect, dat in het door ons gebruikte temperatuurtraject eerst bij veldsterkten van 10^5 à 10^6 volt/cm merkbaar wordt, buiten beschouwing worden gelaten. De elektrische polarisatie van een niet-polair diëlectricum bestaat dan uitsluitend uit de in de moleculen geïnduceerde elektrische momenten. Een ernstige moeilijkheid bij de interpretatie van de gemeten elektrische polarisatie is nu dat het in een molecuul geïnduceerde moment afhankelijk is van twee moeilijk te bepalen grootheden: het zogenaamde inwendige of locale veld ter plaatse van het molecuul en de polariseerbaarheidstensor van het molecuul.

Hoewel het in principe mogelijk is de polariseerbaarheidstensor van een molecuul te berekenen met behulp van de wetten der quantummechanica en de electrostatische wisselwerking tussen atoomkernen en electronen, blijkt de praktische uitvoering alleen bij de allereenvoudigste moleculen mogelijk te zijn. Wel kan echter de polariseerbaarheidstensor van een molecuulsoort berekend worden uit metingen van het Kerr-effect. Het resultaat van dergelijke berekeningen zou echter slechts dan kunnen worden gebruikt voor de interpretatie van diëlectrische metingen, indien het mogelijk zou zijn het gemiddelde inwendige veld uit te rekenen voor iedere stand van de polariseerbaarheidsassen van het molecuul t. o. v. de richting van het uitwendige veld. Daar dit uitzonderlijk moeilijke probleem niet kan worden opgelost bij de huidige stand van de theorie van de vloeistofoestand moeten zich voorlopig beperken tot het vervangen van de polari-

seerbaarheidstensor door een scalair, de gemiddelde polari-
seerbaarheid α .

Ondanks deze vereenvoudiging levert ook dan nog de berekening van het inwendige veld grote moeilijkheden op. Dit op een bepaald molecuul werkende veld is afkomstig van enerzijds de ladingen buiten het diëlectricum, die het uitwendige veld veroorzaken, en anderzijds de in alle andere moleculen geïnduceerde elektrische dipoolmomenten. In principe is de statistische mechanica geschikt om de gemiddelde waarde van het op een molecuul werkende inwendige veld te berekenen. Het is echter slechts voor gasvormige diëlectrica van matige druk gelukt een dergelijke berekening uit te voeren, waarbij dan bovendien nog drastische vereenvoudigingen moesten worden toegepast (Yvon ^{1.4}), Fuller Brown ^{1.5}), Kirkwood ^{1.6}). Voor minder eenvoudige diëlectrica, met name voor de vloeibare, vermag deze methode weinig meer dan de ideale, doch onbegaanbare weg aan te duiden, waarlangs de problemen zouden moeten worden opgelost.

Tegenover de statistisch-mechanische theorie staan de continuum- of model-theorieën der diëlectrische polarisatie, die weliswaar van een onvolledige of sterk vereenvoudigde voorstelling uitgaan, doch die via hanteerbare berekeningen toch tot formules leiden, welke de macroscopische eigenschappen der diëlectrica vrij goed weergeven.

Het klassieke voorbeeld van een dergelijke theorie is die van Lorentz ^{1.7}), welke leidt tot een gemiddelde waarde voor het inwendige veld \bar{E}_i , die overal in het diëlectricum dezelfde is, t. w. $\bar{E} \cdot (\epsilon + 2) / 3$, waarin \bar{E} de uitwendige veldsterkte voorstelt. De door Lorentz gegeven afleiding geldt slechts voor een kubisch rooster van gelijk gerichte geïnduceerde puntvormige dipolen. Niettemin werd en wordt de verkregen uitdrukking voor het inwendige veld ook veel op andere gevallen toegepast. Bij niet-polaire diëlectrica is de hierdoor veroorzaakte fout niet groot: de Lorentz-formule voor het inwendige veld leidt in dat geval tot de vergelijking van Clausius-Mossotti, die op bevredigende wijze het diëlectrische gedrag van niet-polaire diëlectrica weergeeft, ook van mengsels, mits men niet te hoge eisen stelt aan de nauwkeurigheid. Veel zegt dit echter niet, daar reeds werd vermeld dat een eenvoudige additieve mengwet eveneens vrij goede resultaten geeft.

Onsager's theorie van het inwendige veld (1936) ^{1.8}), die voor polaire diëlectrica een aanzienlijke verbetering van de op het Lorentz-veld gebaseerde theorie van Debye oplevert, leidt voor niet-polaire enkelvoudige stoffen weer tot het Lorentz-veld, indien althans de door Onsager gemaakte veronderstelling over de grootte van de moleculaire holte aanvaard wordt. In het model, waarvan de theorie van Onsager uitgaat, bevindt ieder molecuul zich in een bolvormige holte in een continu medium, bestaande uit alle andere moleculen.

Het volume van deze holte wordt gelijk genomen aan het quotient van het totale volume en het aantal moleculen.

Böttcher ^{1.9)} heeft de theorieën voor het inwendige veld van Lorentz en Onsager uitgebreid en verfijnd. Hij toonde aan dat de Lorentz-formule algemene geldigheid bezit als ruimtelijk gemiddelde over het gehele volume, doch dat zelfs in een niet-polair mengsel de Onsager-theorie leidt tot verschillende waarden van de inwendige veldsterkte ter plaatse van verschillende soorten van deeltjes, terwijl ook in een enkelvoudige stof een afwijking van het Lorentz-veld optreedt, indien niet de door Onsager gemaakte veronderstelling omtrent de straal van de bolvormige holte gevolgd wordt. Toegepast op de refractie bij optische frequenties van oplossingen van 1 - 1 electrolyten in water, leidde de Onsager-Böttcher-theorie tot bevredigende resultaten: de door Fajans ^{1.15)} en medewerkers gevonden afwijkingen van de additiviteit der molaire refractie konden verklaard worden door de reeds genoemde correcties op het Lorentz-veld aan te brengen.

Het leek ons daarom gerechtvaardigd na te gaan in hoeverre bij binaire mengsels van niet-polaire vloeistoffen deze theorie beter aansluit bij de experimentele resultaten dan de Clausius-Mossotti vergelijking. Om de in het begin van deze inleiding genoemde redenen is een dergelijke verbetering geenszins a priori te verwachten. Bij niet-polaire diëlectrica geeft n.l. de van een weinig verfijnd model uitgaande theorie van Onsager slechts in één opzicht een verbetering van de Lorentz-formule voor het inwendige veld, t.w. doordat rekening gehouden wordt met het feit dat dit veld een verschillende waarde heeft ter plaatse van verschillende soorten van deeltjes. Er zouden echter ook andere correcties in de formule van het inwendige veld aangebracht moeten worden, o.a. in verband met de structuur van de vloeistof en het niet-bolvormig zijn van de moleculen. Ook zou b.v. rekening gehouden moeten worden met de anisotropie van de polariseerbaarheid. Zouden deze andere correcties van dezelfde orde van grootte zijn als de eerstgenoemde correctie dan zou het aanbrengen van één correctie weinig of geen verbetering geven. Teneinde de experimentele afwijkingen en de theoretische correcties bij de Clausius-Mossotti-formule en de Lorenz-Lorentz-formule te kunnen vergelijken leek het ons gewenst niet alleen de diëlectrische constante, doch ook de brekingsindex bij verschillende optische frequenties te bepalen.

Veel zorg werd besteed aan de zuivering van de vloeistoffen. Deze werden zodanig gekozen dat zij zeer stabiel, goed te zuiveren en onderling in alle verhoudingen mengbaar zijn. Op grond van deze eisen viel de keuze op benzeen, cyclohexaan, n-hexaan en tetrachloorkoolstof.

In het eerste hoofdstuk van deze dissertatie wordt een be-

knopt overzicht gegeven van de belangrijkste theorieën der diëlectrische polarisatie in niet-polare vloeistoffen. In het bijzonder wordt ingegaan op de tegenstelling tussen de continuumtheorieën en de statistisch-mechanische theorie.

In het tweede hoofdstuk wordt de zuivering van de onderzochte vloeistoffen besproken en worden de meetmethodes voor de dichtheid, de diëlectrische constante en de refractie bij verschillende optische frequenties genoemd, waarbij een korte beschrijving van de gebruikte apparaten wordt gegeven.

In het derde hoofdstuk worden de resultaten samengevat van de metingen aan enkelvoudige vloeistoffen, alsmede van de met verschillende formules uit de metingen berekende waarden van de polariseerbaarheid van de moleculen benzeen, cyclohexaan, n-hexaan en tetrachloorkoolstof.

In het vierde hoofdstuk worden de resultaten van de metingen aan binaire mengsels vermeld. De voor de diëlectrische constante gemeten waarden worden vergeleken met de door de verschillende mengwetten voorspelde waarden.

Hoofdstuk 1

THEORIE VAN DE
DIELECTRISCHE POLARISATIE VAN
NIET-POLAIRE VLOEISTOFFEN§ 1. *Het inwendige veld volgens Lorentz*

In een publicatie van Mossotti ^{1.10)} in 1847 werd voor het eerst een relatie gegeven tussen de diëlectrische constante ϵ van een medium en het gezamenlijke volume φ van de in de volume-eenheid aanwezige deeltjes.

$$\epsilon = \frac{1 + 2\varphi}{1 - \varphi} \quad (1.1)$$

In feite kwam de publicatie van Mossotti hierop neer, dat in een enige tijd voordien gepubliceerde theorie van Poisson over de magnetische polarisatie de magnetische grootheden door de overeenkomstige elektrische werden vervangen ^{1.11)}.

In 1879 werd onafhankelijk van de vorige publicatie door Clausius ^{1.12)} dezelfde relatie afgeleid. Ook de door Clausius gegeven afleiding was nauw verwant aan die van Poisson voor magnetische media.

In navolging van Faraday werd zowel door Clausius als door Mossotti het diëlectricum opgebouwd gedacht uit geleidende bolvormige deeltjes, van elkaar gescheiden door een isolerende tussenstof. In dit model wordt de polariseerbaarheid van een deeltje gelijk genomen aan die van een geleidende bol met dezelfde straal a :

$$\alpha = a^3 \quad (1.2)$$

De vergelijkingen (1.1) en (1.2) leiden samen formeel tot de zogenaamde Clausius-Mossotti formule in zijn tegenwoordig gebruikelijke vorm:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (1.3)$$

waarin N het aantal deeltjes per volume-eenheid voorstelt.

Sinds Clausius en Mossotti is het theoretisch inzicht in deze formule **aanmerkelijk** verdiept. Lorentz toonde aan, dat de geldigheid van formule (1.3) gebaseerd is op een speciale veronderstelling omtrent het inwendige veld. Hij voerde als

eerste het begrip inwendig veld \vec{E}_i in ^{1.7)} als gemiddeld veld werkend op het „gemiddelde deeltje” van een medium, dat zich in een uitwendig veld \vec{E}_u bevindt.

Het inwendige veld wordt volgens Lorentz berekend als additief samengesteld uit:

1^o Het uitwendige veld \vec{E}_1 .

2^o Het gemiddelde veld \vec{E}_2 afkomstig van alle deeltjes, die verder dan een afstand r (zie 3^o) van het gemiddelde deeltje verwijderd zijn.

3^o Het gemiddelde veld \vec{E}_3 , afkomstig van deeltjes, die dichtter dan r bij het gemiddelde deeltje liggen.

De afstand r behoeft niet nader gepreciseerd te worden; de enige voorwaarde waaraan deze grootte moet voldoen is, dat binnen een bol met straal r zeer veel deeltjes liggen.

Lorentz toonde aan dat in het geval van een kubisch rooster van even grote en gelijk gerichte dipolen of bij een willekeurige, isotrope distributie van deeltjes de derde bijdrage gemiddeld nul is. De grootte van het inwendige veld volgens Lorentz is dan:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = \vec{E}_u + \frac{4}{3} \pi \vec{P} \quad (1.4)$$

In deze vergelijking is \vec{P} de polarisatie, welke wordt gedefinieerd als het geïnduceerde elektrische moment per volume-eenheid.

Uit deze definitie volgt:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}_u \quad (1.5)$$

Combinatie van (1.4) en (1.5) geeft:

$$\vec{E}_i = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E}_u \quad (1.6)$$

Uit de definities van \vec{P} en α volgt verder:

$$\vec{P} = N \cdot \alpha \cdot \vec{E}_i \quad (1.7)$$

Gecombineerd met (1.5) en (1.6) geeft vergelijking (1.7) de formule van Clausius en Mossotti.

Als van een zuivere stof de dichtheid, de diëlectrische constante en het moleculairgewicht bekend zijn kan met behulp van de formule van Clausius-Mossotti de polariseerbaarheid van de moleculen berekend worden:

$$\alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{3 M}{4 \pi d N_A} \quad (1.8)$$

waarin N_A het getal van Avogadro voorstelt.

Lorentz vestigde er de aandacht op, dat de uitdrukking (1.6) voor het inwendige veld niet algemeen geldig is. Met

name is meestal niet voldaan aan de betrekking $\vec{E}_3 = 0$, hetgeen een gevolg is van de vloeistofstructuur en de kortaafstandswisselwerking.

Dat desondanks de Clausius-Mossotti-formule toch een redelijke benadering van het gedrag van niet-polaire vloeistoffen geeft, houdt ongetwijfeld verband met de door Böttcher^{1.9)} bewezen eigenschap, dat in ieder gasvormig en vloeibaar diëlectricum de door Lorentz gevonden uitdrukking voor \vec{E}_i het over ruimte en tijd gemiddelde inwendige veld weergeeft.

§ 2. De theorie van Onsager-Böttcher

De in 1936 door Onsager gepubliceerde theorie der dielectrica^{1.8)} heeft – hoewel de belangrijkste verbetering ten opzichte van de vroegere theorieën ligt op het gebied van de polaire dielectrica – ook consequenties in het geval van een niet-polair diëlectricum. Uit deze theorie volgt namelijk, dat in een mengsel van niet-polaire stoffen het inwendige veld niet dezelfde gemiddelde waarde heeft ter plaatse van de verschillende soorten moleculen.

Deze theorie van Onsager is gebaseerd op een model van het diëlectricum, waarin een molecuul – representatief voor ieder van de (gelijkwaardige) moleculen van de vloeistof – geïdealiseerd is tot een puntvormige polariseerbare dipool in het centrum van een bolvormige holte binnen een continuum, dat de macroscopisch diëlectrische eigenschappen van de stof bezit en dat geacht wordt de elektrische wisselwerking van alle andere moleculen met het beschouwde molecuul weer te geven *). Opgemerkt zij, dat de holten in de theorieën van Lorentz en Onsager volkomen verschillende functies vervullen: de Lorentz-holte is een mathematische fictie, die slechts voor de uitvoering van de berekening wordt gebruikt en waarvan de afmeting – mits macroscopisch – verder niet ter zake doet; in de Onsager-theorie daarentegen is de holte van moleculaire afmeting en een fysische realiteit in de zin waarin het model dit is.

In aanwezigheid van een homogeen uitwendig elektrisch veld wordt in het Onsager-model de wisselwerking van het centrale deeltje met de andere deeltjes in rekening gebracht als

a) een lange afstandscomponent, waarin het omringend dielectricum de werking van de ladingen, die het uitwendig veld veroorzaken, zodanig modifiëert dat op het centrale deeltje het *holteveld* werkt:

*) Reeds in 1931 gebruikte Bell^{1.13)} een dergelijk model, zonder daar echter de consequenties uit te trekken, die later tot de Onsager-theorie leidden.

$$\vec{E}_h = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E}_u \quad (1.9)$$

b) een korte afstandswisselwerking van de deeltjes in de vorm van het *reactieveld* \vec{R} .

De tweede bijdrage wordt volgens de macroscopische wetten van de electrostatica berekend. Deze komt tot stand doordat een puntdipool $\vec{\mu}$ in het centrum van de holte het omringend diëlectricum polariseert, waardoor binnen de holte een homogeen veld

$$\vec{R} = f\vec{\mu} \quad (1.10)$$

ontstaat, met:

$$f = \frac{1}{r^3} \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \quad (1.11)$$

als r de straal van de holte is.

Voor niet-polaire diëlectrica bestaat $\vec{\mu}$ alleen uit het geïnduceerde moment $\alpha\vec{E}_i$, waarin \vec{E}_i de som van holte- en reactieveld is:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_h + \vec{R} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E}_u + f\alpha\vec{E}_i \quad (1.12)$$

Oplossen van \vec{E}_i uit deze vergelijking geeft:

$$\vec{E}_i = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{1}{1 - f\alpha} \vec{E}_u \quad (1.13)$$

Het gemiddeld geïnduceerd moment per deeltje wordt dus

$$\vec{m}_{\text{ind}} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{\alpha}{1 - f\alpha} \vec{E}_u \quad (1.14)$$

de polarisatie verkrijgt men door vermenigvuldiging met het aantal deeltjes per volume-eenheid:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}_u = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{N\alpha}{1 - f\alpha} \vec{E}_u \quad (1.15)$$

Schrijft men deze formule in de vorm

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N\alpha \left[\frac{1}{\frac{4}{3}\pi Nr^3} + \frac{9\epsilon \left(1 - \frac{1}{\frac{4}{3}\pi Nr^3}\right)}{(\epsilon + 2)(2\epsilon + 1)} \right] \quad (1.16)$$

dan is gemakkelijk te zien dat deze overgaat in de formule van Clausius-Mossotti voor

$$\frac{4}{3} \pi Nr^3 = 1 \quad (1.17)$$

d. w. z. als alle holten in het Onsagermodel samen juist het gehele volume van het diëlectricum innemen.

Zoals reeds vermeld maakte Onsager deze veronderstelling om zijn theorie in overeenstemming te brengen met de formule van Clausius-Mossotti. Uit (1.13) en (1.17) samen volgt dan ook weer de uitdrukking van Lorentz voor het inwendige veld.

In 1942 merkte Böttcher op dat de veronderstelling van Onsager omtrent de waarde van r onnodig is en dat men integendeel de relatie (1.14) kan gebruiken als een verbeterde Clausius-Mossotti formule, waarmee men zowel α als r uit de meetgegevens kan berekenen. Hij voerde een grafische methode voor dit doel in, die uitgaat van de volgende schrijfwijze van (1.14):

$$\frac{12 \pi N \epsilon}{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)} = \frac{1}{\alpha^*} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{r^3} \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \quad (1.18)$$

Uit (1.18) blijkt namelijk direct dat als α en r inderdaad moleculaire constanten zijn, een grafiek van $1/\alpha^*$ tegen $(2\epsilon - 2)/(2\epsilon + 1)$ een rechte lijn moet leveren. De tangens van de hoek die deze rechte maakt met de abcis is gelijk aan de factor $1/r^3$; het snijpunt van de rechte met de ordinaat geeft $1/\alpha$. Op deze wijze kunnen voor de moleculen van een zuivere stof zowel de polariseerbaarheid als de holtestraal bepaald worden uit metingen van de diëlectrische constante en de dichtheid, waarbij door middel van een variatie van temperatuur of druk het aantal deeltjes per volume-eenheid varieert wordt. Uit de door Böttcher en medewerkers in verschillende gevallen uitgevoerde berekeningen blijkt echter dat soms geen rechte wordt verkregen. In dat geval kan uiteraard de door Böttcher voorgestelde methode voor de berekening van α en r niet gebruikt worden. De vergelijkingen (1.8) en (1.18) gelden eveneens voor de optische polariseerbaarheid α_v indien de diëlectrische constante vervangen wordt door het kwadraat van de brekingsindex n_v bij een frequentie v . Door deze substitutie ontstaat uit vergelijking (1.8) na enige herleiding de formule van Lorentz-Lorenz voor een enkelvoudige stof:

$$\frac{n_v^2 - 1}{n_v^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{d}{M N_A} \cdot \alpha_v \quad (1.19)$$

Uit vergelijking (1.18) volgt met dezelfde substitutie en enige herleiding:

$$\frac{(n_v^2 - 1)(2n_v^2 + 1)}{12 \pi n_v^2} = N \cdot \alpha_v^* \quad (1.20)$$

met

$$1/\alpha_v^* = 1/\alpha_v - 1/r^3 \frac{2 n_v^2 - 2}{2 n_v^2 + 1} \quad (1.20a)$$

§ 3. De extrapolatie van de optische polariseerbaarheid naar oneindige golflengte

De uit de diëlectrische constante berekende polariseerbaarheid α_E van een niet-polair molecuul wordt gewoonlijk beschouwd additief te zijn opgebouwd uit twee bestanddelen: de electronenpolariseerbaarheid α_e (veroorzaakt door verschuiving van de electronenwolk van een molecuul ten opzichte van de atoomkernen) en de atoompolariseerbaarheid α_a (toegeschreven aan een onderlinge verplaatsing van kernen van atomen of atoomgroepen):

$$\alpha_E = \alpha_e + \alpha_a \quad (1.21)$$

De indeling in atoom- en electronenpolariseerbaarheid komt in feite neer op een indeling naar de frequentieafhankelijkheid: de electronenpolariseerbaarheid bereikt maximale waarden in het ultra-violette en zichtbare spectraalgebied, de atoompolarisatie daarentegen in het infrarood.

De afhankelijkheid van de polariseerbaarheid α_ν van de frequentie ν , wordt veelal beschreven met dispersieformules die gebaseerd zijn op het model van de harmonische oscillator^{1,16}). Hoewel dit model vrij eenvoudig is, zijn de uitkomsten goed in overeenstemming met het experiment. De benaderingsformule, die aldus wordt afgeleid voor de betrekking tussen de frequentie ν en de bijbehorende polariseerbaarheid α_ν is:

$$\frac{1}{\alpha_\nu} = \frac{1}{\alpha_0} - \frac{\nu^2}{A} \quad (1.22)$$

Indien α_ν de met een van de formules (1.19) of (1.20) berekende optische polariseerbaarheid voorstelt, is α_0 de electronenpolariseerbaarheid, d. w. z. de waarde van de limiet waartoe de optische polariseerbaarheid nadert bij extrapolatie naar de frequentie nul; A is voor een bepaald medium een constante. Indien de verschillen tussen de frequenties van de polariserende velden en de eigen frequenties van de bewegende ladingen in het molecuul klein zijn, is (1.22) geen goede benadering meer. In deze gevallen wordt de dispersie beschreven met een machtreeks in $1/\nu^2$, zodat meerdere constanten nodig zijn. Ook worden grafische extrapolatiemethoden gebruikt.

De atoompolarisatie zou in principe op dezelfde manier kunnen worden berekend uit metingen van de brekingsindices in het infrarode spectraalgebied. De techniek van dergelijke metingen is echter nog niet voldoende ver gevorderd om deze met de vereiste nauwkeurigheid uit te voeren, zodat men bij polaire moleculen vooralsnog moet volstaan met het maken van een schatting van deze polarisatie. Bij niet-polaire moleculen is de atoompolarisatie te berekenen uit het verschil tussen de

diëlectrische polarisatie bij quasi-statische velden en de ge-extrapoleerde electronenpolarisatie (zie b.v. hoofdstuk III van dit proefschrift).

§ 4. *Statistisch-mechanische theorie der niet-polaire diëlectrica*

De theorieën die in de voorgaande paragrafen werden besproken zijn in wezen niet-moleculair: dit komt bijvoorbeeld tot uitdrukking in het vrijwel geheel ontbreken van moleculaire parameters in de formules, waartoe zij leiden. Een uitzondering is het voorkomen van de holtestraal als onafhankelijke parameter in de uitdrukkingen die uit de berekeningsmethode van Böttcher volgen, hoewel deze grootte op een betrekkelijk grof molecuulmodel betrekking heeft.

Een principieel andere methode om de moleculaire wisselwerking in de theorie der elektrische polarisatie in rekening te brengen is de statistisch-mechanische. Hierin worden vergelijkingen opgesteld, die de wisselwerkingsenergie tussen een willekeurig molecuul en alle overige moleculen in het beschouwde volume beschrijven als een functie van de onderlinge afstand en oriëntatie. Kirkwood^{1.6)} en ook Yvon^{1.4)} hebben als eersten statistisch-mechanische theorieën over de polarisatie van niet-polaire diëlectrica ontwikkeld. In deze theorieën worden allereerst enige belangrijke, vereenvoudigende veronderstellingen gemaakt: de moleculen worden beschouwd als isotrope deeltjes voor wat betreft alle fysische eigenschappen op één na: een geïnduceerd dipoolmoment in de richting van het locale veld, evenredig met dit veld en met de polariseerbaarheid α van het deeltje. Hierdoor is alleen de plaats van de moleculen van belang en behoeft met oriëntatie geen rekening gehouden te worden, aangezien de potentiële energie alleen een functie van de onderlinge afstand is. Een tweede veronderstelling is dat de geïnduceerde dipool alle fluctuaties in het inwendige veld zonder merkbare vertraging kan volgen, zodat op elk ogenblik het geïnduceerde dipoolmoment in molecuul i tengevolge van het locale veld daar ter plaatse beschreven kan worden door:

$$\vec{m}_i = \alpha \vec{E}_i \quad (1.23)$$

Hierbij geldt voor het locale veld:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 + \sum_k^K \lambda_{ij} \vec{m}_j \quad (1.24)$$

waarbij $\lambda_{ii} = 0$. In deze formule stelt \vec{E}_0 de bijdrage tot het locale veld voor, die afkomstig is van het uitwendige veld \vec{E}_u .

De tensor λ_{ij} beschrijft de elektrische wisselwerking tus-

sen dipool \bar{m}_i en dipool \bar{m}_j als functie van de onderlinge afstand \bar{r}_{ij} . Daar de moleculen isotroop polariseerbaar worden verondersteld zijn er geen oriëntatietermen in λ_{ij} . De sommering is uitgevoerd over alle moleculen in het beschouwde volume, K in getal. De grootte van \bar{E}_0 hangt samen met het uitwendige veld \bar{E}_u en de vorm van het volume waarin de beschouwde moleculen zich bevinden. Door combinatie van de vergelijkingen (1.23) en (1.24) verkrijgt men een vergelijking, die het geïnduceerde dipoolmoment van het i -de molecuul uitdrukt in de geïnduceerde dipoolmomenten van alle overige moleculen. Voor ieder van deze moleculen geldt echter - afgezien van de indicering - dezelfde vergelijking. Door substitutie met passende keuze van de indices kan men dan achter-eenvolgens alle dipoolmomenten in het rechterlid van de vergelijking elimineren en ontstaat de reeksontwikkeling:

$$\bar{m}_i = \bar{E}_0 \left\{ \alpha + \alpha^2 \sum_j^K \lambda_{ij} + \alpha^3 \sum_j^K \sum_k^K \lambda_{ij} \lambda_{jk} + \dots \right\} \quad (1.25)$$

De polarisatie \bar{P} , welke door het uitwendige veld \bar{E}_u in een volume-eenheid wordt geïnduceerd, is

$$\bar{P} = N \cdot \langle \bar{m}_i \rangle \quad (1.26)$$

waarbij $\langle \bar{m}_i \rangle$ het gemiddelde dipoolmoment van een molecuul voorstelt en N het aantal moleculen per volume-eenheid.

Pas bij de berekening van $\langle \bar{m}_i \rangle$ worden statistisch-mechanische methodes gebruikt (Fuller Brown ^{1.29}); hiervoor zijn nodig:

1° $U(r) = U(r_1, r_2, \dots, r_K)$, de potentiële energie van het systeem als functie van alle coördinaten van de deeltjes.

2° De moleculaire distributie functies

$$\nu_{1,2,\dots,h}(h) = \frac{K!}{(K-h)!} \frac{\int e^{-U(\bar{r})/kT} dV_{h+1} dV_{h+2} \dots dV_K}{\int e^{-U(\bar{r})/kT} dV_1 dV_2 \dots dV_K} \quad (1.27)$$

dat wil zeggen het aantal manieren waarop de volume elementen dV_1, dV_2, \dots, dV_h gelijktijdig bezet kunnen zijn door h verschillende maar niet nader aangeduide moleculen, terwijl de overige $(K-h)$ moleculen zich op willekeurige wijze over de resterende volume-elementen dV_{h+1} tot en met dV_K verdelen. Het is duidelijk dat $\nu^{(1)} = N$, het aantal deeltjes per volume-eenheid.

Substitutie van deze moleculaire distributiefuncties in vergelijking (1.25) en (1.26) geeft de volgende uitdrukking voor de polarisatie:

$$\begin{aligned} \bar{P} = v^{(1)} \langle \bar{m}_i \rangle = \bar{E}_0 \{ \alpha v^{(1)} + \alpha^2 \int \lambda_{1,2} v_{1,2}^{(2)} dV_2 + \\ + \alpha^3 [\int \lambda_{1,2} \lambda_{2,1} v_{1,1}^{(2)} dV_2 + \int \lambda_{1,2} \lambda_{2,3} v_{1,2,3}^{(3)} dV_2 dV_3] + \dots \} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Een gebruikelijker vorm van deze vergelijking is die, waarbij de polarisatie wordt uitgedrukt als functie van het uitwendige veld; deze luidt:

$$\begin{aligned} \bar{E}_u + \frac{4\pi\bar{P}}{3} = \bar{P} \left\{ \frac{1}{v^{(1)\alpha}} - \alpha \left[\lambda_{1,2} \lambda_{2,1} \frac{v_{1,2}^2}{(v^{(1)})^2} dV_2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \int \lambda_{1,2} \lambda_{2,3} \left\{ \frac{v_{1,2,3}^3}{(v^{(1)})^2} - \frac{v_{1,2}^{(2)} v_{2,3}^{(2)}}{(v^{(1)})^3} \right\} dV_2 dV_3 \right] \dots \right\} \end{aligned} \quad (1.29)$$

Het linker lid van deze vergelijking komt overeen met

$$\frac{\epsilon + 2}{\epsilon - 1} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \bar{P}$$

Indien alleen de eerste term van het rechter lid in aanmerking wordt genomen ontstaat met $v^{(1)} = N$ de formule van Clausius-Mossotti.

Bij de berekening van de volgende termen van de reeks (1.29), die als een correctie op de Clausius-Mossotti formule beschouwd kunnen worden, treden enige ernstige moeilijkheden op, daar hiervoor zowel $v^{(2)}$ als $v^{(3)}$ bekend moeten zijn. Voor gassen bij middelmatige druk is het mogelijk deze verdelingsfuncties in een reeksontwikkeling te schrijven maar voor vloeistoffen is dit nog niet gelukt. Kirkwood gebruikt voor deze berekening enige benaderingsformules waarvan de betrouwbaarheid twijfelachtig is. Ook andere onderzoekers geven correcties voor de Clausius-Mossotti formule, die eveneens gebaseerd zijn op benaderingsmethodes voor de distributiefuncties van de moleculen, de toepassingsmogelijkheden blijven echter beperkt tot zeer eenvoudige molecuulsoorten 1.23) 1.24).

Hoewel dus vergelijking (1.28) in principe aangeeft hoe de correctie aangebracht kan worden en welke gegevens nodig zijn voor de berekening hiervan, is het in de praktijk nog niet mogelijk de benodigde gegevens te berekenen. Wel wordt uit deze beschouwing duidelijk waarom eenvoudige formules als (1.8) en (1.18) niet de ingewikkelde moleculaire wisselwerking geheel bevredigend zullen kunnen beschrijven.

Kirkwood ^{1.6)} geeft een benaderingsformule voor vergelijking (1.27) waarin evenals in de formule van Böttcher één parameter voorkomt. De benadering berust op de veronderstelling dat de moleculen zijn te beschouwen als volkomen harde bollen, die geen aantrekkingskracht op elkaar uitoefenen, terwijl alleen met binaire wisselwerking rekening wordt gehouden.

De met deze formule verkregen resultaten zijn gelijkwaardig aan die, welke verkregen worden met de methode van Böttcher. In principe is de formule van Kirkwood toegankelijk voor verfijning ^{1.23)}. Voor eenvoudige niet-polaire moleculen (b.v. argon) zijn uitgaande van de theorie van Kirkwood berekeningen uitgevoerd door De Boer, Van der Maessen en Ten Seldam ^{1.28)}.

De resultaten van deze berekeningen zijn echter uitsluitend te gebruiken voor éénatomige moleculen, zodat voor de stoffen die in deze dissertatie werden behandeld geen verbetering van de gebruikte methodes te verwachten is.

§ 5. De diëlectrische constante van mengsels van niet-polaire componenten

In de loop van de laatste honderd jaar zijn tal van empirische, semi-empirische en theoretische formules opgesteld, die de diëlectrische constante ϵ_m van een mengsel van niet-polaire componenten uitdrukken als functie van de diëlectrische constanten ϵ_i en de „volumebijdragen” φ_i van de componenten.

Met de „volumebijdragen” zijn bedoeld de volumina van de hoeveelheden zuivere componenten die gemengd moeten worden om een ml van het mengsel van gegeven samenstelling te verkrijgen. Derhalve worden deze volumebijdragen φ_i gegeven door:

$$\varphi_i = g_i \cdot \frac{d_m}{d_i} \quad (1.30)$$

waarin d_i en d_m de dichtheden van respectievelijk de component i en het mengsel voorstellen, terwijl g_i de gewichtsfractie van component i is.

De belangrijkste formules voor ϵ_m zijn:
Gladstone-Dale ^{1.17)} (1863):

$$\sqrt{\epsilon_m} - 1 = \sum_i \varphi_i \{ \sqrt{\epsilon_i} - 1 \} \quad (1.31)$$

Dieterici ^{1.18)} (1922):

$$\sqrt[4]{\epsilon_m} - 1 = \sum_i \varphi_i \{ \sqrt[4]{\epsilon_i} - 1 \} \quad (1.32)$$

Johst ^{1.19)} (1883):

$$\frac{\sqrt{\epsilon_m} - 1}{\sqrt{\epsilon_m} + 2} = \sum_i \varphi_i \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_i} - 1}{\sqrt{\epsilon_i} + 2} \right\} \quad (1.33)$$

Böttcher ^{1.20)} (1940):

$$\epsilon_m = \sum_i \varphi_i \epsilon_i \quad (1.34)$$

Lichtenecker ^{1.21)} (1924):

$$\ln \epsilon_m = \sum_i \varphi_i \ln \epsilon_i \quad (1.35)$$

Clausius ^{1.12)} (1879) en Mossotti ^{1.10)} (1847):

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \sum_i \varphi_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \quad (1.36)$$

Eykman ^{1.22)} (1919):

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 0.4} = \sum_i \varphi_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 0.4} \quad (1.37)$$

Van deze formules leidt slechts die van Clausius-Mossotti tot een eenvoudige moleculaire interpretatie. Uit de formule van Clausius-Mossotti voor een enkelvoudige stof (1.3) volgt:

$$\alpha_i = \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \cdot \frac{3 M_i}{4\pi d_i \cdot N_A} \quad (1.38)$$

De polarisatie \vec{P}_m per ml van een niet-polair mengsel is gegeven door:

$$\vec{P}_m = \sum_i N_i \alpha_i (\vec{E}_i)_i \quad (1.39)$$

waarin N_i het aantal deeltjes van soort i in een ml mengsel voorstelt en $(\vec{E}_i)_i$ het inwendige veld ter plaatse van die deeltjes. Gebruikt men voor $(\vec{E}_i)_i$ de uitdrukking van Lorentz

$$(\vec{E}_i)_i = \frac{\epsilon_m + 2}{3} \cdot \vec{E}_u \quad (1.40)$$

en de uit de definitie voor \vec{P}_m volgende betrekking

$$\vec{P}_m = \frac{\epsilon_m - 1}{4\pi} \cdot \vec{E}_u \quad (1.41)$$

dan volgt uit (1.38) en (1.39) de mengwet van Clausius-Mossotti.

Dat zoveel verschillende mengformules zijn voorgesteld is mede een gevolg van het feit dat de diëlectrische constanten van de verschillende niet-polaire stoffen onderling weinig verschillen, zodat het niet moeilijk is een functie van ϵ_i en φ_i te vinden, die vrij goed de afhankelijkheid van ϵ_m van de mengverhouding weergeeft. De uitkomsten verkregen met de bovengenoemde formules (1.31) t/m (1.37) verschillen dan ook

meestal onderling niet meer dan 3‰, zoals in hfdst. IV zal worden aangetoond. Dit was ook de reden waarom Böttcher voorstelde de meestal nogal gecompliceerde mengwetten te vervangen door de eenvoudige relatie (1.34), die een goede benadering van de formules van Clausius-Mossotti geeft, mits de dilatatie of contractie niet te groot is.

Belangrijker dan de vraag in hoeverre de genoemde formules onderling verschillen, is de vraag in hoeverre de hiermede berekende waarden van de diëlectrische constanten van mengsels overeenstemmen met de experimenteel gevonden waarden. Hierop zal in hfdst. IV uitvoerig worden ingegaan.

Het staat geenszins vast dat het mogelijk moet zijn de diëlectrische constante van een mengsel exact weer te geven door een uitdrukking, waarin alleen de diëlectrische constanten en de volumefracties van de zuivere componenten voorkomen. Integendeel, er zijn goede gronden om aan te nemen dat een dergelijke generalisatie niet geoorloofd is. Böttcher heeft namelijk aangetoond dat men, uitgaande van het feit dat het inwendige veld ter plaatse van verschillende soorten van deeltjes een verschillende waarde heeft, uitdrukkingen voor ϵ_m vindt, waarin een of meer parameters voorkomen, die voor iedere deeltjessoort een andere waarde hebben.

Een voorbeeld van een dergelijke parameter is de verhouding $\beta = \alpha/r^3$ waarin α de polariseerbaarheid van het deeltje en r de zogenaamde holtestraal van het door Bell, Onsager en Böttcher gebruikte model van een moleculaire dipool in een continu diëlectricum voorstelt.

De theorie van Onsager leidt tot de mengformule:

$$\frac{(\epsilon_m - 1)(2\epsilon_m + 1)}{12\pi\epsilon_m} = \sum_{i=1}^n \frac{g_i}{M_i} d_m \cdot N_A \frac{\alpha_i}{1 - \beta_i \frac{2\epsilon_m - 2}{2\epsilon_m + 1}} \quad (1.43)$$

met

$$\frac{(\epsilon_i - 1)(2\epsilon_i + 1)}{12\pi\epsilon_i} = \frac{d_i}{M_i} N_A \cdot \frac{\alpha_i}{1 - \beta_i \frac{2\epsilon_i - 2}{2\epsilon_i + 1}} \quad i=1, \dots, n$$

Het is uiteraard niet mogelijk uit deze $(n+1)$ vergelijkingen zowel de n parameters α_i als de n parameters β_i te elimineren, zodat de Onsager-theorie leidt tot een mengwet die een minder algemene vorm heeft dan de formules (1.31 t/m 1.37).

In hfdst. IV zal worden nagegaan in hoeverre systematische afwijkingen van de algemene mengwetten door laatstgenoemde verfijning van de theorie verklaard kunnen worden.

Nog specifiekere relaties moeten worden gebruikt als in

een bepaald mengsel speciale structuren optreden tengevolge van een door de aard van de moleculen bepaalde wisselwerking.

Niet alleen bij moleculen met een permanent elektrisch dipoolmoment, doch ook bij niet-polaire moleculen kan tengevolge van de moleculaire interactiekrachten een min of meer geordende vloeistofstructuur voorkomen, die zelfs bij temperaturen ver boven het smeltpunt behouden kan blijven. Ook komt het voor dat clusters, adducten of dubbelmoleculen gevormd worden.

Dergelijke structuren heeft men o. a. aan kunnen tonen met behulp van röntgendiffractie en smeltpuntsdiagrammen terwijl volgens sommige onderzoekers ook magnetische quadrupool-resonantie een mogelijkheid biedt om adductvorming aan te tonen ^{1.32)}. Bijvoorbeeld werd reeds in 1932 door Menke ^{1.26)} met behulp van röntgendiffractie gevonden, dat in vloeibaar tetrachloorkoolstof gebieden met een geordende structuur voorkomen. Als mogelijke oorzaak noemde hij het richtende effect van de quadrupool - wisselwerking tussen de tetrachloorkoolstof-moleculen. Ook bij vloeibaar helium zijn met behulp van röntgendiffractie structuur-analyses uitgevoerd evenals bij vloeibaar zwavel ^{1.33)}. Een voorbeeld van de tweede analysemethode werd beschreven door Baud ^{1.25)}, die met behulp van smeltdiagrammen van het binaire systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$ het bestaan van een adduct met de samenstelling $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ aantoonde. Kapustinski en Drakin ^{1.31)} bevestigden deze waarnemingen. Zij bepaalden ook de smeltdiagrammen van de systemen $\text{CBr}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$ en $\text{CJ}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$ en toonden aan dat de stabiliteit van de adducten tussen benzeen en de tetrahaloogenmethanen afneemt in de volgorde F, Cl, Br, J. Ook dit effect kan worden verklaard door de hypothese dat de binding tussen de twee moleculen tot stand komt door quadrupoolwisselwerking; deze interactie neemt namelijk bij toeneemende grootte van het haloogenatoom in sterke mate af.

Rekening moet worden gehouden met de mogelijkheid dat niet-polaire moleculen een polair adduct vormen, al kan hierbij slechts een klein dipoolmoment verwacht worden. Een mengsel van niet-polaire vloeistoffen, waarin een dergelijke adductvorming optreedt, zal een hogere diëlectrische constante hebben dan op grond van niet met adductvorming rekening houdende mengwetten berekend wordt.

Om de bijdrage van dergelijke adducten tot de totale polarisatie te kunnen berekenen moeten hun concentratie en dipoolmoment bekend zijn. Uit de diëlectrische metingen kan één van deze grootheden berekend worden, mits de andere op een onafhankelijke wijze bepaald is. In hfdst. IV zal hierop nader worden ingegaan.

Literatuur

1. 1) C. J. F. Böttcher, „Theory of electric polarisation”, pag. 203, Amsterdam (1952).
1. 2) G. Briegleb, *Z. Physik. Chemie B* 16, 249 ('32).
1. 3) J. W. Williams and F. Ogg, *J. Am. Chem. Soc.* 50, 94 ('28).
1. 4) J. Yvon, *C. R. Acad. Sci. Paris* 202, 35-37 ('36).
1. 5) W. Fuller Brown jr., *J. Chem. Phys.*, 18, 1193-1200 ('50).
1. 6) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 4, 592-601 ('36).
1. 7) H. A. Lorentz, *Verh. Kon. Acad. v. Wetenschappen*, Amsterdam 1879.
1. 8) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 ('36).
1. 9) C. J. F. Böttcher, *Physica* 9, 937 en 945 ('42).
1. 10) O. F. Mossotti, *Bibl. Univ. Modena* 6, 193 (1847).
1. 11) J. R. Partington, „An advanced treatise on physical chemistry IV, pag. 538, London ('54).
1. 12) R. Clausius, „Die mechanische Wärmetheorie II, 70, 93, Braunschweig (1879).
1. 13) R. P. Bell, *Trans. Far. Soc.* 27, 797 ('31).
1. 14) C. J. F. Böttcher, *Rec. trav. chim.* 65, 39 ('46).
1. 15) K. Fajans, *Z. Elektrochem.* 34, 502 ('28).
1. 16) C. J. F. Böttcher, „Theory of electric polarisation”, pag. 240 e. v. Amsterdam ('52).
1. 17) J. H. Gladstone and J. Dale, *Phil. Trans.* 153, 317 (1863).
1. 18) Dieterici, *Ann. Phys.* 67, 337 ('22).
1. 19) Johst, *Ann. Phys.* 20, 47, 1883.
1. 20) C. J. F. Böttcher, „De diëlectrische constante van vloeistoffen, Diss. Leiden ('40).
1. 21) K. Lichtenecker, *Phys. Zeitschr.* 25, 169, 193 und 225 ('24).
1. 22) J. F. Eykman, *Recherches réfractométriques*, Haarlem (1919).
1. 23) L. Jansen en P. Mazur, *Physica* 21, 193-207 ('55).
1. 24) P. Mazur en L. Jansen, *Physica* 21, 208-218 ('55).
1. 25) Baud, *Ann. Chim. et de Phys.* (8), 29, 136 ('13).
1. 26) H. Menke, *Physikal. Z.* 33, 593 ('32).
1. 27) H. A. Stuart und H. Volkmann, *Z. Physik.* 83, 461 ('33).
1. 28) J. de Boer, F. v. d. Maessen en C. A. ten Seldam, *Physica* 19, 265-278 ('52).
1. 29) W. Fuller Brown, *Handbuch der Physik XVII*, § 33, pag. 64-67.
1. 30) A. D. Buckingham, *Trans Far. Soc.* 53, 1660 ('57).
1. 31) A. F. Kapustinski and S. I. Drakin, *Bull. acad. sci. U. S. S. R. Classe sci. chim.* 435 ('42).
1. 32) J. Seiden, *Comt. Rend.* 240, 1419-21 ('54).
1. 33) J. A. Prins, *Physica* 20, 124 ('54).

Hoofdstuk 2

EXPERIMENTEEL GEDEELTE:
 GEBRUIKTE APPARATUUR EN
 ZUIVERING VAN DE VLOEISTOFFEN

§ 6. *Zuivering van de onderzochte vloeistoffen*

In eerste instantie werd de mate van zuiverheid van de vloeistoffen bepaald door enige fysische eigenschappen (brekingsindices bij verschillende golflengten, dichtheid, dielectriche constante en absorptiespectrum in het infrarode, zichtbare en ultra-violette frequentiegebied) te bepalen en de gevonden waarden te vergelijken met de in de literatuur opgegeven waarden.

Aldus werden tevens aanwijzingen verkregen omtrent de aard van eventuele verontreinigingen. Zo leidt bijvoorbeeld de aanwezigheid van polaire verontreinigingen in een niet-polaire vloeistof, tot een toeneming van de dielectriche constante; als de brekingsindex daalt, bestaat de verontreiniging uit moleculen met een kleinere polariseerbaarheid; de mate waarin cyclohexaan door benzeen verontreinigd is, kan quantitatief worden bepaald uit de lichtabsorptie bij 2450 Å; water, chloroform en andere asymmetrische molecuulsoorten in tetrachloorkoolstof verraden zich door hun infraroodabsorptiespectrum.

Indien een vloeistof verontreinigd bleek te zijn werd de voor de zuivering gekozen behandeling steeds zo vaak herhaald tot de gemeten fysische grootheden niet meer veranderden. Tenslotte werd de zuiverheid gecontroleerd langs gaschromatografische weg.

De voor de verschillende vloeistoffen toegepaste zuiveringsmethoden zijn de volgende:

Benzeen. Van het van Merck A. G. (Darmstadt) afkomstige product werden de dichtheden en de brekingsindices gemeten. Bovendien werd een reactie op thiopheen uitgevoerd^{2.1)}. De dichtheid bleek iets te hoog te zijn, de brekingsindex iets te laag, zodat het benzeen waarschijnlijk vochtig was. Daar geen meetbare hoeveelheid thiopheen kon worden aangetoond, werd het benzeen, na droging gedurende twee weken boven goed gereinigd natriumdraad, gedestilleerd door een glazen kolom van ongeveer 1 meter lengte met een verzilverde geëvacueerde mantel en een vulling van glazen ringetjes. Bij deze destillatie werden telkens monsters afgetapt ter con-

trôle van de brekingsindex en de dichtheid. Een eventuele verontreiniging, welke door een dergelijke destillatie niet verwijderd zou worden, is cyclohexaan, dat nagenoeg hetzelfde kookpunt, doch een lagere brekingsindex heeft. Na de destillatie werden de in tabel 1 genoemde fysische grootheden gemeten. De brekingsindices bleken niet lager te zijn dan in de literatuur wordt opgegeven, zodat geen aanwijzing gevonden werd voor de aanwezigheid van cyclohexaan. De dichtheden zijn iets lager dan in de literatuur wordt opgegeven, hetgeen waarschijnlijk door de goede droogmethode verklaard kan worden; de afwijking is echter klein in vergelijking tot de spreiding in de door andere onderzoekers gepubliceerde waarnemingen.

Tabel 1
Fysische constanten van benzeen

	Metingen uit de literatuur:	Eigen metingen:
n_d^{20}	1.5010 2.2) 2.3) 1.5011 2.4) 2.5) 2.6) 2.7) 1.5009 2.8) 2.9) 1.50115 2.10)	1.50120
n_d^{25}	1.49790 2.4) 1.49794 2.11) 1.49795 2.12) 1.49797 2.13) 1.49807 2.14) 2.15) 1.4981 2.25) 2.31)	1.49799
n_d^{30}	1.49486 2.27)	1.49480
$n_{He_y}^{20}$	1.5012 2.8)	1.50131
$n_{He_g}^{20}$	1.5110 2.8)	1.51062
	0.87900 2.6) 2.17) 2.16) 0.87903 2.4) 0.87888 2.18) 0.87890 2.5) 2.7) 0.87893 2.19) 0.8791 2.20)	0.87885
d_4^{25}	0.87368 2.4) 2.21) 2.23) 2.24) 0.87360 2.22) 0.87363 2.12) 0.87366 2.15) 2.14) 0.87367 2.14) 0.87370 2.17) 2.25) 0.87376 2.13)	0.87353
d_4^{20}	0.86844 2.26) 0.86836 2.21) 0.8685 2.17) 0.86840 2.27)	0.86821
d_4^{40}	0.85769 2.29) 0.8576 2.17) 0.8573 2.28)	0.85755

Bij de gaschromatografische contrôle werden geen verdere verontreinigingen gevonden.

Cyclohexaan. Van het van Merck A. G. (Darmstadt) afkomstige product werd het ultra-violet absorptie-spectrum in de nabijheid van 2450 Å bepaald teneinde na te gaan of benzeen aanwezig was. Uit de lichtabsorptie bleek dat het preparaat met ongeveer 2,5‰ benzeen verontreinigd was. Daarom werd volgens de methode van Pestemer^{2,30)}, een percolatie over een silicagel-kolom uitgevoerd. De silicagel was nog niet voor andere doeleinden gebruikt en goed schoon en droog. Het aldus behandelde cyclohexaan bevatte geen meetbare hoeveelheid benzeen meer, zoals uit een contrôle-bepaling van het absorptiespectrum bleek. Na destillatie werd het cyclohexaan boven natriumdraad bewaard en gebruikt voor de metingen. De gaschromatografische contrôle gaf namelijk geen aanwijzingen voor verdere verontreinigingen, terwijl de gemeten fysische constanten goed bleken overeen te komen met de in de literatuur opgegeven waarden (zie tabel 2).

Tabel 2
Fysische constanten van cyclohexaan

	Metingen uit de literatuur:	Eigen metingen:
n_d^{20}	1.42630 2.32) 1.42623 2.4) 1.4263 2.3)	1.42609
n_d^{25}	1.42358 2.32) 1.42354 2.4)	1.42350
d_4^{20}	0.77853 2.4) 0.77830 2.33)	0.77842
d_4^{25}	0.77389 2.4) 0.77383 2.21)	0.77369

n-Hexaan. Bij de zuivering van het door Merck A.G. (Darmstadt) geleverde n-hexaan werd dezelfde procedure gevolgd als bij cyclohexaan. In tabel 3 zijn de fysische constanten van het gezuiverde product opgegeven, samen met de waarden uit de literatuur. De hier gegeven waarden zijn goed met elkaar in overeenstemming. De gaschromatografische contrôle gaf ook hier geen aanwijzing voor verdere verontreiniging.

Tetrachloorkoolstof. Het van Merck A.G. (Darmstadt) afkomstige product werd met een infrarood-spectrofotometer gecontroleerd op de eventuele aanwezigheid van dichloormethaan, chloroform, water en andere asymmetrische moleculen. Het bleek hierbij, dat het product alleen met water verontreinigd was. Daarom werd het gedestilleerd uit een kolf

Tabel 3
Fysische constanten van n.-hexaan

	Metingen uit de literatuur:	Eigen metingen:
n_d^{20}	1.37490 2.36) 1.3750 2.35) 1.37499 2.32) 1.37506 2.34) 1.37486 2.4) 1.37518 2.56) 1.37510 2.37)	1.37494
n_d^{25}	1.37230 2.34) 1.37229 2.32) 1.37226 2.4) 1.37224 2.38)	1.37234
d_4^{20}	0.6595 2.17) 2.42) 2.56) 0.6594 2.41) 0.6593 2.40) 2.35) 0.65945 2.34) 0.65943 2.32) 0.65937 2.4)	0.65960
d_4^{25}	0.65502 2.34) 0.65481 2.4) 0.65490 2.32)	0.65504
d_4^{30}	0.65055 2.55) 0.65054 2.39) 0.6502 2.40) 0.6507 2.36)	0.65056

met een flinke hoeveelheid fosforpentoxyde en in bruine flessen opgevangen en bewaard. In zonlicht kunnen uit tetrachloorkoolstof en sporen water, trichloormethaan en andere

Tabel 4
Fysische constanten van tetrachloorkoolstof

	Metingen uit de literatuur:	Eigen metingen:
n_d^{20}	1.46044 2.18) 1.4602 2.43) 1.46023 2.44) 1.46026 2.45) 1.46036 2.10)	1.46032
n_d^{25}	1.45759 2.18) 1.45732 2.11) 1.45760 2.33)	1.45736
d_4^{20}	1.5939 2.17) 2.47) 1.5941 2.46) 1.5940 2.28) 2.48) 2.33)	1.58412
d_4^{25}	1.5843 2.17) 1.58445 2.18) 1.58452 2.21) 1.58454 2.24) 1.58458 2.11)	1.58443
d_4^{30}	1.57480 2.26) 2.17)	1.57487

producten gevormd worden, die de diëlectrische constante verhogen. Daar echter bleek dat na zes maanden de diëlectrische constante nog onveranderd was, mag worden aangenomen dat in die tijd geen merkbare hydrolyse van de tetra-chloorkoolstof met eventuele sporen water is opgetreden. De gevonden fysische grootheden zijn in tabel 4 vergeleken met de literatuur, waarbij blijkt dat de overeenstemming voldoende is. Bij de gaschromatografische contrôle werd geen verdere verontreiniging gevonden.

§ 7. *Meting van de dichtheden*

De dichtheden werden gemeten met een pyknometer van circa 5 ml voorzien van een gecalibreerde * hals en een ingeslepen stop.

De pyknometerinhoud werd berekend uit het gewichtsverschil van de volle en de lege pyknometer. Als ijkvloei-stof werd goed uitgekookt gedestilleerd water gebruikt, waarvan de dichtheid bij verschillende temperaturen uit literatuurgegevens bekend is ^{2,49}). De pyknometer werd gevuld met een injectiespuit waarop een lange naald van V2A-staal is gekit. Door de goed gedroogde naald voorbij de schaalverdeling in de capillair te steken werd voorkomen dat luchtbelletjes in de hals achterbleven.

Het vloeistofvolume werd afgelezen door de plaats van de meniscus in de capillaire hals te schatten, terwijl de pyknometer in een thermostaat met een glazen wand hing. De temperatuur van de thermostaat werd binnen $0,02^{\circ}\text{C}$ constant gehouden. Deze werd gecorrigeerd voor afwijkingen van de internationale temperatuurschaal. Zodra de meniscusaflezing twee achtereenvolgende minuten constant bleef (meestal na tien minuten) werd de pyknometer gedroogd en op een semi-microbalans gewogen. De weging werd uitgevoerd na ongeveer twintig minuten, zodra het gewicht bij twee achtereenvolgende proefwegingen constant bleef binnen 0,2 mg. Het gewicht van de pyknometer werd gecorrigeerd voor de opwaartse druk, waarbij de dichtheid van de vochtige lucht in de weegkamer en het s.g. van de messing gewichtjes in rekening werden gebracht. Door bij dezelfde temperatuur de pyknometer te vullen tot verschillende standen van de meniscus en

^{*)} Alvorens de schaalverdeling in de hals van de pyknometer te ijken, werd nagegaan of de diameter van de capillair ter plaatse van de schaal overal gelijk was. Hiertoe werd in de horizontaal liggende capillair een kleine kwikdruppel gebracht waarvan de lengte bij verschillende posities met de loupe werd afgelezen op de te calibreren schaal. Een lengteverandering van de kwikdruppel correspondeert met een variatie in de diameter. De binnendiameter van de capillaire hals was, evenals de afstand tussen de calibratiestreepjes 1 mm, zodat de nauwkeurigheid in de volumeaflezing ongeveer $0,1\text{ mm}^3$ bedroeg.

dan te wegen kon het volume van de gecalibreerde hals worden gemeten.

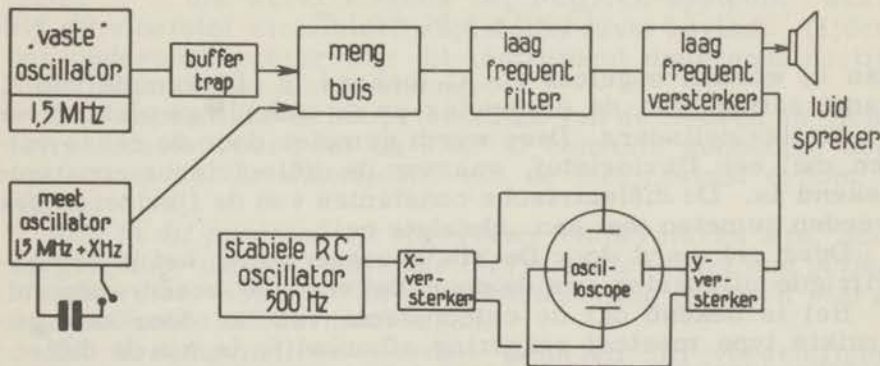
De meting van het volume van de pyknometer werd uitgevoerd voor een temperatuurtraject van 15° tot 50° C; berekend werd dat voor de volumeverandering van de gecalibreerde schaal in dit temperatuur interval, geen correctie nodig was.

De volgens deze methode gevonden dichtheden zijn reproduceerbaar tot op 0,004%.

§ 8. Meting van de diëlectrische constanten

De in dit proefschrift opgegeven diëlectrische constanten werden gemeten met een electrisch wisselveld bij een frequentie van ongeveer 1,5 MHz (megahertz).

De gebruikte meetapparatuur werkt volgens de „heterodyne beat” methode. Het principe hiervan is reeds beschreven door Stanhattan^{2.50}, Van Vessem^{2.51} en De Vos^{2.52}. Daar gebruik gemaakt werd van het door De Vos geconstrueerde apparaat, kan worden volstaan met de weergave van het blokdiagram (zie onderstaand schema).



Tijdens de meting blijft een van de oscillatoren op een frequentie van 1,5 MHz ingesteld, waarbij de stabiliteit zo is opgevoerd, dat de uitkomsten van de metingen niet beïnvloed worden door mogelijk optredende frequentieveranderingen van de oscillatoren. De frequentie van de tweede trillingskring wordt veranderd door de capaciteit van de meetcel en de precisiecondensatoren te variëren; bij het meten wordt ingesteld op steeds dezelfde verschilfrequentie tussen de beide oscillatoren. De capaciteit van de meetcel wordt berekend uit de waarden van de capaciteit van de precisiecondensatoren met en zonder de aangekoppelde meetcel.

De bij ons onderzoek gebruikte cel bestaat uit twee coaxiale, geplatineerde glascylinders in een glazen meetvat. De verbindingsdraden met de trillingskring zijn in dunne glazen

buizen ingesmolten en zo bevestigd, dat de bedradingscapaciteit zo laag mogelijk blijft.

Het meetvat heeft een volume van ongeveer 1 ml, zodat betrekkelijk weinig vloeistof nodig is. De toe- en afvoercapillairen hebben ingeslepen glazen stopjes. Dientengevolge treedt geen merkbare verdamping op.

Het capaciteitsverschil C_1 , dat op de precisiecondensatoren wordt afgelezen bij aan- en loskoppelen van de met droge lucht gevulde meetcel is gelijk aan:

$$C_1 = C_p + \epsilon_0 \cdot C_0 \quad (2.3.1)$$

waarbij C_p de capaciteit van de verbindingsdraden tussen de coaxiale cylinders en het meetcircuit is; C_0 is de capaciteit van de platina cylinders met droge lucht in de cel, en ϵ_0 de diëlectrische constante van lucht.

Na vulling van de cel met de te meten vloeistof wordt de meetprocedure herhaald: De waarde C_2 , welke nu voor de capaciteit van de precisiecondensatoren wordt afgelezen is gelijk aan:

$$C_2 = C_p + \epsilon_x \cdot C_0 \quad (2.3.2)$$

Uit:

$$C_2 - C_1 = (\epsilon_x - \epsilon_0) C_0 \quad (2.3.3)$$

kan ϵ_x worden opgelost als C_0 bekend is. De grootte van C_0 hangt samen met de dimensies en de onderlinge afstand van de platina cylinders. Deze wordt gemeten door de cel te vullen met een ijkvloeistof, waarvan de diëlectrische constante bekend is. De diëlectrische constanten van de ijkvloeistoffen werden gemeten met een „absolute cel”.

Deze cel werd door De Vos geconstrueerd; het is een gewijzigde uitvoering van de door Dekker^{2.53)} beschreven cel.

Het is bekend dat de celconstante van het door ons gebruikte type meetcel enigszins afhankelijk is van de diëlectrische constante van de vloeistof, tengevolge van de randeffecten van de cylinders en de verbindingsdraden. Daarom was het nodig de celconstante bij verschillende waarden van de diëlectrische constante te bepalen, door metingen met verschillende ijkvloeistoffen uit te voeren. Het bleek echter dat bij onze cel deze variatie gering is voor diëlectrische constanten kleiner dan negen, zo gering, dat een constante waarde gebruikt kan worden.

§ 9. *Meting van de brekingsindices*

De brekingsindices van de vloeistoffen werden gemeten in een refractometer van het Abbe-type (Bausch and Lomb precision refractometer type 33.45.03) met een afleesnauwkeurigheid van ongeveer twee eenheden in de vijfde decimaal van

de brekingsindex. De nauwkeurigheid, waarmee dit instrument ingesteld kan worden is soms minder dan de afleesnauwkeurigheid, en hangt samen met de gevoeligheid van het oog van de waarnemer voor licht van een bepaalde kleur.

Bij het meten wordt een grenslijn tussen licht en donker op een kruisdraad ingesteld; voor groen en geel licht is de instelling reproduceerbaar tot ongeveer twee eenheden in de vijfde decimaal, voor violet of rood licht daarentegen bedraagt de instellingsfout ongeveer 7 à 8 eenheden in deze decimaal. Het oorspronkelijke plan, ook de brekingsindex van de mengsels te meten, bleek onuitvoerbaar, daar in een Abbe-refractometer de te meten vloeistof zich capillair opgezogen in een spleet tussen twee prisma's bevindt. De tijdens de meting optredende verdamping wijzigt de samenstelling van het mengsel, tengevolge van de verschillende dampspanning van de componenten, hetgeen meting van het oorspronkelijke mengsel onmogelijk maakt.

Bij het ter beschikking staande instrument, was het niet mogelijk deze verdamping op eenvoudige wijze te voorkomen. In het begin van het onderzoek werd dan ook overwogen, de brekingsindex te meten van de verbeterde Van Heel-refractometer^{2.54}), die werkt volgens het Pulfrich-systeem, waarbij de vloeistof zich in een afgesloten cuvet bevindt. Tijdens ons onderzoek echter was dit instrument door constructiemoeilijkheden nog niet bruikbaar.

De temperatuur in het prismablok van de Bausch en Lomb refractometer werd tot op 0.02° C constant gehouden, door water met de circulatiepomp van de thermostaat erdoor te leiden.

Alle in dit proefschrift opgegeven temperaturen zijn, door vergelijking van de gebruikte thermometers met een geijkte standaardthermometer, in overeenstemming gebracht met de internationale temperatuurschaal.

De brekingsindices werden gemeten bij verschillende golflengten, waarbij de volgende lichtbronnen werden gebruikt:

Lichtbron:	Spectraallijn:	Golflengte:
Natrium-lamp type 93122 E Fabr. Philips	natrium D-lijn	5893 Å
Helium-lamp type 93098 E Fabr. Philips	gele helium-lijn	5875 Å
	groene helium-lijn	5016 Å
	rode helium-lijn	6678 Å
Kwik-lamp (lage druk) type 93136 E Fabr. Philips	groene kwik-lijn	5461 Å
	violette kwik-lijn	4358 Å

De helium-lijnen werden met interferentie filters gescheiden, de kwik-lijnen met Kodak Wratten-filters.

Literatuur

2. 1) A. I. Vogel, Textbook of organic Chemistry pag. 172, London (1954).
2. 2) N. A. Puschin and P. G. Matavulj, Z. physik. Chem. A 158, 290 ('32),
A 161, 341 ('32),
A 162, 415 ('32).
2. 3) J. M. Harrison and L. Berg, Ind. Eng. Chem. 38, 117 ('46).
2. 4) A. F. Forziati, A. R. Glasgow Jr., C. B. Willingham and F. D. Rossini, J. Research Nat. Bur. Standards 36, 129 ('46).
2. 5) L. C. Gibbons, J. F. Thompson, T. W. Reynolds, J. I. Wright, H. H. Chanan, J. M. Lamberti, H. F. Hipsher and J. V. Karabinos, J. Am. Chem. Soc. 68, 1130 ('46).
2. 6) E. A. Coulson, J. L. Hales and E. F. G. Herington, Trans. Far. Soc. 44, 636 ('48).
2. 7) A. V. Grosse and R. C. Wackher, Ind. Eng. Chem. (anal. ed.) 11, 614 ('39).
2. 8) T. M. Lowry and C. B. Allsopp., Proc. Roy. Soc. London, A113, 26 ('31)
2. 9) R. F. Marschner and W. P. Cropper, Ind. Eng. Chem. 38, 262 ('46).
2. 10) R. M. Davies, Phil. Mag. VII 21, 1 ('36).
2. 11) J. C. Hubbard, Z. physik. Chem. 74, 207 ('10).
2. 12) J. Barbaudy, J. Chim. phys. 23, 283 ('26).
2. 13) A. N. Campbell and S. I. Miller, Can. J. Research 25, 228 ('47).
2. 14) M. Wojciechowski and E. Smith, Roczniki Chem. 17, 118 ('37).
2. 15) D. R. Simonsen and E. R. Washburn, J. Am. Chem. Soc. 68, 235 ('46).
2. 16) M. Dezelic, Bull. Soc. Chim. Yougoslavie, 8, 139 ('37).
2. 17) S. Young, Sci. Proc. Soc. Dublin, N. S. XII, 374 ('10).
2. 18) M. A. Zmaczynski, J. chim. phys. 27, 503 ('30).
2. 19) H. T. Briscoe, J. B. Peel and P. L. Robinson, J. Chem. Soc. (London) 56 en 368 ('29).
2. 20) R. Weegmann, Z. physik. Chem. 2, 218 (1888).
2. 21) G. Scatchard, S. E. Wood and J. M. Mochel, J. Phys. Chem. 43, 119 ('39).
2. 22) A. L. Olsen, and E. R. Washburn, J. Am. Chem. Soc. 57, 303 ('35).
2. 23) E. P. Linton, J. Am. Chem. Soc. 62, 1945 ('40).
2. 24) C. J. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. (London) 487 ('36).
2. 25) A. V. Few and J. W. Smith, J. Chem. Soc. (London) 753 ('49).
2. 26) Bureau d'Etalons of Brussels ('26).

2. 27) J. M. A. de Bruyne, R. M. Davis and P. M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3936 ('33).
2. 28) E. B. Biron, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 42, 135 en 167 ('10).
2. 29) E. Cohen and J. S. Buy, *Z. physik. Chem.* B35, 271 ('37).
2. 30) M. Pestemer, *Angew. Chemie*, 63, 118 e. v. ('51).
2. 31) H. Tompa, *J. Chem. Phys.* 16, 292 ('48).
2. 32) J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, J. Overhoff en J. Smittenberg, *Rec. trav. chim.* 58, 329 ('39).
2. 33) C. Michielewicz, *Roczniki Chem.* 18, 718 ('38).
2. 34) A. F. Shepard, A. L. Henne and T. Midgley, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1948 ('31).
2. 35) C. O. Tongberg and F. Johnston, *Ind. Eng. Chem.* 25, 733 ('33).
2. 36) R. W. Dornte and C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 3546 ('30).
2. 37) H. M. Woodburn, K. Smith and H. Tetewsky, *Ind. Eng. Chem.* 36, 588 ('44).
2. 38) B. J. Mair, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 9, 457, 471 ('32).
2. 39) P. Bruylants: J. Timmermans, „Physico Chemical Constants of pure organic compounds” pag. 44, Amsterdam ('50).
2. 40) O. R. Quayle, R. A. Day and G. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 938 ('44).
2. 41) J. F. Lemons and W. A. Felsing, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 46 ('43).
2. 42) P. L. Cramer and M. J. Mulligan, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 373 ('36).
2. 43) R. Fischer and T. Reichel, *Mikrochemie ver. mit Microchim Acta* 31, 102 ('43).
2. 44) E. Stearn and C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1667 ('34).
2. 45) C. P. Smyth and E. W. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* 51, 2646 ('29).
2. 46) E. J. Cowley and J. R. Partington, *J. Chem. Soc. (London)* 1184 ('36).
2. 47) Y. Morino, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)* 23, 49 ('33).
2. 48) E. Efring, Thesis, Lund ('38).
2. 49) N. E. Dorsey, *Properties of Ordinary-water substance* pag. 202, New York ('40).
2. 50) J. Stanhattan, *Rev. Sci. Instr.* 5, 334 ('34).
2. 51) J. C. van Vessem, *Dissertatie Utrecht* ('47).
2. 52) F. C. de Vos, *Rec. trav. chim.* 69, 1157 ('50).
2. 53) A. J. Dekker and J. Clay, *Physica* 10, 768 ('43).
2. 54) A. C. van Heel, *Appl. sci. Res. section B* vol 2, 467 ('52).
2. 55) Bureau d'Etalons of Brussels ('28).
2. 56) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc. (London)* 133, ('46).

Hoofdstuk III

DE POLARISEERBAARHEID VAN
DE ONDERZOCHE MOLECUULSOORTEN§ 10. *De berekeningsmethoden en de bereikte nauwkeurigheid*

Ter vergelijking van de verschillende berekeningsmethoden werd uit de metingen aan enkelvoudige niet-polaire vloeistoffen op twee manieren de polariseerbaarheid van de desbetreffende molecuulsoort berekend. De ene methode gaat uit van de formules van Clausius-Mossotti en van Lorentz-Lorenz; de andere is de grafische methode van Böttcher, welke berust op een vergelijking van Onsager.

Uit de dichtheid en de brekingsindices bij zes verschillende golflengten werd met behulp van formule (1.19) de waarde van de „optische polariseerbaarheid” α_v bij die golflengten berekend. Door extrapolatie naar frequentie nul werd uit de gevonden waarden van α_v de electronenpolariseerbaarheid α_e bepaald. Voor deze extrapolatie werd gebruik gemaakt van vergelijking (1.22).

De relatieve nauwkeurigheid van een met formule (1.19) berekende polariseerbaarheidswaarde wordt in hoofdzaak bepaald door de mogelijke absolute fout in de factor $(n^2 - 1)$, daar een absolute fout in n^2 zich het meest in deze factor doet gelden. Zoals in hoofdstuk II werd uiteengezet, bedraagt de mogelijke absolute fout in de waarde van de brekingsindex twee tot acht eenheden in de vijfde decimaal, afhankelijk van de golflengte van het bij de meting gebruikte licht.

Naast bovengenoemde absolute fout in de waarde van de brekingsindex kan tevens een systematische fout optreden indien de optische dichtheid van de lucht, die de prisma's van de refractometer omringt, een andere waarde heeft dan tijdens de ijking van het prisma. Uit de metingen van Tilton en Taylor^{3.1)} blijkt, dat een dergelijke systematische fout in de brekingsindex in hoofdzaak afhangt van het kooldioxydegehalte van de lucht in de meetkamer; een CO₂-molecuul heeft namelijk een veel grotere polariseerbaarheid dan een O₂- of N₂-molecuul. Onder normale omstandigheden komt echter de bedoelde fout eerst in de zesde decimaal van de brekingsindex tot uitdrukking. Derhalve is deze fout verwaarloosbaar klein in vergelijking met de mogelijk optredende absolute fout in onze metingen. De mogelijke procentuele fout in de n^2 -waarden bedraagt dus 0.01% à 0.025%.

In vergelijking met de mogelijke fout in n^2 draagt de mogelijke fout in de dichtheidsbepaling slechts weinig bij tot de relatieve fout in de waarde van α_V . Zoals namelijk in hoofdstuk II werd aangetoond, bedraagt de mogelijke relatieve fout in de dichtheid 0.004%.

Op grond van deze beschouwingen kan de procentuele fout in de berekende waarden van α_V gesteld worden op maximaal 0.02%.

De waarden van de diëlectrische polariseerbaarheid α_ϵ werden berekend met de relatie van Clausius-Mossotti (1.8). De relatieve nauwkeurigheid van de op deze wijze berekende waarden van α_ϵ wordt in hoofdzaak bepaald door de factor $(\epsilon - 1)$, om analoge redenen als genoemd bij de beschouwing over de invloed van de factor $(n^2 - 1)$ op de nauwkeurigheid van α_V .

Hoewel de reproduceerbaarheid bij de refractie-metingen beter is dan bij de diëlectrische metingen, zijn de mogelijke relatieve fouten in de factoren $(n^2 - 1)$ en $(\epsilon - 1)$ even groot tengevolge van het verdubbelen van de relatieve fout in de brekingsindex bij het kwadrateren. Derhalve kan de procentuele fout in de berekende waarde van α_ϵ gelijk gesteld worden aan die van α_V , t. w. maximaal 0.02%.

De polariseerbaarheid werd ook berekend volgens de methode van Böttcher. De relatieve nauwkeurigheid van de volgens deze methode berekende α -waarden is even groot als die, welke bij toepassing van de formules van Lorentz-Lorenz en Clausius-Mossotti bereikt werd, daar in beide gevallen de factor $(n^2 - 1)$ respectievelijk $(\epsilon - 1)$ de voornaamste bijdrage tot de procentuele fout levert. Volgens formule (1.20) werd eerst de waarde van α_V^* berekend waaruit dan, door substitutie in vergelijking (1.20a), zowel de holtestraal als α_V gevonden werden. Voor elke frequentie afzonderlijk werd de holtestraal bepaald; vervolgens werd met de gemiddelde waarde van deze parameter de waarde van α_V berekend. De waarde van de „diëlectrische-polariseerbaarheid” α_ϵ werd op dezelfde manier berekend als de waarde van α_V .

§ 11. Benzeen

Het resultaat van de metingen aan benzeen is samengevat in tabel 5.

In tabel 6 worden de waarden van de optische polariseerbaarheid α_V gegeven, die met formule (1.19) zijn berekend uit de in tabel 5 genoemde gegevens; het bij de berekening gebruikte moleculairgewicht is 78.108.

Voor de in de formule voorkomende constanten werden de volgende waarden gebruikt:

$$\pi = 3,1416$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (getal van Avogadro)}$$

$$c = 2,99776 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec (lichtsnelheid in vacuum)}$$

Tabel 5
Brekingsindices bij verschillende golflengten en dichtheid van benzeen,
gemeten bij verschillende temperaturen

t ($^{\circ}\text{C}$)	d_4^t	$n_{\text{He-r}}$ ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)	n_{D} ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-y}}$ ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-g}}$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-g}}$ ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-v}}$ ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)
20	0.87885	1.49576	1.50120	1.50131	1.50522	1.51062	1.52293
25	0.87353	1.49257	1.49799	1.49812	1.50203	1.50743	1.51969
30	0.86821	1.48943	1.49480	1.49492	1.49881	1.50416	1.51634
35	0.86288	1.48636	1.49173	1.49183	1.49571	1.50099	1.51307
40	0.85755	1.48321	1.48854	1.48863	1.49249	1.49773	1.50977

Tabel 6
Polariseerbaarheid van het benzeenmolecuul
bij verschillende temperaturen en golflengten, berekend met formule (1.19)

λ (\AA)	$\nu^2 \cdot 10^{-28}$ (sec^{-2})	$1/\alpha_{\nu}$ (in \AA^{-3})				
		$t = 20^{\circ}\text{C}$	$t = 25^{\circ}\text{C}$	$t = 30^{\circ}\text{C}$	$t = 35^{\circ}\text{C}$	$t = 40^{\circ}\text{C}$
6678	20.15	0.097163	0.097116	0.097040	0.096974	0.096899
5893	25.88	0.096274	0.096209	0.096145	0.096062	0.096007
5875	26.04	0.096256	0.096191	0.096126	0.096052	0.095997
5461	30.13	0.095621	0.095557	0.095493	0.095410	0.095347
5016	35.72	0.094769	0.094697	0.094634	0.094554	0.094500
4358	47.32	0.092894	0.092807	0.092747	0.092670	0.092601

Uit tabel 6 blijkt, dat de berekende polariseerbaarheid met ruim 0.01% toeneemt per graad temperatuurstijging.

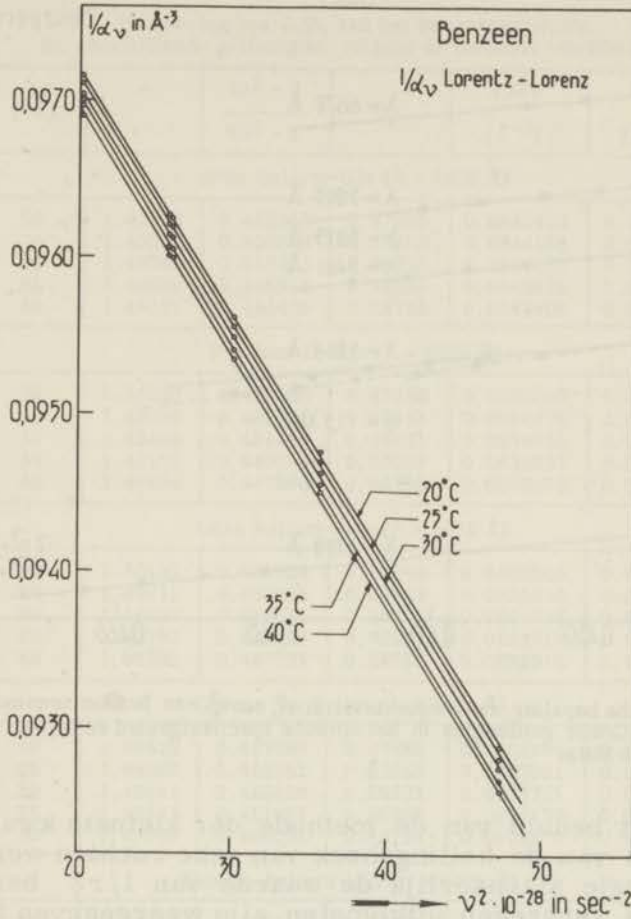
De electronenpolariseerbaarheid α_e werd berekend met formule (1.22); met behulp van de methode der kleinste kwadraten werden de α_{ν} -waarden uit tabel 6 voor elke temperatuur afzonderlijk geëxtrapoleerd naar frequentie nul (zie figuur 1).

De „diëlectrische polariseerbaarheid” α_{ϵ} werd berekend met behulp van de formule van Clausius-Mossotti.

In tabel 7 zijn voor het benzeenmolecuul de waarden van α_{ϵ} en α_e vermeld, alsmede die van de atoompolariseerbaarheid α_a , berekend als het verschil tussen α_{ϵ} en α_e .

Gemiddeld namen de waarden van α_{ϵ} en α_e 0.012% toe per graad temperatuurstijging. De temperatuurafhankelijkheid van α_a kan niet worden aangegeven, daar de relatieve fout in het verschil tussen α_{ϵ} en α_e circa 30 maal zo groot is als die in α_{ϵ} of α_e afzonderlijk.

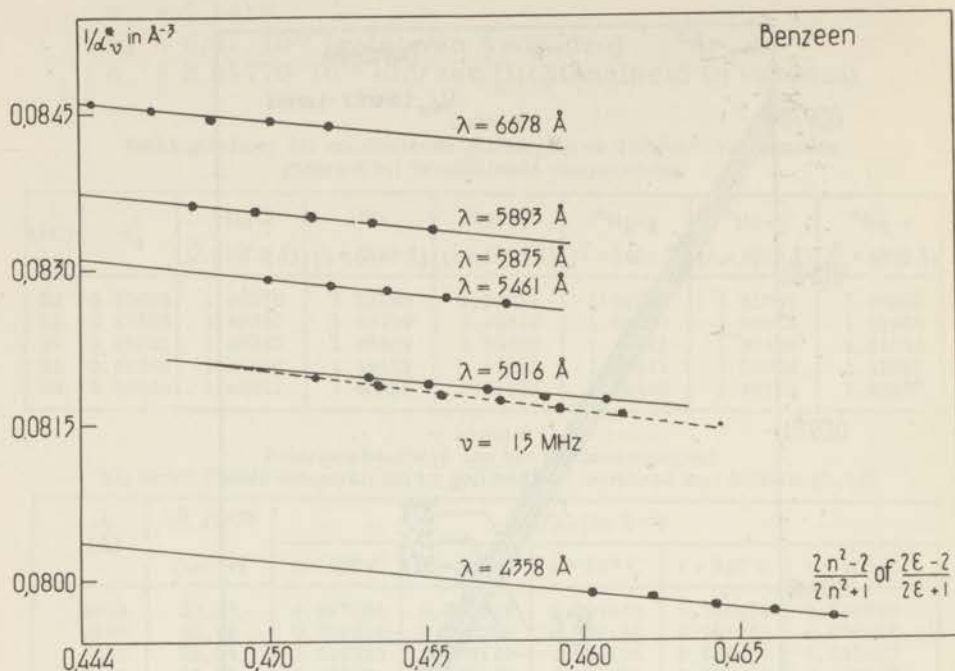
De optische polariseerbaarheid werd ook berekend volgens de grafische methode van Böttcher. Hiertoe werden de met formule (1.20) berekende waarden van $1/\alpha_{\nu}^*$, die samengevat zijn in tabel 8, uitgezet tegen de factor $(2n^2 - 2)/(2n^2 + 1)$ (zie figuur 2). Door elke reeks punten werd een rechte lijn ge-



Figuur 1. Extrapolatie van de optische polariseerbaarheid van het benzeenmolecuul naar frequentie nul.

Tabel 7
Diëlectrische constante van benzeen;
diëlectrische polariseerbaarheid α_E
(berekend met de formule van Clausius-Mossotti),
electronenpolariseerbaarheid α_e en
atoompolariseerbaarheid α_a van het benzeenmolecuul

t (°C)	ϵ	α_E (\AA^3)	α_e (\AA^3)	α_a (\AA^3)
20	2.2842	10.567	9.966	0.601
25	2.2744	10.571	9.969	0.602
30	2.2645	10.578	9.977	0.602
35	2.2546	10.585	9.984	0.601
40	2.2447	10.590	9.991	0.599
45	2.2349	10.599	-	-



Figuur 2. Grafische bepaling van respectievelijk r_v^3 en r_E^3 van het benzeenmolecuul bij verschillende golflengten in het optische spectraalgebied en bij een frequentie van 1.5 MHz.

trokken met behulp van de methode der kleinste kwadraten. Als tangens van de hellingshoek van deze rechten werd voor elke golflengte afzonderlijk de waarde van $1/r_v^3$ berekend.

De aldus verkregen uitkomsten zijn weergegeven in tabel 9. Het gemiddelde (30.5 \AA^3) van deze waarden van r werd gebruikt om met behulp van formule (1.20a) uit $1/\alpha_v^*$ de bijbehorende $1/\alpha_v$ te berekenen. De uitkomsten zijn opgenomen in de laatste kolom van tabel 8. Het blijkt dat binnen de meetnauwkeurigheid $1/\alpha_v$ bij elke frequentie onafhankelijk van de temperatuur is. Het gemiddelde is voor elke frequentie opgegeven in tabel 9.

Uit deze waarden van $1/\alpha_v$ werd door extrapolatie naar frequentie nul voor de electronenpolariseerbaarheid van het benzeenmolecuul de waarde 9.774 \AA^3 verkregen.

De „diëlectrische polariseerbaarheid” α_E werd berekend met formule (1.18). Analoog aan de bewerkingen, die bij de optische metingen werden uitgevoerd zijn de $1/\alpha_E^*$ -waarden uitgezet tegen de factor $(2\epsilon - 2)/(2\epsilon + 1)$. De rechte, die met behulp van de methode der kleinste kwadraten door deze punten werd getrokken, heeft een andere hellingshoek dan de overeenkomstige rechten van de optische metingen. Dit blijkt

Tabel 8
Berekening van $1/\alpha_V$ van het benzeenmolecuul
bij verschillende golflengten volgens de methode van Böttcher

t (°C)	n	$\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_V$ (Å ⁻³)	$1/\alpha_V$ (Å ⁻³)
Rode helium-lijn ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)					
20	1.49576	0.452015	0.87885	0.0843422	0.099162
25	1.49257	0.450099	0.87353	0.0844168	0.099174
30	1.48943	0.448205	0.86921	0.0844821	0.099177
35	1.48636	0.446344	0.86288	0.0845325	0.099166
40	1.48321	0.444426	0.85755	0.0845998	0.099171
Natrium D-lijn ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)					
20	1.50120	0.455258	0.87885	0.0833557	0.098282
25	1.49799	0.453347	0.87353	0.0834278	0.098291
30	1.49480	0.451439	0.86821	0.0834955	0.098296
35	1.49173	0.449593	0.86288	0.0835397	0.098280
40	1.48854	0.447666	0.85755	0.0836082	0.098285
Gele helium-lijn ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)					
20	1.50131	0.455324	0.87885	0.0833360	0.098264
25	1.49812	0.453425	0.87353	0.0834036	0.098270
30	1.49492	0.451511	0.86821	0.0834736	0.098277
35	1.49183	0.449653	0.86288	0.0835218	0.098264
40	1.48863	0.447721	0.85755	0.0835916	0.098271
Groene kwik-lijn ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)					
20	1.50522	0.457639	0.87885	0.0826396	0.097644
25	1.50203	0.455751	0.87353	0.0827031	0.097645
30	1.49881	0.453836	0.86821	0.0827721	0.097652
35	1.49571	0.451984	0.86288	0.0828177	0.097637
40	1.49249	0.450051	0.85755	0.0828870	0.097652
Groene helium-lijn ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)					
20	1.51062	0.460811	0.87885	0.0816952	0.096804
25	1.50743	0.458942	0.87353	0.0817529	0.096800
30	1.50416	0.457014	0.86821	0.0818244	0.096808
35	1.50099	0.455134	0.86288	0.0818770	0.096799
40	1.49773	0.453192	0.85755	0.0819472	0.096806
Violette kwik-lijn ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)					
20	1.52293	0.467956	0.87885	0.0796134	0.094956
25	1.51969	0.466089	0.87353	0.0796667	0.094948
30	1.51634	0.464149	0.86821	0.0797386	0.094956
35	1.51307	0.462246	0.86288	0.0797955	0.094951
40	1.50977	0.460316	0.85755	0.0798591	0.094951

uit figuur 2, waar de $1/\alpha_V^*$ -waarden bij de optische golflengten en bij de frequenties van 1.5 MHz zijn uitgezet tegen respectievelijk de factoren $(2n^2 - 2)/(2n^2 + 1)$ en $(2\varepsilon - 2)/(2\varepsilon + 1)$. Het is mogelijk deze laatste factoren op dezelfde schaal uit te zetten, daar de getalwaarden dicht bij elkaar liggen. Daar de tangens van de hellingshoek van de lijnen in deze grafiek

Tabel 9
Gemiddelde waarden van $1/\alpha_V$ en waarden van r_V^3
van het benzeenmolecuul,
berekend met formule (1. 20^a)

λ (Å)	$\sqrt{2} \cdot 10^{-28}$ (sec ⁻²)	$1/\alpha_V$ (Å ⁻³)	r_V^3 (Å ³)
6678	20.15	0.099170	30.0
5873	25.88	0.098287	30.6
5875	26.04	0.098269	30.1
5461	30.13	0.097646	31.1
5016	35.72	0.096804	30.3
4358	47.32	0.094951	30.8

maatgevend is voor de waarde van $1/r^3$, volgt uit het verschil in de hellingshoek dat de „optische holtestraal” r_V een andere waarde heeft dan de „diëlectrische holtestraal” r_E ; de waarde van deze laatste parameter is voor benzeen 2,98 Å.

Het gevonden verschil kan niet verklaard worden uit de mogelijke fout in de gevonden uitkomsten. In § 10 werd namelijk reeds aangetoond, dat de meetnauwkeurigheid voor de diëlectrische en de optische metingen vrijwel dezelfde is. Dit blijkt ook uit de spreiding van de meetpunten om de verschillende rechten in figuur 2 en uit de geringe variatie van de gevonden α_E -waarden (zie tabel 10).

Hoewel de uit de gevonden waarden van r_V en r_E blijkende frequentieafhankelijkheid van de parameter r doet vermoeden, dat ook in het optische frequentiegebied een dergelijke afhankelijkheid moet gelden, kon dit niet worden aangetoond, hetgeen begrijpelijk is gezien het betrekkelijk kleine frequentieinterval, dat door de optische metingen bestreken wordt.

In tabel 10 worden de gevonden waarden voor $1/\alpha_E$ weergegeven; voor de berekening werd voor r_E^3 de reeds genoemde waarde 26.6 Å^3 gebruikt. Gemiddeld werd voor α_E de waarde 9.774 Å^3 berekend.

Tabel 10
Berekening van $1/\alpha_E$ van het benzeenmolecuul
volgens de methode van Böttcher
uit de diëlectrische metingen
bij een frequentie van 1.5 MHz

t (°C)	ϵ	$\frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_E^*$ (Å ⁻³)	$1/\alpha_E$ (Å ⁻³)
20	2.2842	0.461246	0.87885	0.0815678	0.098901
25	2.2744	0.459342	0.87353	0.0816343	0.098896
30	2.2645	0.457406	0.86821	0.0817080	0.098897
35	2.2546	0.455455	0.86288	0.0817814	0.098897
40	2.2447	0.453491	0.85755	0.0818581	0.098900
45	2.2349	0.451533	0.85223	0.0819304	0.098899

In tabel 11 worden de met de methode van Böttcher berekende waarden van α_{ϵ} en r_{ϵ} van het benzeenmolecuul vergeleken met de volgens dezelfde methode berekende waarden van α_e en r_v . Als verschil tussen α_{ϵ} en α_e is α_a berekend.

Tabel 11
Polariseerbaarheid en holtestraal van het benzeenmolecuul, berekend met de methode van Böttcher uit dielectrische en optische metingen

α_{ϵ}	10.111 Å ³	r_{ϵ}^3	26.6 Å ³	r_{ϵ}	2.98 Å
α_e	9.774 Å ³	r_v^3	30.5 Å ³	r_v	3.13 Å
α_a	0.337 Å ³				

De in deze tabel genoemde waarde van r_v is gelijk genomen aan de derdemachtswortel uit r_v^3 .

In § 15 zal een discussie van de gevonden resultaten gegeven worden.

§ 12. Cyclohexaan

De berekening van de polariseerbaarheid van het cyclohexaanmolecuul uit de metingen aan zuiver cyclohexaan werd op analoge wijze uitgevoerd als voor benzeen in § 11 beschreven werd. In tabel 12 zijn de resultaten van de metingen samengevat; in tabel 13 worden de met formule (1.19) berekende waarden van de optische polariseerbaarheid bij verschillende temperaturen en frequenties gegeven; het bij de berekening gebruikte moleculair gewicht is 84.156.

Tabel 12
Brekingindices bij verschillende golflengten en dichtheid van cyclohexaan, gemeten bij verschillende temperaturen

t (°C)	d_4^t	$n_{\text{He-r}}$ ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)	n_{D} ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-y}}$ ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-g}}$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-g}}$ ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-v}}$ ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)
20	0.65960	1.42352	1.42609	1.42620	1.42797	1.43026	1.43551
25	0.65504	1.42102	1.42350	1.42361	1.42536	1.42767	1.43277
30	0.65056	1.41829	1.42084	1.42091	1.42260	1.42499	1.43001
35	0.64597	1.41561	1.41812	1.41823	1.41991	1.42224	1.42726
40	0.64131	1.41293	1.41548	1.41550	1.41722	1.41941	1.42448

Met de in tabel 13 gegeven uitkomsten werd de electronpolariseerbaarheid berekend volgens formule (1.22), waarbij van de methode der kleinste kwadraten gebruik werd gemaakt. Evenals bij benzeen werd geen constante waarde van α_e gevonden, zodat de berekening van α_e voor de verschillende temperaturen afzonderlijk werd uitgevoerd (zie tabel 14 en figuur 3). In tabel 14 is ook opgenomen de met de

Tabel 13
Polariseerbaarheid van het cyclohexaanmolecuul
bij verschillende temperaturen en golflengten,
berekend met formule (1.19)

λ (Å)	$\nu^2 \cdot 10^{-28}$ (sec ⁻²)	$1/\alpha_{\nu}$ (in Å ⁻³)				
		t = 20° C	t = 25° C	t = 30° C	t = 35° C	t = 40° C
6678	20.15	0.091502	0.091415	0.091378	0.091331	0.091278
5893	25.88	0.091019	0.090946	0.090891	0.090850	0.090786
5875	26.04	0.090998	0.090925	0.090879	0.090828	0.090783
5461	30.13	0.090669	0.090598	0.090562	0.090510	0.090454
5016	35.72	0.090228	0.090170	0.090115	0.090072	0.090033
4358	47.32	0.089298	0.089242	0.089195	0.089144	0.089095

formule van Clausius-Mossotti berekende „diëlectrische polariseerbaarheid”, alsmede de als verschil tussen α_{ϵ} en α_e berekende atoompolariseerbaarheid.

Tabel 14
Diëlectrische constante van cyclohexaan;
diëlectrische polariseerbaarheid
(berekend met de formule van Clausius-Mossotti),
electronenpolariseerbaarheid α_e
en atoompolariseerbaarheid α_a
van het cyclohexaanmolecuul

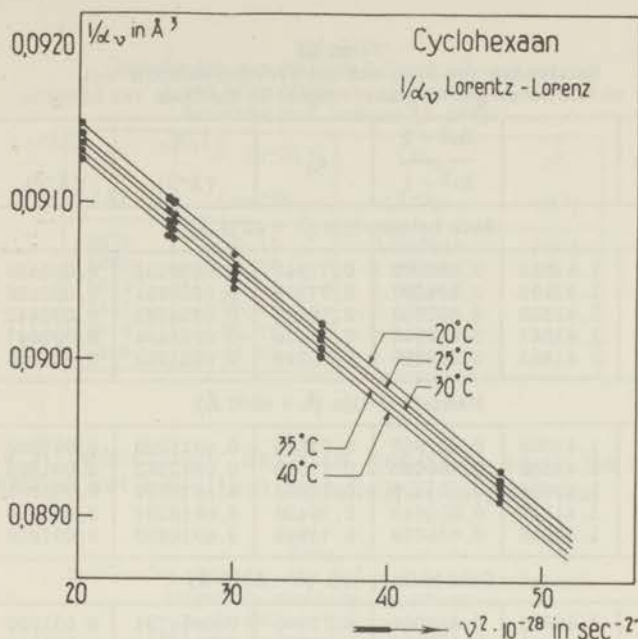
t (°C)	ϵ	α_{ϵ} (Å ³)	α_e (Å ³)	α_a (Å ³)
25	2.0174	10.924	10.751	0.173
30	2.0097	10.927	10.753	0.174
35	2.0022	10.935	10.761	0.174
40	1.9946	10.941	10.768	0.173
45	1.9871	10.946	-	-

Ook bij cyclohexaan nemen zowel α_{ϵ} als α_e toe bij stijgende temperatuur.

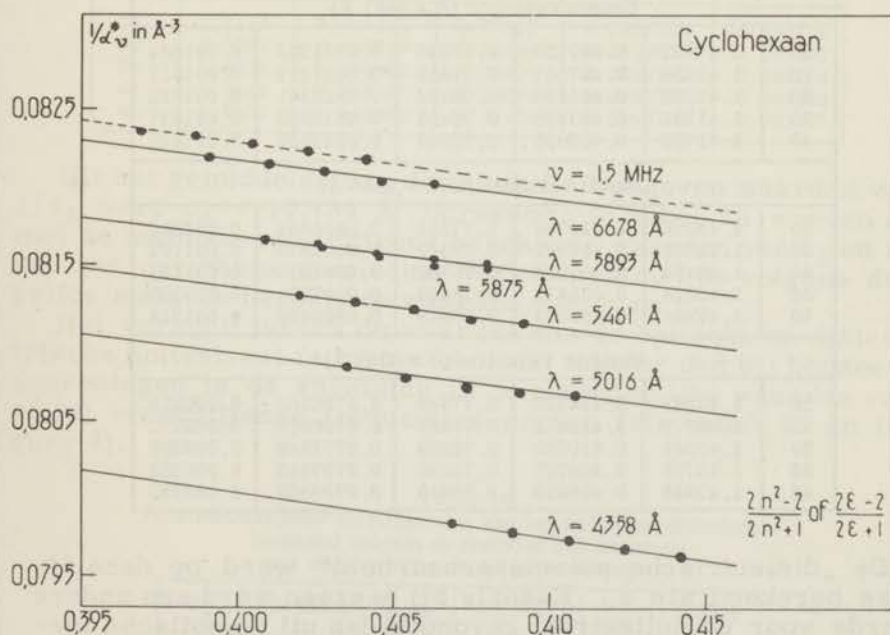
Eveneens werd de polariseerbaarheid van het cyclohexaanmolecuul berekend volgens de methode van Böttcher. Met formule (1.20) werd, volgens de methode der kleinste kwadraten, uit de verschillende waarden van $1/\alpha_{\nu}^*$ bij elke frequentie afzonderlijk een waarde van r_{ν}^3 bepaald (zie figuur 4). De gemiddelde waarde 38.9 Å^3 van de afzonderlijk berekende parameters r_{ν}^3 is gebruikt om uit de waarden van $1/\alpha_{\nu}^*$ de in tabel 15 vermelde waarden van $1/\alpha_{\nu}$ te berekenen.

Het gemiddelde van de berekende waarden van $1/\alpha_{\nu}$ is opgenomen in tabel 16, evenals de afzonderlijk berekende parameters r_{ν}^3 .

Uit deze waarden van $1/\alpha_{\nu}$ werd, door ν^2 naar nul te extrapoleren, voor de electronenpolariseerbaarheid van het cyclohexaanmolecuul de waarde 10.636 Å^3 verkregen.



Figuur 3. Extrapolatie van de optische polariseerbaarheid van het cyclohexaanmolecuul naar frequentie nul.



Figuur 4. Grafische bepaling van respectievelijk $r_{||}^3$ en r_{\perp}^3 van het cyclohexaanmolecuul bij verschillende golflengten in het optische spectraalgebied en bij een frequentie van 1.5 MHz.

Tabel 15
Berekening van $1/\alpha_V$ van het cyclohexaanmolecuul
bij verschillende golflengten, volgens de methode van Böttcher

t (°C)	n	$\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_V^*$	$1/\alpha_V$
				(Å-3)	(Å-3)
Rode helium-lijn ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)					
20	1.42352	0.406272	0.77845	0.0820252	0.092459
25	1.42102	0.404597	0.77369	0.0820351	0.092426
30	1.41829	0.402758	0.76898	0.0820982	0.092442
35	1.41561	0.400947	0.76426	0.0821494	0.092447
40	1.41293	0.399128	0.75949	0.0821953	0.092446
Natrium D-lijn ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)					
20	1.42609	0.407988	0.77845	0.0815020	0.091980
25	1.42350	0.406258	0.77369	0.0815280	0.091962
30	1.42084	0.404475	0.76898	0.0815732	0.091961
35	1.41812	0.402643	0.76426	0.0816291	0.091970
40	1.41548	0.400858	0.75949	0.0816630	0.091958
Gele helium-lijn ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)					
20	1.42620	0.408061	0.77845	0.0814794	0.091959
25	1.42461	0.406332	0.77369	0.0815074	0.091943
30	1.42091	0.404522	0.76898	0.0815582	0.091947
35	1.41823	0.402717	0.76426	0.0816061	0.091949
40	1.41550	0.400872	0.75949	0.0816600	0.091955
Groene kwik-lijn ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)					
20	1.42797	0.409239	0.77845	0.0811233	0.091634
25	1.42536	0.407501	0.77369	0.0811512	0.091617
30	1.42260	0.405656	0.76898	0.0812141	0.091632
35	1.41991	0.403838	0.76426	0.0812650	0.091637
40	1.41722	0.402036	0.75949	0.0813038	0.091629
Groene helium-lijn ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)					
20	1.43026	0.410758	0.77845	0.0806664	0.091216
25	1.42767	0.409039	0.77369	0.0806873	0.091192
30	1.42499	0.407254	0.76898	0.0807312	0.091191
35	1.42224	0.405414	0.76426	0.0807881	0.091200
40	1.41944	0.403533	0.75949	0.0808499	0.091214
Violette kwik-lijn ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)					
20	1.43551	0.414220	0.77845	0.0796368	0.090275
25	1.43277	0.412411	0.77369	0.0796807	0.090272
30	1.43001	0.410593	0.76898	0.0797346	0.090280
35	1.42726	0.408767	0.76426	0.0797845	0.090283
40	1.42448	0.406913	0.75949	0.0798363	0.090287

De „diëlectrische polariseerbaarheid” werd op dezelfde wijze berekend als α_V . Evenals bij benzeen werd een andere waarde voor de holtestraal gevonden dan uit de optische metingen. Het gemiddelde van de waarden van r_V^3 uit tabel 16 is 38.9 \AA^3 ; uit de diëlectrische metingen werd met de methode van de kleinste kwadraten volgens formule (1.18) de waarde

Tabel 16
Gemiddelde waarden van $1/\alpha_V$ en r^3 -waarden
van het cyclohexaanmolecuul,
berekend met formule (1.20^a)

λ (Å)	$\sqrt{2} \cdot 10^{-28}$ (sec ⁻²)	$1/\alpha_V$ (Å ⁻³)	r^3 (Å ³)
6678	20.15	0.092444	39.4
5893	25.88	0.091966	42.3
5875	26.04	0.091950	39.1
5461	30.13	0.091632	38.0
5016	35.72	0.091203	38.5
4358	47.32	0.090280	36.3

$r_\epsilon^3 = 36.9 \text{ Å}^3$ gevonden; deze is gebruikt voor de berekeningen, waarvan het resultaat in tabel 17 is gegeven.

Tabel 17
Berekening van $1/\alpha_\epsilon$ van het cyclohexaanmolecuul;
volgens de methode van Böttcher,
uit de diëlectrische metingen,
bij een frequentie van 1.5 MHz

t (°C)	ϵ	$\frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_\epsilon^2$ (Å ⁻³)	$1/\alpha_\epsilon$ (Å ⁻³)
25	2.0174	0.404147	0.77369	0.0821730	0.093126
30	2.0097	0.402319	0.76898	0.0822327	0.093136
35	2.0022	0.400528	0.76426	0.0822782	0.093134
40	1.9946	0.398701	0.75949	0.0823279	0.093133
45	1.9871	0.396888	0.75474	0.0823712	0.093127

Uit het gemiddelde van de in tabel 17 gegeven waarden van $1/\alpha_\epsilon$ werd $\alpha_\epsilon = 10.734 \text{ Å}^3$ berekend. In tabel 18 worden de met de methode van Böttcher berekende waarden van α_ϵ en r_ϵ van het cyclohexaanmolecuul vergeleken met de volgens dezelfde methode berekende waarden van α_e en r_V .

Het verschil tussen de waarden van de optische en diëlectrische holtestraal is bij cyclohexaan minder dan bij benzeen; daarentegen is de spreiding in de afzonderlijke waarden van r_V^3 bij verschillende frequenties groter (zie tabel 16 en figuur 4).

Tabel 18
Polariseerbaarheid en holtestraal van het cyclohexaanmolecuul,
berekend volgens de methode van Böttcher
uit diëlectrische en optische metingen

α_V	10.734 Å^3	r_ϵ^3	36.9 Å^3	r_ϵ	3.33 Å
α_e	10.636 Å^3	r_V^3	38.9 Å^3	r_V	3.38 Å
α_a	0.098 Å^3				

§ 13. *n*-Hexaan

Bij de berekening van de polariseerbaarheid van het *n*-hexaanmolecuul werden, evenals bij benzeen, zowel de formules (1.8) van Clausius-Mossotti en (1.19) van Lorentz-Lorenz, als de methode van Böttcher gebruikt. De aan *n*-hexaan gemeten waarden van de brekingsindices en de dichtheden zijn in tabel 19 gegeven.

Tabel 19
Brekingsindices bij verschillende golflengten en dichtheid van *n*-hexaan,
gemeten bij verschillende temperaturen

<i>t</i> (°C)	d_4^t	$n_{\text{He-r}}$ ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)	n_{D} ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-y}}$ ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-g}}$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-g}}$ ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-v}}$ ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)
20	0.65960	1.37272	1.37494	1.37501	1.37655	1.37851	1.38297
25	0.65504	1.37011	1.37234	1.37239	1.37398	1.37589	1.38039
30	0.65056	1.36751	1.36979	1.36987	1.37135	1.37321	1.37778
35	0.64597	1.36488	1.36710	1.36717	1.36865	1.37046	1.37492
40	0.64141	1.36216	1.36442	1.36453	1.36599	1.36772	1.37214

In tabel 20 worden de met formule (1.19) berekende waarden van de optische polariseerbaarheid van het *n*-hexaanmolecuul vermeld; het bij de berekening gebruikte moleculairgewicht is 86.172.

Tabel 20
Polariseerbaarheid van het *n*-hexaanmolecuul
bij verschillende temperaturen en golflengten,
berekend met formule (1.19)

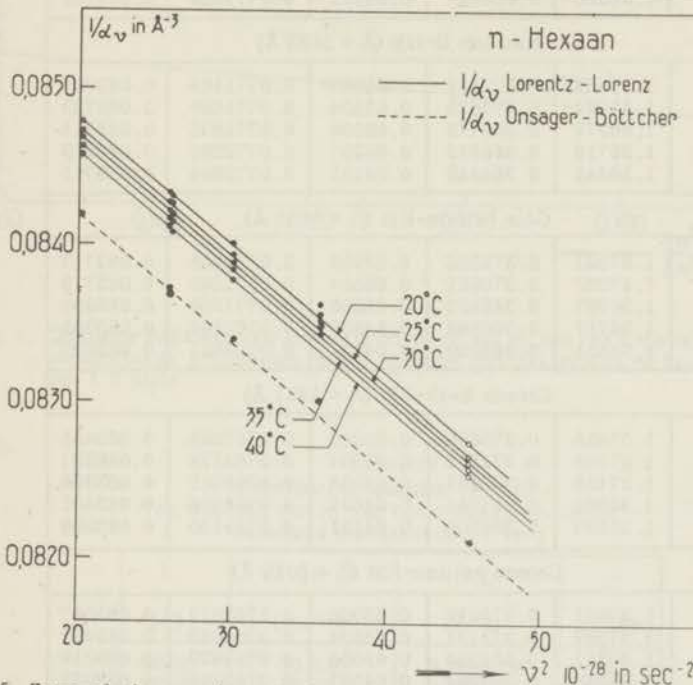
λ (\AA)	$\sqrt{2} \cdot 10^{-28}$ (sec^{-2})	$1/\alpha_{\nu} (\text{\AA}^{-3})$				
		$t = 20^{\circ} \text{C}$	$t = 25^{\circ} \text{C}$	$t = 30^{\circ} \text{C}$	$t = 35^{\circ} \text{C}$	$t = 40^{\circ} \text{C}$
6678	20.15	0.084780	0.084724	0.084677	0.084622	0.084577
5893	25.88	0.084331	0.084271	0.084210	0.084163	0.084107
5875	26.04	0.084317	0.084260	0.084193	0.084149	0.084084
5461	30.13	0.084009	0.083940	0.083894	0.083847	0.083784
5016	35.72	0.083621	0.083559	0.083519	0.083480	0.083430
4358	45.32	0.082753	0.082677	0.082616	0.082592	0.082543

Met de in tabel 20 gegeven waarden van $1/\alpha_{\nu}$ werd de electronenpolariseerbaarheid voor elke temperatuur afzonderlijk berekend (zie tabel 21 en figuur 5). De extrapolatie van de optische polariseerbaarheid naar de frequentie nul werd uitgevoerd volgens formule (1.22) met behulp van de methode der kleinste kwadraten. In tabel 21 zijn ook de dielectrische polariseerbaarheid α_{ϵ} (berekend met de formule van Clausius-Mossotti) en de atoompolariseerbaarheid α_a (berekend als verschil tussen α_{ϵ} en α_e) opgenomen.

Uit tabel 21 blijkt, dat de berekende waarden van α_{ϵ} en α_e toenemen bij stijgende temperatuur, terwijl die van α_a beduidend afnemen.

Tabel 21
 Diëlectrische constante van n-hexaan;
 diëlectrische polariseerbaarheid α_{ϵ}
 (berekend met de formule van Clausius-Mossotti),
 elektronenpolariseerbaarheid α_e en atoompolariseerbaarheid α_a
 van het n-hexaanmolecuul

t (°C)	ϵ	α_{ϵ} (\AA^3)	α_e (\AA^3)	α_a (\AA^3)
20	1.8900	11.853	11.593	0.260
25	1.8823	11.855	11.599	0.256
30	1.8746	11.857	11.606	0.251
35	1.8670	11.860	11.616	0.244
40	1.8593	11.863	11.624	0.239
45	1.8517	11.867	-	-



Figuur 5. Extrapolatie van de optische polariseerbaarheid van het n-hexaanmolecuul naar frequentie nul.

De met behulp van de methode van Böttcher bepaalde waarden van $1/\alpha_v$ van het n-hexaanmolecuul worden in tabel 22 gegeven (zie ook figuur 6).

Voor de berekening van de polariseerbaarheid werd de gemiddelde waarde $r_v^3 = 56.5 \text{\AA}^3$ gebruikt; de afzonderlijke waarden voor r_v^3 bij verschillende frequenties werden met formule (1.20) bepaald met behulp van de methode der kleinste kwadraten.

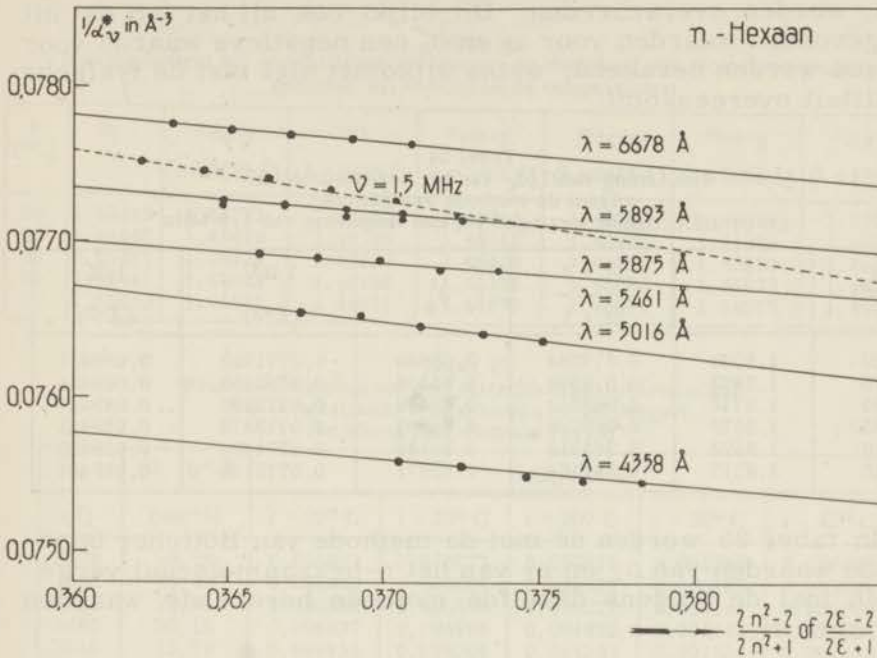
Het blijkt dat de aldus berekende waarden van $1/\alpha_v$ praktisch onafhankelijk zijn van de temperatuur; de bij de verschillende frequenties gevonden gemiddelde waarden, alsmede de afzonderlijk berekende waarden van r_v^3 zijn vermeld in tabel 23.

Tabel 22
Berekening van $1/\alpha_V$ van het hexaanmolecuul;
bij verschillende golflengten,
volgens de methode van Böttcher

t (°C)	n	$\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_V^*$ (Å ⁻³)	$1/\alpha_V$ (Å ⁻³)
Rode helium-lijn ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)					
20	1.37272	0.370900	0.65960	0.0776203	0.084182
25	1.37011	0.369005	0.65504	0.0776509	0.084179
30	1.36751	0.367110	0.65056	0.0776883	0.084183
35	1.36486	0.365186	0.64597	0.0777195	0.084180
40	1.36216	0.363187	0.64131	0.0777620	0.084188
Natrium D-lijn ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)					
20	1.37494	0.372506	0.65960	0.0771409	0.083731
25	1.37234	0.370625	0.65504	0.0771660	0.083723
30	1.36979	0.368773	0.65056	0.0771892	0.083714
35	1.36710	0.366812	0.64597	0.0772298	0.083719
40	1.36442	0.364848	0.64131	0.0772604	0.083715
Gele helium-lijn ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)					
20	1.37501	0.372556	0.65960	0.0771256	0.083717
25	1.37239	0.370661	0.65504	0.0771549	0.083713
30	1.36987	0.368832	0.65056	0.0771656	0.083691
35	1.36717	0.366863	0.64597	0.0772146	0.083705
40	1.36453	0.364929	0.64131	0.0772361	0.083692
Groene kwik-lijn ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)					
20	1.37655	0.373666	0.65960	0.0767966	0.083405
25	1.37398	0.371812	0.65504	0.0768128	0.083391
30	1.37135	0.369907	0.65056	0.0768512	0.083396
35	1.36865	0.367942	0.64697	0.0768916	0.083401
40	1.36599	0.366000	0.64131	0.0769150	0.083390
Groene helium-lijn ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)					
20	1.37851	0.375076	0.65960	0.0763812	0.083017
25	1.37589	0.373191	0.65604	0.0764053	0.083008
30	1.37321	0.371255	0.65056	0.0764479	0.083016
35	1.37046	0.369260	0.64597	0.0765003	0.083033
40	1.36772	0.367265	0.64131	0.0765381	0.083036
Violette kwik-lijn ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)					
20	1.38297	0.378265	0.65960	0.0754517	0.082144
25	1.38039	0.376423	0.65504	0.0754616	0.082121
30	1.37778	0.374551	0.65056	0.0754866	0.082123
35	1.37492	0.372491	0.64597	0.0755509	0.082141
40	1.37214	0.370480	0.64131	0.0755909	0.082145

Uit deze $1/\alpha_V$ -waarden werd door extrapolatie naar frequentie nul voor de electronenpolariseerbaarheid van het n-hexaanmolecuul de waarde 11.674 \AA^3 verkregen.

De uit de diëlectrische metingen met de methode van Böttcher berekende waarde van r_ϵ^3 is 30.4 \AA^3 . Deze waarde verschilt aanzienlijk van de waarden, welke voor r_V^3 in tabel 23



Figuur 6. Grafische bepaling van respectievelijk r_V^3 en r_E^3 van het n-hexaanmolecuul bij verschillende golflengten in het optische spectraalgebied en bij een frequentie van 1.5 MHz.

Tabel 23
Gemiddelde waarden van $1/\alpha_V$
en waarden van r_V^3 van het n-hexaanmolecuul,
berekend met formule (1.20a)

λ (Å)	$\nu \cdot 10^{-28}$ (sec ⁻²)	$1/\alpha_V$ (Å ⁻³)	r_V^3 (Å ³)
6678	20.15	0.084182	54.7
5893	25.88	0.083720	63.1
5875	26.04	0.083704	60.2
5461	30.13	0.083397	60.8
5016	35.72	0.083022	47.8
4358	47.32	0.082133	52.6

zijn gegeven (zie ook de helling van de lijnen in figuur 6). Met behulp van de genoemde waarde van r_E^3 werd de „diëlectrische polariseerbaarheid” α_E berekend. Uit het gemiddelde van de in tabel 24 gegeven waarden van $1/\alpha_E$ werd gevonden: $\alpha_E = 11.181 \text{ Å}^3$.

Het grote verschil tussen r_E en r_V geeft een aanwijzing dat in dit geval de grenzen van de bruikbaarheid van het model, dat aan de berekeningsmethode van Böttcher ten grondslag

ligt, worden overschreden. Dit blijkt ook uit het feit dat uit de gevonden waarden voor α_E en α_e een negatieve waarde voor α_a zou worden berekend, welke uitkomst niet met de fysische realiteit overeenkomt.

Tabel 24
Berekening van $1/\alpha_E$ van het hexaanmolecuul,
volgens de methode van Böttcher,
uit de diëlectrische metingen bij een frequentie van 1.5 MHz

t (°C)	ϵ	$\frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_E^0$ (Å ⁻³)	$1/\alpha_E$ (Å ⁻³)
20	1.8900	0.372384	0.65960	0.0771762	0.089431
25	1.8823	0.370356	0.65504	0.0772458	0.089434
30	1.8746	0.368314	0.65056	0.0773260	0.089447
35	1.8670	0.366286	0.64597	0.0773873	0.089441
40	1.8593	0.364218	0.64136	0.0774494	0.089435
45	1.8517	0.362164	0.63671	0.0775128	0.089431

In tabel 25 worden de met de methode van Böttcher berekende waarden van α_E en r_E van het n-hexaanmolecuul vergeleken met de volgens dezelfde methode berekende waarden van α_e en r_V .

Tabel 25
Polariseerbaarheid en holtestraal van het n-hexaanmolecuul,
berekend met de methode van Böttcher
uit diëlectrische en optische metingen

α_E	11.181 Å ³	$\frac{r_E^3}{r_V^3}$	30.4 Å ³	r_E	3.12 Å
α_e	11.674 Å ³		56.5 Å ³	r_V	3.84 Å
α_a	negatief				

§ 14. Tetrachloorkoolstof

Op analoge wijze als in de vorige paragrafen werd beschreven werd uit de resultaten van de refractie- en dichtheidsmetingen aan tetrachloorkoolstof, die in tabel 26 samengevat zijn, de optische polariseerbaarheid van het tetrachloorkoolstofmolecuul berekend; het bij de berekening gebruikte moleculairgewicht is 153.838.

De met formule (1.19) berekende waarden van de optische polariseerbaarheid zijn vermeld in tabel 27.

Uit tabel 28 en figuur 7 blijkt hoe de electronenpolariseerbaarheid bepaald werd. In tabel 28 zijn tevens opgenomen de diëlectrische polariseerbaarheid (berekend met de formule van Clausius-Mossotti) en de atoompolariseerbaarheid (berekend als verschil tussen α_E en α_e).

Tabel 26
Brekingsindices bij verschillende golflengten en dichtheid van tetrachloorkoolstof,
gemeten bij verschillende temperaturen

t (°C)	d_4^t	$n_{\text{He-r}}$ ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)	n_{D} ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-y}}$ ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-g}}$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)	$n_{\text{He-g}}$ ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)	$n_{\text{Hg-v}}$ ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)
20	1.59412	1.45713	1.46032	1.46045	1.46263	1.46559	1.47234
25	1.58443	1.45419	1.45736	1.45748	1.45963	1.46259	1.46929
30	1.57487	1.45124	1.45452	1.45458	1.45679	1.45970	1.46632
35	1.56491	1.44837	1.45158	1.45168	1.45386	1.45673	1.46334
40	1.55519	1.44555	1.44871	1.44879	1.45095	1.45377	1.46034

Tabel 27
Polariseerbaarheid van het tetrachloorkoolstofmolecuul,
bij verschillende temperaturen en golflengten,
berekend met formule (1.19)

λ (\AA)	$\nu^2 \cdot 10^{-28}$ (sec^{-2})	$1/\alpha_{\nu} (\text{\AA}^{-3})$				
		$t = 20^{\circ} \text{ C}$	$t = 25^{\circ} \text{ C}$	$t = 30^{\circ} \text{ C}$	$t = 35^{\circ} \text{ C}$	$t = 40^{\circ} \text{ C}$
6678	20.15	0.095921	0.095871	0.095830	0.095752	0.095678
5893	25.88	0.095348	0.095297	0.095232	0.095162	0.095094
5875	26.04	0.095324	0.095275	0.095221	0.095143	0.095079
5461	30.13	0.094937	0.094886	0.094832	0.094749	0.094685
5016	35.72	0.094418	0.094366	0.094303	0.094234	0.094178
4358	47.32	0.093259	0.093208	0.093152	0.093075	0.093020

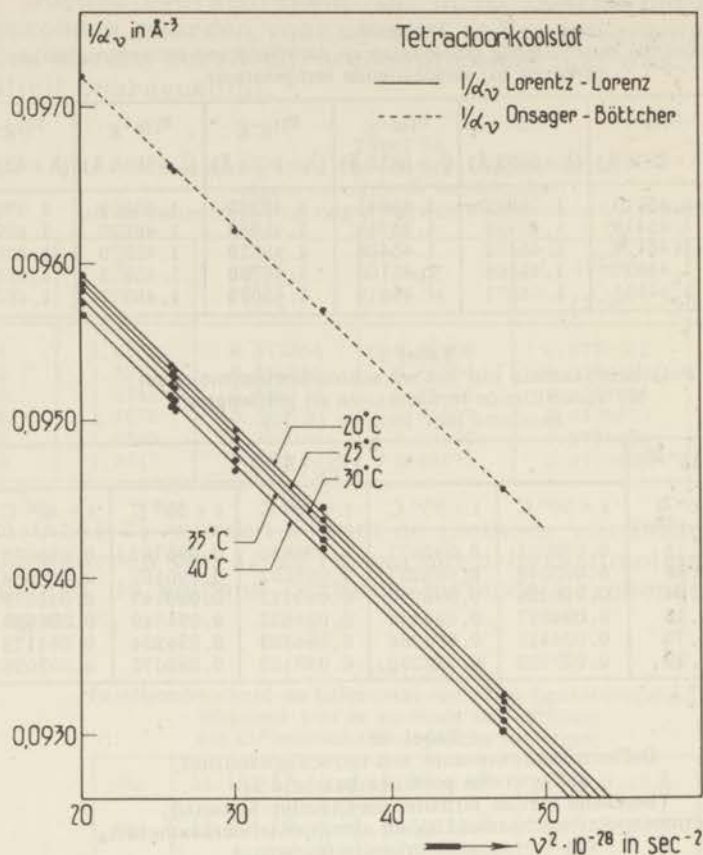
Tabel 28
Diëlectrische constante van tetrachloorkoolstof;
diëlectrische polariseerbaarheid α_{ϵ}
(berekend met de formule van Clausius-Mossotti),
electronenpolariseerbaarheid α_e en atoompolariseerbaarheid α_a
van het tetrachloorkoolstofmolecuul

t (°C)	ϵ	α_{ϵ} (\AA^3)	α_e (\AA^3)	α_a (\AA^3)
20	2.2383	11.181	10.217	0.964
25	2.2285	11.186	10.222	0.964
30	2.2188	11.192	10.227	0.965
35	2.2090	11.198	10.235	0.963
40	2.1993	11.203	10.244	0.959
45	2.1895	11.208	-	-

Uit tabel 28 blijkt dat de berekende waarden van α_{ϵ} en α_e toenemen bij stijgende temperatuur, terwijl die van α_a binnen de meetnauwkeurigheid onafhankelijk van de temperatuur zijn.

De met behulp van Böttcher bepaalde waarden van $1/\alpha_{\nu}$ van het tetrachloorkoolstofmolecuul worden in tabel 29 gegeven (zie ook figuur 8).

De gemiddelde waarde van r_{ν}^3 , waarmee de optische polariseerbaarheid van het tetrachloorkoolstofmolecuul volgens de methode van Böttcher werd berekend, is 34.4 \AA^3 .



Figuur 7. Extrapolatie van de optische polariseerbaarheid van het tetrachloorkoolstofmolecuul naar frequentie nul.

Het blijkt dat de aldus berekende waarden van $1/\alpha_v$ praktisch onafhankelijk zijn van de temperatuur; de bij de verschillende frequenties gevonden gemiddelde waarden, alsmede de afzonderlijk berekende waarden van r_v^3 zijn vermeld in tabel 30.

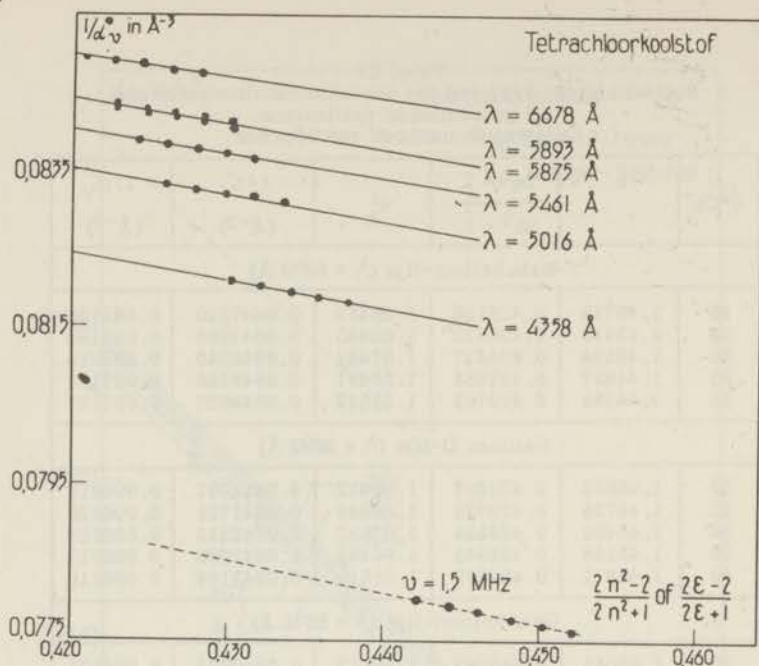
Door extrapolatie van deze $1/\alpha_v$ -waarden naar frequentie nul werd voor de electronenpolariseerbaarheid van het tetrachloorkoolstofmolecuul een waarde 10.089 \AA^3 verkregen.

De uit de diëlectrische metingen met de methode van Böttcher berekende waarde van r_ϵ^3 is 25.3 \AA^3 ; deze waarde verschilt van die, welke voor r_v^3 in tabel 30 zijn gegeven (zie ook de helling van de lijnen in figuur 8). Met behulp van de genoemde waarde van r_ϵ^3 werd de „diëlectrische polariseerbaarheid” α_ϵ berekend. Uit het gemiddelde van de in tabel 31 gegeven waarden van $1/\alpha_\epsilon$ werd gevonden: $\alpha_\epsilon = 10.473 \text{ \AA}^3$.

Tabel 29
Berekening van $1/\alpha_V$ van het tetrachloorkoolstofmolecuul,
bij verschillende golflengten,
volgens de methode van Böttcher

t (°C)	n	$\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_V^*$ (Å ⁻³)	$1/\alpha_V$ (Å ⁻³)
Rode helium-lijn ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$)					
20	1.45713	0.428186	1.59412	0.0847320	0.097182
25	1.45419	0.426313	1.68443	0.0847985	0.097194
30	1.45124	0.424427	1.57487	0.0848740	0.097215
35	1.44837	0.422583	1.56491	0.0849120	0.097199
40	1.44555	0.420763	1.55519	0.0849527	0.097187
Natrium D-lijn ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)					
20	1.46032	0.430207	1.59412	0.0841062	0.096615
25	1.45736	0.428332	1.58443	0.0841721	0.096626
30	1.45452	0.426524	1.57487	0.0842215	0.096623
35	1.45158	0.424645	1.56491	0.0842696	0.096617
40	1.44871	0.422802	1.55519	0.0843164	0.096610
Gele helium-lijn ($\lambda = 5875 \text{ \AA}$)					
20	1.46045	0.430289	1.59412	0.0840804	0.096591
25	1.45748	0.428408	1.58443	0.0841484	0.096605
30	1.45458	0.426563	1.57487	0.0842095	0.096612
35	1.45168	0.424709	1.56491	0.0842498	0.096599
40	1.44879	0.422854	1.55519	0.0843003	0.096595
Groene kwik-lijn ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$)					
20	1.46263	0.431664	1.59412	0.0836580	0.096209
25	1.45965	0.429784	1.58443	0.0837244	0.096221
30	1.45679	0.427969	1.57487	0.0837755	0.096219
35	1.45679	0.426102	1.56491	0.0838184	0.096208
40	1.45095	0.424241	1.55519	0.0838708	0.096206
Groene helium-lijn ($\lambda = 5016 \text{ \AA}$)					
20	1.46559	0.433525	1.59412	0.0830893	0.095694
25	1.46259	0.431620	1.58443	0.0831626	0.095712
30	1.45970	0.429815	1.57487	0.0832096	0.095707
35	1.45673	0.427932	1.56491	0.0832571	0.095700
40	1.45377	0.426045	1.55519	0.0833156	0.095703
Violette kwik-lijn ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$)					
20	1.47234	0.437736	1.59412	0.0818199	0.094547
25	1.46929	0.435839	1.58443	0.0818881	0.094560
30	1.46632	0.433983	1.57487	0.0819488	0.094567
35	1.46334	0.432112	1.56491	0.0819905	0.094554
40	1.46032	0.430207	1.55519	0.0820520	0.094561

In tabel 32 worden de met de methode van Böttcher berekende waarden van α_E en r_E vergeleken met de volgens dezelfde methode berekende waarden van α_V en r_V .



Figuur 8. Grafische bepaling van respectievelijk r_v^3 en $1/\alpha_v$ van het tetrachloormethaanmolecuul bij verschillende golflengten in het optische spectraalgebied en bij een frequentie van 1.5 MHz.

Tabel 30
Gemiddelde waarden van $1/\alpha_v$ en waarden van r_v^3
van het tetrachloorkoolstofmolecuul,
berekend met formule (1.20a)

λ (Å)	$\nu \cdot 10^{-28}$ (sec ⁻²)	$1/\alpha_v$ (Å ⁻³)	r_v^3 (Å ³)
6678	20.15	0.097195	33.4
5893	25.88	0.096618	35.7
5875	26.04	0.096600	34.3
5461	30.13	0.096212	35.7
5061	35.72	0.095703	34.1
4358	47.32	0.094558	33.2

Tabel 31
Berekening van $1/\alpha_E$ van het tetrachloorkoolstofmolecuul,
volgens de methode van Böttcher,
uit de diëlectrische metingen bij een frequentie van 1.5 MHz

t (°C)	ϵ	$\frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1}$	d_4^t	$1/\alpha_E^*$ (Å ⁻³)	$1/\alpha_E$ (Å ⁻³)
20	2.2383	0.452214	1.59412	0.0776190	0.095478
25	2.2285	0.450247	1.58443	0.0776997	0.095481
30	2.2188	0.448286	1.57487	0.0777834	0.095487
35	2.2090	0.446290	1.56491	0.0778546	0.095480
40	2.1993	0.444299	1.55519	0.0779333	0.095479
45	2.1895	0.442275	1.54535	0.0780138	0.095480

Tabel 32
Polariseerbaarheid en holtestraal van het tetrachloorkoolstofmolecuul,
berekend met de methode van Böttcher,
uit diëlectrische en optische metingen

α	10.473 Å ³	r_E^3	25.3 Å ³	r_E	2.94 Å
α_e	10.089 Å ³	$\frac{r_V^3}{3}$	34.4 Å ³	r_V	3.25 Å
α_a	0.384 Å ³				

§ 15. *Discussie betreffende de bij enkelvoudige vloeistoffen verkregen resultaten*

De voor de vier molecuulsoorten verkregen waarden bij 25° C van α_E , α_e en α_a , enerzijds berekend met behulp van de formules van Clausius-Mossotti en Lorentz-Lorenz, anderzijds met de methode van Böttcher zijn samengevat in tabel 33.

Tabel 33
Met verschillende methoden berekende waarden bij 25° C van α_E , α_e en α_a
van de vier onderzochte molecuulsoorten

	α_E		α_e		$\alpha_a = \alpha_E - \alpha_e$	
	Cl-M	Bö	L-L	Bö	Cl-M/L-L	Bö
Benzeen	10.571	10.111	9.969	9.774	0.602	0.337
Cyclohexaan	10.924	10.734	10.751	10.636	0.173	0.098
n-Hexaan	11.855	11.181	11.599	11.674	0.256	neg.
Tetrachloorkoolstof	11.186	10.473	10.222	10.089	0.964	0.384

De met de methode van Böttcher berekende polariseerbaarheidswaarden zijn, op één uitzondering (n-hexaan) na, 2 tot 8% lager dan de waarden berekend met de formule van Clausius-Mossotti en Lorentz-Lorenz. Dit houdt verband met het feit dat laatstgenoemde formules corresponderen met een voor alle punten van de vloeistof gelijke grootte van het inwendige elektrische veld, t. w. het zogenaamde Lorentz-veld. Zoals in § 2 werd toegelicht leidt daarentegen de door Böttcher voorgestelde modificatie van de theorie van Onsager tot het resultaat, dat zelfs in een enkelvoudige niet-polaire stof het inwendige veld ter plaatse van de moleculen een hogere gemiddelde waarde heeft dan in de tussenruimten. Daar Böttcher heeft aangetoond dat het gemiddelde van het inwendige veld over het gehele volume gegeven wordt door het Lorentz-veld en het gemiddelde over de tussenruimten gelijk is aan het kleiner dan het Lorentz-veld zijnde holteveld, corresponderen de formules van Clausius-Mossotti en Lorentz-Lorenz met een te lage waarde van het inwendige veld, zodat met deze formules te hoge waarden voor de polariseerbaarheid van de moleculen worden berekend.

In dit verband kan nog opgemerkt worden dat de met de formules van Clausius-Mossotti en Lorentz-Lorenz berekende waarden van respectievelijk α_ε en α_ν toenemen bij stijgende temperatuur. De toeneming bedraagt gemiddeld ongeveer 0.01% per graad. Dit ook door andere onderzoekers opgemerkte verschijnsel^{3,2)} zou kunnen wijzen op temperatuurafhankelijkheid van α , doch meer voor de hand liggend is de veronderstelling dat de afwijking, veroorzaakt door het gebruik van een onjuiste waarde van het inwendige veld, toeneemt bij stijgende temperatuur.

Daar de methode van Böttcher uitgaat van het Bell-Onsager-vloeistofmodel, dat betrekking heeft op bolvormige moleculen, kan niet verwacht worden dat in de met deze methode berekende waarden voor de polariseerbaarheid alle correcties verdisconteerd zijn, die in de met de formule van Clausius-Mossotti en Lorentz-Lorenz berekende waarden zouden moeten worden aangebracht. De mate waarin dit het geval is zal o. a. afhangen van de mate waarin de vorm der moleculen de bolvorm benadert. In § 13 werd reeds opgemerkt dat met name bij n-hexaan de grenzen van de toepasbaarheid van het model wel overschreden zijn, zoals o. a. ook blijkt uit het feit dat een negatieve uitkomst voor de atoompolariseerbaarheid zou worden verkregen. Wel geeft een vergelijking tussen de laatste twee kolommen van tabel 33 de globale indruk dat berekening van de atoompolariseerbaarheid via de formules van Clausius-Mossotti en Lorentz-Lorenz tot te hoge uitkomsten leidt.

In tabel 34 zijn de waarden van $d\alpha_\nu/dt$ en $d\alpha_\varepsilon/dt$, betrekking hebbend op de met de formules van Lorentz-Lorenz en Clausius-Mossotti berekende waarden van α_ν en α_ε , samengevat. Behalve bij n-hexaan blijken α_ν en α_ε weinig te verschillen in temperatuurafhankelijkheid. Ook blijkt dat de mate waarin α_ν van de temperatuur afhangt voor de verschillende optische frequenties practisch dezelfde is, hetgeen ook gedemonstreerd wordt door de evenwijdigheid van de rechten in de figuren 1, 3, 5 en 7.

De frequentieafhankelijkheid van α_ν (zie tabel 35) is uiteraard voor de diverse molecuulsoorten verschillend; het is echter gebleken dat steeds met de eenvoudige dispersieformule (1.22) het verband tussen $1/\alpha_\nu$ en ν^2 voldoende nauwkeurig wordt beschreven.

In tabel 36 zijn voor de vier molecuulsoorten de holtestralen r_ε en r_ν gegeven, alsmede de waarden van $\alpha_\varepsilon/r_\varepsilon^3$ en α_ν/r_ν^3 , die berekend zijn uitgaande van de met de methode van Böttcher gevonden uitkomsten voor α_ε en α_ν .

Tabel 34
 Temperatuurafhankelijkheid van de optische polariseerbaarheid α_V
 en de diëlectrische polariseerbaarheid α_E ,
 respectievelijk berekend met de formules van Lorentz-Lorenz en Clausius-Mossotti

	$(d\alpha_V/dt)_V \cdot 10^4$ (\AA^3 per $^\circ\text{C}$)						$(d\alpha_E/dt)_V \cdot 10^4$ (\AA^3 per $^\circ\text{C}$)
	He _I ($\lambda = 6678 \text{\AA}$)	NaD ($\lambda = 5893 \text{\AA}$)	He _γ ($\lambda = 5875 \text{\AA}$)	Hg _g ($\lambda = 5461 \text{\AA}$)	He _g ($\lambda = 5061 \text{\AA}$)	Hg _v ($\lambda = 4358 \text{\AA}$)	$d = 1.5 \text{ MHz}$
Benzeen	13	13	13	14	14	15	12
Cyclohexaan	12	13	12	12	11	12	11
n-Hexaan	14	15	16	15	13	14	6
Tetrachloorkoolstof	13	14	13	14	13	13	11

Tabel 35
 Frequentieafhankelijkheid van de optische polariseerbaarheid
 der onderzochte molecuulsoorten

	$[d(1/\alpha_V)/d\nu^2]_T \cdot 10^7$ ($\text{cm}^{-3} \text{ sec}^2$)	
	berekend met (1.19)	berekend met (1.20 ^a)
Benzeen	- 0.158	- 0.152
Cyclohexaan	- 0.082	- 0.081
n-Hexaan	- 0.079	- 0.079
Tetrachloorkoolstof	- 0.099	- 0.099

Tabel 36
 Holtestralen r_E en r_V
 verhoudingen α_E/r_E^3 en α_e/r_V^3 van vier molecuulsoorten

	r_E^3 (\AA^3)	r_V^3 (\AA^3)	r_E (\AA)	r_V (\AA)	α_E/r_E^3	α_e/r_V^3
Benzeen	26.6	30.5	2.98	3.13	0.380	0.320
Cyclohexaan	36.9	38.9	3.33	3.38	0.291	0.273
n-Hexaan	30.4	56.5	3.12	3.84	0.368	0.207
Tetrachloorkoolstof	25.3	34.4	2.94	3.25	0.414	0.293

Uit deze tabel blijkt dat het verschil tussen r_E en r_V zowel absoluut als relatief toeneemt in de volgorde cyclohexaan, benzeen, tetrachloorkoolstof, n-hexaan. Ook het verschil tussen de verhoudingen α_E/r_E^3 en α_e/r_V^3 neemt in deze volgorde toe.

Literatuur

- 3.1) Tilton and Taylor, J. Res. Natl. Bur. Stand. **14**, 393 ('35).
- 3.2) C. J. F. Böttcher, „Theory of electric polarisation”, pag. 266, Amsterdam ('52).

Hoofdstuk IV

BINAIRE MENGSELS VAN
NIET-POLAIRE VLOEISTOFFEN§ 16. *Algemene beschouwingen betreffende de meet- en berekeningsmethoden*

Het onderzoek van de mengsels had betrekking op de zes binaire combinaties van de in hoofdstuk III genoemde vier niet-polaire enkelvoudige vloeistoffen: benzeen, cyclohexaan, n-hexaan en tetrachloorkoolstof. Iedere combinatie werd onderzocht in ongeveer tien verschillende mengverhoudingen. Voor elke menging werden de vloeistoffen afgewogen in een van een goed sluitende, ingeslepen glazen stop voorziene erlenmeyer. Na homogenisering werd een deel van het mengsel door middel van een injectiespuit in een pyknometer overgebracht, die vervolgens in een thermostaat werd gehangen om op temperatuur gebracht te worden. In die opwarmperiode werd de brekingsindex bepaald bij een temperatuur die zo laag mogelijk werd gekozen, ten einde verdamping tegen te gaan (zie hoofdstuk II § 9). Deze bepaling van de brekingsindex werd uitgevoerd om een snelle controle te hebben op het onverhoopt optreden van onvolledige menging of verandering van de samenstelling door verdamping gedurende de periode, waarin de overige bepalingen werden uitgevoerd.

Na aflezing van het volume van de vloeistof werd de pyknometer zorgvuldig gedroogd en in de balanskast gezet ter afkoeling, voordat het gewicht bepaald werd. In deze afkoelingsperiode werd de meetcel voor de bepaling van de diëlectrische constante gevuld, nadat de capaciteit van de met droge lucht gevulde cel gemeten was. Zodra de inhoud van de meetcel de vereiste temperatuur had bereikt werd de eerste bepaling van de diëlectrische constante uitgevoerd, waarna de temperatuur van de thermostaat, waarin deze cel hing met enige graden werd verhoogd. Tijdens het opwarmen van deze thermostaat werd de weging voor de eerste dichtheidsbepaling uitgevoerd, zodra de temperatuur van de pyknometer met inhoud gelijk was geworden aan de kamertemperatuur. Na deze dichtheidsbepaling werd de pyknometer geleidigd en het „ledig-gewicht” bepaald, waarna met de tweede dichtheidsbepaling werd begonnen. Zo werden achtereenvolgens bij vijf verschillende temperaturen tussen 28° C en 45° C bepalingen uitgevoerd van de diëlectrische constante, als-

mede de duplo-bepalingen van de dichtheid en de brekingsindex.

Indien deze duplo-metingen meer dan normale verschillen vertoonden, werd de bepaling herhaald met een nieuw mengsel van ongeveer dezelfde samenstelling. De gehele meetperiode werd zo kort mogelijk gehouden door zoveel mogelijk de verschillende metingen gelijktijdig uit te voeren, dit alles met het doel de invloed van de verdamping tot vrijwel nihil te reduceren.

De temperatuurafhankelijkheid van de diëlectrische constante bleek in het gebruikte temperatuursinterval van 28° C tot 45° C lineair te zijn, zodat de waarde bij 25° C kon worden berekend door lineaire extrapolatie. Hierbij werd de methode van de kleinste kwadraten toegepast.

De samenstelling van het mengsel werd achteraf nog eens indirect gecontroleerd door de bij het mengen optredende volumeverandering te berekenen en de gevonden waarden grafisch uit te zetten als functie van de samenstelling; het verband tussen deze grootheden wordt dan weergegeven door een vloeiende curve, zodat eventueel afwijkende meetpunten gemakkelijk kunnen worden signaleerd.

De volumeverandering ΔV , betrokken op 1 cm³ van het mengsel, werd berekend volgens

$$\Delta V = 1 - \sum_i \left[\frac{g_i}{\sum_i g_i} \cdot \frac{d_m}{d_i} \right], \quad (4.1)$$

waarin g_i het gewicht van de i^e component is; d_i en d_m zijn respectievelijk de dichtheid van de zuivere component en de dichtheid van het mengsel, gemeten bij eenzelfde temperatuur. Bij alle onderzochte mengsels trad dilatatie op, d. w. z. ΔV was steeds > 0 .

Gebruik makend van het begrip „volumebijdrage” (zie § 5), kan (4.1) ook geschreven worden als:

$$\Delta V = 1 - \sum_i \varphi_i, \quad (4.2)$$

waarin φ_i de volumebijdrage van component i voorstelt.

Voor alle mengsels werd de experimenteel bepaalde waarde van de diëlectrische constante, die steeds aangeduid zal worden als $(\epsilon_m)_{\text{exp}}$ vergeleken met drie door middel van mengformules berekende waarden, t. w.

a. De met de door Böttcher voorgestelde vereenvoudigde mengformule

$$\epsilon_m = \sum_i \varphi_i \epsilon_i \quad (4.3)$$

berekende waarde (zie § 5), die aangeduid zal worden als ϵ_B .

- b. De waarde van ϵ_m , verkregen als oplossing van de uit de formule van Clausius-Mossotti volgende mengwet, die door combinatie van (1.39) en (1.40) geschreven kan worden als:

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \sum_i \varphi_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \quad (4.4)$$

Deze waarde van ϵ_m zal worden aangeduid als ϵ_{Cl-M} .

- c. De waarde van ϵ_m , verkregen als oplossing van de in § 5 besproken formule van Onsager:

$$\frac{(\epsilon_m - 1)(2\epsilon_m + 1)}{12\pi\epsilon_m} = \sum_i N_i \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} \quad (4.5)$$

met

$$f_i = \frac{1}{r_i^3} \frac{2\epsilon_m - 2}{2\epsilon_m + 1} \quad (4.6)$$

Ter oplossing van deze impliciete vergelijking werd voor een aantal waarden van ϵ , die weinig verschillend van ϵ_{exp} genomen werden, het verschil tussen de twee leden van (4.5) berekend. Dit verschil werd grafisch uitgezet tegen ϵ , hetgeen een vrijwel rechte lijn opleverde. Het snijpunt met de abscis gaf de gezochte waarde van ϵ_m .

Voor α_i en r_i werden in de formules (4.5) en (4.6) gesubstitueerd de uit de metingen aan de enkelvoudige vloeistoffen berekende waarden van α_ϵ en r_ϵ van de vier molecuulsoorten (zie tabel 33, § 15).

De met behulp van (4.5) verkregen waarden van ϵ_m zullen worden aangeduid als ϵ_0 .

Bij het systeem tetrachloorkoolstof-benzeen werden bovendien nog vier andere mengwetten getoetst, t.w. de in § 5 genoemde formules van Gladstone-Dale, Dieterici, Johst en Lichtenecker.

Ten aanzien van de te bereiken nauwkeurigheid kan het volgende worden opgemerkt:

De nauwkeurigheid, waarmee de samenstelling van een mengsel kan worden opgegeven, hangt samen met de mengverhouding van de componenten. Indien de gewichtshoeveelheden van de componenten in het mengsel ongeveer gelijk zijn, is de nauwkeurigheid waarmee de samenstelling bekend is het grootst; bij mengsels waarvan één van de componenten in relatief geringe hoeveelheid aanwezig is wordt de fout in het gewicht van deze component maatgevend voor de fout in de samenstelling. Bij een gewichtshoeveelheid van bijvoorbeeld 500 mg van een component geeft een weegfout van 0.1 mg een procentuele fout in de samenstelling van 0.02 gew.%. Deze

fout komt overeen met de grootteorde van de fout in de dichtheidsbepaling (zie § 7), zodat bij het inwegen van de mengsels minstens 500 mg van elke component moet worden genomen.

De invloed van de mogelijke fout in de samenstelling op de absolute fout in de dilatatie is gering, vergeleken met de invloed van de mogelijke fout in de dichtheden van mengsel en componenten indien, zoals bij de door ons onderzochte mengsels het geval is, de dichtheden van de componenten niet ver uiteen liggen. Een kleine fout in de samenstelling leidt dan namelijk tot elkaar vrijwel compenserende fouten in de φ -termen van de componenten.

De mogelijke procentuele fout in de waarde van $\sum_i \varphi_i$ is dientengevolge minder dan de procentuele fout in de kleinste „volumefractie” en bedraagt maximaal 0.01%. De mogelijke absolute fout in de dilatatie is derhalve 1×10^{-4} .

De procentuele fout in de functies, waaruit ϵ_m kan worden bepaald, is afhankelijk van de procentuele fouten in de dielectrische constanten van de componenten en die in de volumefracties. Het verband tussen de procentuele fout $P(\epsilon)$ in de berekende waarden van de dielectrische constante en de procentuele fout $P\{F(\epsilon)\}$ in de functie $F(\epsilon)$, waaruit ϵ wordt bepaald, wordt gegeven door:

$$P\{F(\epsilon)\} = \frac{d \ln F(\epsilon)}{d \ln \epsilon} \cdot P(\epsilon), \quad (4.7)$$

daar de procentuele fouten in ϵ en $F(\epsilon)$ verkregen worden door de absolute fouten te delen door respectievelijk ϵ en $F(\epsilon)$.

Toepassing van (4.7) op de voor de berekening van ϵ_m gebruikte functies leidt tot de volgende resultaten:

In formule (4.4), de mengformule volgens Clausius-Mossotti, is de mogelijke fout in het rechterlid maximaal 0.04%; met formule (4.7) volgt hieruit een mogelijke fout van 0.03% in ϵ_{Cl-M} . De fout van 0.03% in het rechterlid van vergelijking (4.3) correspondeert met een fout van 0.03% in ϵ_B en die van 0.04% in het rechterlid van vergelijking (4.5) met een fout in ϵ_0 van 0.03%.

§ 17. *Systeem tetrachloorkoolstof-benzeen*

Bij negen verschillende mengverhoudingen werden de dielectrische constanten en dichtheden van mengsels van tetrachloorkoolstof en benzeen bepaald. De resultaten zijn samengevat in tabel 37. Tevens zijn in deze tabel opgenomen de waarden van ϵ_B , ϵ_{Cl-M} en ϵ_0 , berekend met de drie mengformules die in § 16 werden genoemd. In de laatste kolom

van de tabel zijn de dilataties vermeld, die bij het systeem tetrachloorkoolstof-benzeen zeer gering zijn.

Tabel 37
Systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$.
Dichtheden en dilataties;
experimentele en berekende waarden van de diëlectrische constante bij 25°C

Mol % CCl_4	d_4^{25}	$\epsilon_{\text{exp}}^{25}$	ϵ_{B}^{25}	$\epsilon_{\text{Cl-M}}^{25}$	ϵ_0^{25}	$\epsilon_{\text{exp}}^{25} - \epsilon_{\text{Cl-M}}^{25}$	$\Delta V \cdot 10^3$
100.00	1.58443	2.2285	(2.2285)	(2.2285)	(2.2285)	-	-
96.17	1.55949	2.2317	2.2304	2.2304	2.2304	0.0013	-0.1
84.74	1.48285	2.2390	2.2344	2.2344	2.2346	0.0046	0.3
81.02	1.45795	2.2409	2.2362	2.2362	2.2363	0.0047	0.2
48.56	1.23319	2.2578	2.2508	2.2507	2.2510	0.0071	0.2
41.76	1.18435	2.2613	2.2537	2.2537	2.2539	0.0076	0.3
27.85	1.08316	2.2664	2.2598	2.2602	2.2605	0.0062	0.3
14.54	0.98413	2.2718	2.2666	2.2667	2.2668	0.0051	0.3
5.01	0.91207	2.2748	2.2720	2.2719	2.2720	0.0029	0.0
4.23	0.90599	2.2750	2.2721	2.2721	2.2721	0.0029	0.1
0.00	0.87353	2.2744	(2.2744)	(2.2744)	(2.2744)	-	-

Uit tabel 37 blijkt, dat bij het systeem tetrachloorkoolstof-benzeen de met de mengformules berekende waarden ϵ_{B} , $\epsilon_{\text{Cl-M}}$ en ϵ_0 onderling nauwelijks verschillen, terwijl deze daarentegen bij alle mengverhoudingen een opvallende discrepantie vertonen met de experimenteel bepaalde waarde van de diëlectrische constante. In de voorlaatste kolom van tabel 37 zijn de verschillen tussen $\epsilon_{\text{exp}}^{25}$ en $\epsilon_{\text{Cl-M}}^{25}$ opgegeven. Het blijkt dat reeds bij een lage concentratie van één van de componenten een beduidende afwijking optreedt. Steeds zijn de experimentele waarden groter dan de berekende; de maximale afwijking wordt bereikt bij een molaire verhouding van ongeveer 1 : 1.

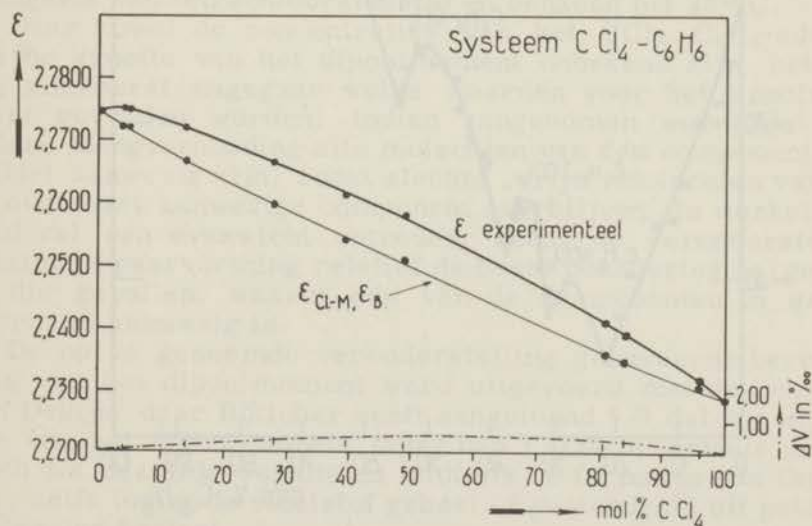
Daar bij het systeem tetrachloorkoolstof-benzeen de afwijkingen relatief groter zijn dan bij de andere onderzochte systemen werd ook nog nagegaan of de in § 5 genoemde empirische mengformules van Gladstone-Dale, Dieterici, Johst en Lichtenecker tot theoretische waarden van ϵ leiden, die beter met de experimentele waarden overeenstemmen. Het resultaat van deze berekeningen is samengevat in tabel 38.

Uit deze tabel blijkt, dat de vier genoemde mengformules geen betere overeenstemming met het experiment geven dan de drie formules, waarmee de uitkomsten van tabel 37 werden berekend. Ook bij de andere onderzochte systemen bleken deze vier mengformules geen verbetering te geven. Daar bovendien ook bij de andere systemen de berekende waarden van ϵ_0 vrijwel niet bleken te verschillen van die van ϵ_{B} en $\epsilon_{\text{Cl-M}}$ zal in de volgende paragrafen volstaan worden met de vermelding van laatstgenoemde twee berekende waarden. De formules van Clausius-Mossotti en van Böttcher zijn namelijk veel eenvoudiger dan de formule van Onsager.

Tabel 38
Systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$.
Met vier mengformules berekende waarden van ϵ bij 25°C

Mol % CCl_4	$\epsilon_{\text{exp}}^{25}$	ϵ berekend met de formules van:			
		Gladstone-Dale (1.31)	Dieterici (1.32)	Johst (1.33)	Lichtenecker (1.35)
100.00	2.2285	(2.2285)	(2.2285)	(2.2285)	(2.2285)
96.17	2.2317	2.2302	2.2299	2.2302	2.2303
84.74	2.2390	2.2350	2.2343	2.2344	2.2345
81.02	2.2409	2.2362	2.2365	2.2359	2.2362
48.56	2.2578	2.2509	2.2512	2.2508	2.2507
41.76	2.2613	2.2539	2.2537	2.2537	2.2537
27.85	2.2664	2.2602	2.2599	2.2602	2.2602
14.54	2.2718	2.2668	2.2655	2.2667	2.2654
5.01	2.2748	2.2720	2.2723	2.2720	2.2719
4.23	2.2750	2.2723	2.2721	2.2723	2.2721
0.00	2.2744	(2.2744)	(2.2744)	(2.2744)	(2.2744)

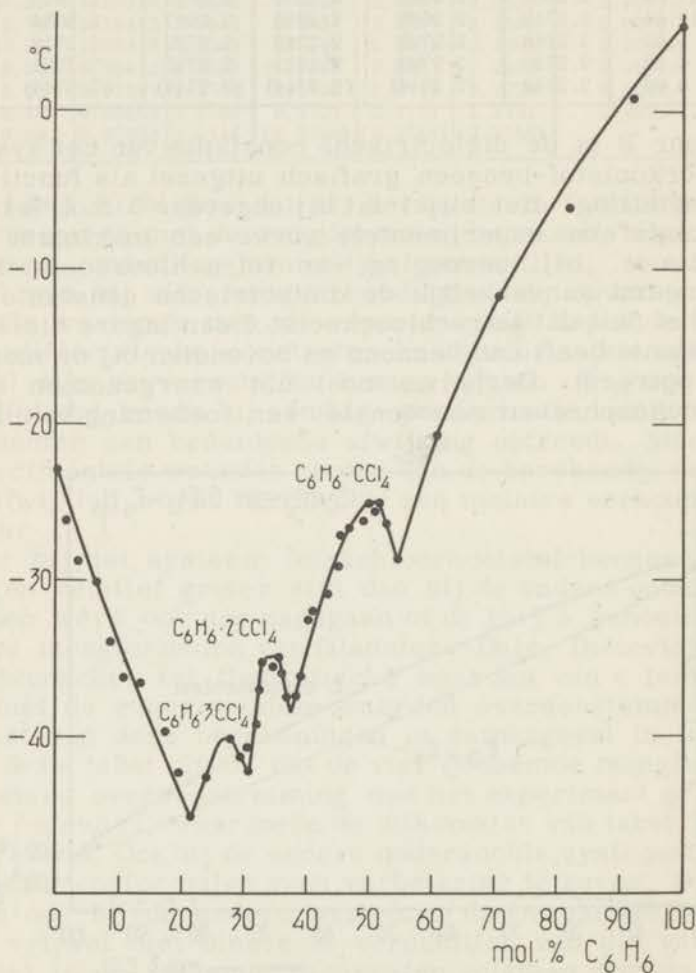
In figuur 9 is de diëlectrische constante van het systeem tetrachloorkoolstof-benzeen grafisch uitgezet als functie van de samenstelling. Het blijkt dat bij ongeveer 5 mol. % tetrachloorkoolstof de experimentele curve een maximum vertoont, m.a.w. bij toevoeging van tetrachloorkoolstof aan benzeen neemt aanvankelijk de diëlectrische constante toe, ondanks het feit dat tetrachloorkoolstof een lagere diëlectrische constante heeft dan benzeen en bovendien bij de menging dilatatie optreedt. Derhalve moet het waargenomen effect worden toegeschreven aan een tot een toeneming van de di-



Figuur 9. Systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$. Experimentele en met mengformules berekende waarden van ϵ ; dilataties.

electrische constante leidende wisselwerking tussen de tetrachloorkoolstof- en de benzeenmoleculen. De meest voor de hand liggende verklaring is dat molecuulverbindingen gevormd worden, die enigszins polair zijn.

Dat tetrachloorkoolstof en benzeen molecuulverbindingen kunnen vormen blijkt uit een in 1947 gepubliceerd onderzoek van Kapustinski en Drakin 4.1). Deze onderzoekers bepaalden het in figuur 10 weergegeven smeltdiagram van het systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$. Uit dit diagram blijkt, dat drie maxima in de smeltcurve optreden, die overeenkomen met molaire verhoudingen $\text{CCl}_4 : \text{C}_6\text{H}_6$ van respectievelijk 1 : 1, 2 : 1 en 3 : 1. De smeltpunten zijn in deze volgorde -25.0°C , -35.0°C en



Figuur 10. Smeltpuntsdiagram van het systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$ volgens Drakin en Kapustinski 4.1).

-40.4 °C. Uitgaande van de door Finbank en Hassel ^{4.2)} uit Röntgendiffractieopnamen van CCl_4 - en benzeenkristallen berekende afstanden tussen de atoomkernen tonen Kapustinski en Drakin aan, dat de volgende configuraties voor de drie molecuulverbindingen het meest aannemelijk zijn. In de verbinding 1 : 1 zouden de drie halogeenaatoomkernen in een vlak evenwijdig aan het vlak van de benzeenring liggen, zodanig dat het vierde halogeenaatoom van de ring afgekeerd is. In de verbinding 2 : 1 zou het tweede CCl_4 -molecuul zich op symmetrische wijze aan de andere kant van het vlak van de benzeenring bevinden. In de derde verbinding zouden de drie CCl_4 -tetraëders elk met een hoekpunt naar een zijde van de C_6H_6 -zeshoek gericht zijn.

Kapustinski en Drakin toonden verder aan, dat ook CBr_4 en CJ_4 molecuulverbindingen met benzeen vormen. Bij deze systemen werd echter in de smeltpuntsdiagrammen slechts de verbinding 1 : 1 geconstateerd, die bovendien in het geval van CJ_4 peritectisch is. Uit deze gegevens blijkt, dat de 1 : 1-verbinding relatief de meest stabiele is.

Indien de veronderstellingen van Kapustinski en Drakin betreffende de configuratie van de drie molecuulverbindingen juist zijn, zouden de verbindingen $\text{CCl}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ en $\text{CCl}_4 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ om symmetrieredenen geen dipoolmoment hebben, terwijl de verbinding $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ door onderlinge deformatie van de CCl_4 - en C_6H_6 -moleculen een klein dipoolmoment moet hebben. Het is juist deze verbinding, die als relatief de meest stabiele van de drie molecuulverbindingen in aanmerking komt op te treden in de door ons onderzochte mengsels van tetrachloorkoolstof en benzeen bij 25° C.

Daar zowel de concentraties van het $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ -adduct als de grootte van het dipoolmoment onbekend zijn, hebben wij allereerst nagegaan welke waarden voor het dipoolmoment gevonden worden, indien aangenomen wordt dat bij iedere mengverhouding alle moleculen van één component als adduct aanwezig zijn, zodat slechts „vrije” moleculen van de in overmaat aanwezige component overblijven. In werkelijkheid zal een evenwicht optreden, zodat de veronderstelde maximale paarvorming relatief de beste benadering zal geven in die gevallen, waarin één van de componenten in grote overmaat aanwezig is.

De op de genoemde veronderstelling gebaseerde berekening van het dipoolmoment werd uitgevoerd met de formule van Debije, daar Böttcher heeft aangetoond ^{4.3)} dat bij waarden van het dipoolmoment lager dan 1 D deze formule praktisch tot dezelfde resultaten leidt als de formules van Onsager, zelfs indien de vloeistof geheel of grotendeels uit polaire moleculen bestaat.

Indien 1 ml van het mengsel N_μ moleculen $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ met dipoolmoment μ en polariseerbaarheid α_μ bevat en bovendien

N_S moleculen (met polariseerbaarheid α_S) van de component, die in overmaat aanwezig is, dan wordt volgens de formule van Debye de diëlectrische constante ϵ_m van het mengsel gegeven door:

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \frac{4\pi}{3} \left[N_S \alpha_S + N_\mu \left(\alpha_\mu + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \right], \quad (4.8)$$

waarin k de constante van Boltzmann ($1.37 \cdot 10^{-16}$ erg/graad) en T de temperatuur in graden Kelvin is.

Bij de berekening werd aangenomen, dat de polariseerbaarheid van het $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ -adduct gelijk is aan de som van de polariseerbaarheden van CCl_4 en C_6H_6 . Daar de formule van Debye voor $\mu = 0$ overgaat in de mengwet van Clausius-Mossotti volgt uit (4.8):

$$\frac{\epsilon_{\text{exp}} - 1}{\epsilon_{\text{exp}} + 2} - \frac{\epsilon_{\text{Cl-M}} - 1}{\epsilon_{\text{Cl-M}} + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_\mu \cdot \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (4.9)$$

waarin ϵ_{exp} de gemeten waarde van ϵ voorstelt en $\epsilon_{\text{Cl-M}}$ de waarde, die berekend wordt door toepassing van de mengwet van Clausius-Mossotti, uitgaande van de gegeven mol. fracties van de componenten.

Indien het linkerlid van (4.9) wordt aangeduid als $f(\epsilon)$, dan wordt μ gegeven door de uitdrukking:

$$\mu = \sqrt{f(\epsilon) \cdot \frac{9kT}{4\pi N_\mu}} \cdot 10^{18} \text{ D},$$

waarbij μ is uitgedrukt in de Debye-eenheid (10^{-18} c.g.s.-eenheid).

Het resultaat van de berekening is samengevat in tabel 39.

Tabel 39
Berekende waarden voor het dipoolmoment van $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Mol % CCl_4	N_μ (gmol/ml)	$f(\epsilon_{25})$	μ (D)
96.17	0.000396	0.00021	0.16 ± 0.024
84.74	0.001592	0.00076	0.15 ± 0.006
81.02	0.001986	0.00078	0.14 ± 0.006
48.56	0.0052135	0.00119	0.11 ± 0.003
41.76	0.0045074	0.00127	0.12 ± 0.003
27.85	0.0030412	0.00102	0.13 ± 0.004
14.54	0.001600	0.00085	0.16 ± 0.007
5.01	0.000558	0.00047	0.20 ± 0.006
4.23	0.000471	0.00047	0.22 ± 0.017

De mogelijke absolute fout in de waarde van $f(\epsilon_{25})$ tengevolge van de absolute fout in ϵ_{25} zelf bedraagt op grond van formule (4.7) maximaal $7.5 \cdot 10^{-5}$; de hierdoor veroorzaakte mogelijke fout in μ is in de laatste kolom van tabel 39 voor iedere concentratie vermeld.

Uit de tabel blijkt, dat het berekende dipoolmoment weinig

van de concentratie afhangt, terwijl de hoogste waarden gevonden worden bij grote overmaat van één van de componenten. Bovendien zijn de waarden van μ nauwelijks lager dan wat men naar schatting voor een complex als $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ maximaal verwachten kan, gezien bijvoorbeeld het feit dat verbindingen als CFCl_3 en CF_2Cl_2 dipoolmomenten hebben van respectievelijk 0.45 en 0.51 D.

Deze feiten wettigen het vermoeden dat het adduct $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ bij grote overmaat van één van de componenten vrijwel niet en bij ongeveer gelijke molaire concentratie van de componenten weinig gedissocieerd is (bij dissociatie wordt een te lage waarde voor μ berekend; de werkelijke waarde van μ wordt dan gevonden door de schijnbare waarde te delen door $\sqrt{1 - \alpha}$). Voor een betrouwbare berekening van de grootte van de evenwichtsconstante zijn echter de beschikbare gegevens niet nauwkeurig genoeg.

§ 18. *Systeem tetrachloorkoolstof-n-hexaan*

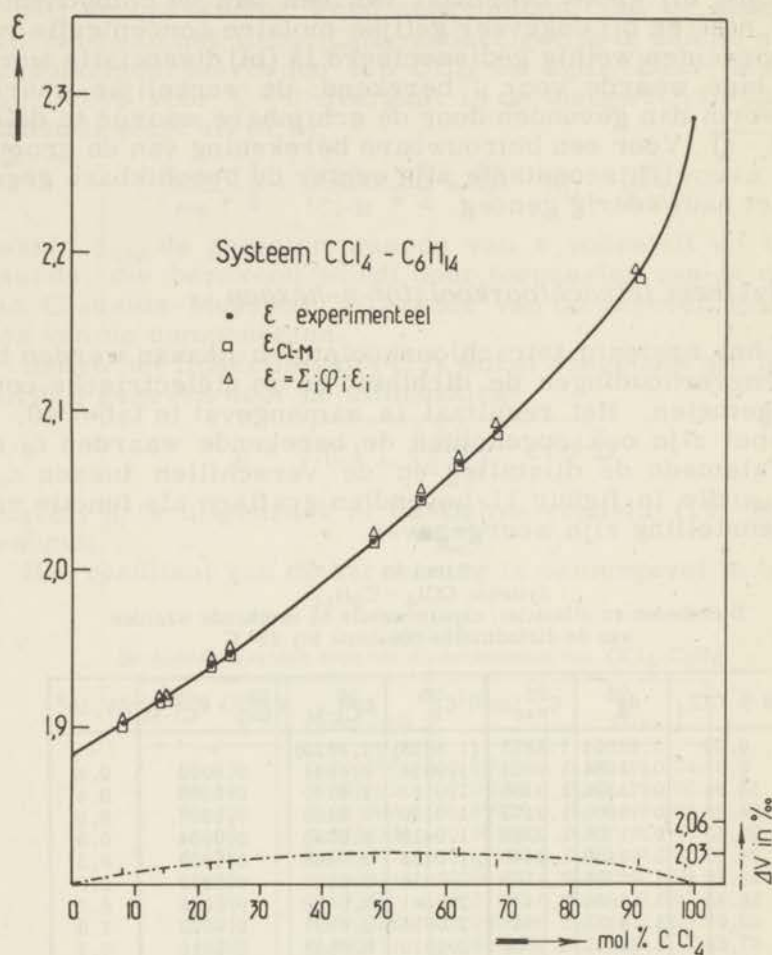
Van het systeem tetrachloorkoolstof-n-hexaan werden bij tien mengverhoudingen de dichtheid en de diëlectrische constante gemeten. Het resultaat is samengevat in tabel 40. In deze tabel zijn ook opgenomen de berekende waarden ϵ_B en $\epsilon_{\text{Cl-M}}$, alsmede de dilataties en de verschillen tussen ϵ_{exp} en $\epsilon_{\text{Cl-M}}$, die in figuur 11 bovendien grafisch als functie van de samenstelling zijn weergegeven.

Tabel 40
Systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{14}$.
Dichtheden en dilataties; experimentele en berekende waarden
van de diëlectrische constante bij 25° C

Mol % CCl_4	d_4^{25}	$\epsilon_{\text{exp}}^{25}$	ϵ_B^{25}	$\epsilon_{\text{Cl-M}}^{25}$	$\epsilon_{\text{exp}}^{25} - \epsilon_{\text{Cl-M}}^{25}$	$\Delta v \cdot 10^3$
0.00	0.65504	1.8823	(1.8823)	(1.8823)	-	-
8.01	0.71084	1.9024	1.9024	1.9011	0.0013	0.4
13.94	0.75394	1.9168	1.9184	1.9160	0.0008	0.4
14.23	0.75602	1.9173	1.9190	1.9166	0.0007	0.5
22.33	0.81726	1.9384	1.9418	1.9380	0.0004	0.6
24.55	0.83450	1.9449	1.9483	1.9442	0.0007	0.5
48.29	1.03335	2.0169	2.0218	2.0153	0.0016	0.8
56.45	1.10864	2.0438	2.0501	2.0432	0.0006	0.7
62.02	1.16185	2.0647	2.0695	2.0627	0.0020	1.0
67.68	1.21842	2.0859	2.0910	2.0843	0.0016	0.7
91.23	1.47634	2.1859	2.1871	2.1844	0.0015	0.7
100.00	1.58443	2.2285	(2.2285)	(2.2285)	-	-

De verschillen tussen ϵ_{exp} en $\epsilon_{\text{Cl-M}}$ zijn in dit geval aanzienlijk kleiner dan bij het systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_6$. Daar de mogelijke fouten in deze grootheden respectievelijk 3 en 4 eenheden in de vierde decimaal bedragen mag geconcludeerd worden dat er een duidelijke, doch zeer kleine discrepantie

is, zodanig dat de experimentele waarden van ϵ steeds iets groter zijn dan de met de mengwet van Clausius-Mossotti berekende waarden. Zoals reeds in § 16 werd opgemerkt geven andere mengwetten geen betere overeenstemming. Het is derhalve niet uitgesloten, dat ook in het systeem $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_{14}$ adductvorming optreedt. Het gevormde adduct zou dan een kleiner dipoolmoment hebben dan het adduct $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, en/of zou het meer gedissocieerd zijn.

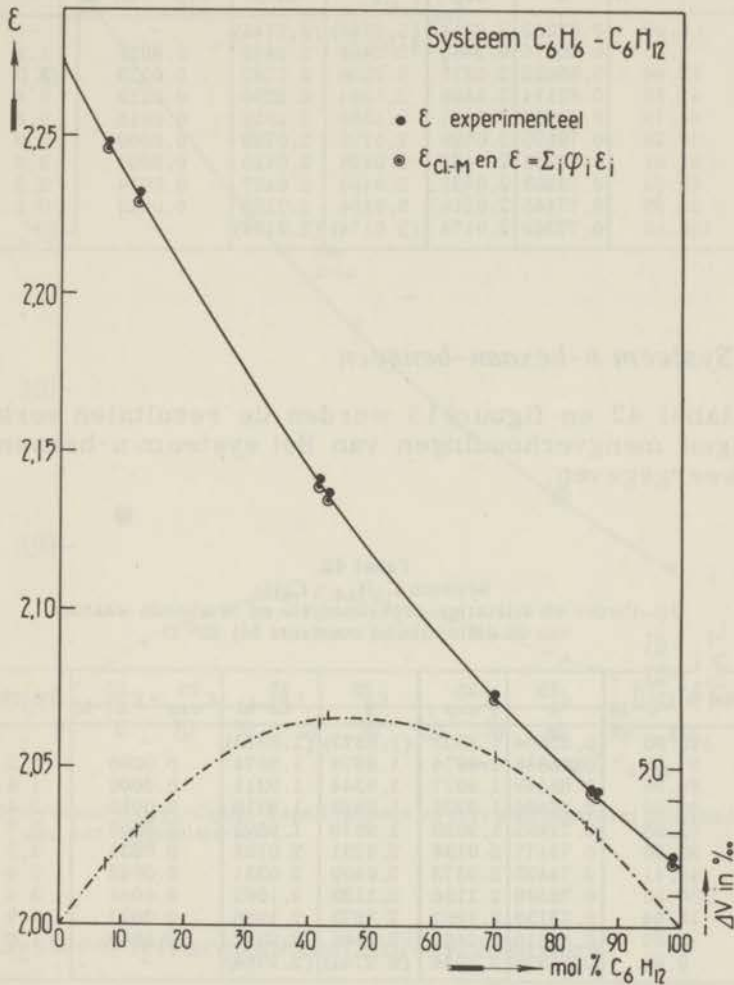


Figuur 11. Systeem $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_{14}$. Experimentele en met mengformules berekende waarden van ϵ_{25} ; dilataties.

§ 19. Systeem cyclohexaan-benzeen

De resultaten, verkregen bij acht mengverhoudingen van

het systeem cyclohexaan-benzeen zijn weergegeven in figuur 12 en tabel 41, die geheel analoog zijn aan figuur 11 en tabel 40.



Figuur 12. Systeem $C_6H_{12} - C_6H_6$. Experimentele en met mengformules berekende waarden van ϵ_{25} ; dilataties.

Ook in dit geval is ϵ_{exp} steeds groter dan ϵ_{Cl-M} , terwijl meer nog dan bij het systeem $CCl_4 - C_6H_{14}$ de afwijkingen vooral optreden bij grote overmaat van één van de componenten. De dilatatie is bij het systeem $C_6H_6 - C_6H_{12}$ opmerkelijk groot.

Tabel 41
Systeem $C_6H_{12} - C_6H_6$.
Dichtheden en dilataties; experimentele en berekende waarden
van de dielectrische constante bij $25^\circ C$

Mol % CCl_4	d_4^{25}	ϵ_{exp}^{25}	ϵ_B^{25}	ϵ_{Cl-M}^{25}	$\epsilon_{exp}^{25} - \epsilon_{Cl-M}^{25}$	$\Delta V \cdot 10^3$
0.00	0.87353	2.2744	(2.2744)	(2.2744)	-	-
7.63	0.86275	2.2482	2.2466	2.2462	0.0020	1.9
12.44	0.85622	2.2315	2.2298	2.2292	0.0023	3.0
42.35	0.82114	2.1409	2.1394	2.2390	0.0019	6.4
43.78	0.81963	2.1367	2.1355	2.1352	0.0015	6.6
70.28	0.79520	2.0729	2.0726	2.0729	0.0000	5.3
85.51	0.78333	2.0428	2.0428	2.0425	0.0003	3.3
86.64	0.78263	2.0421	2.0403	2.0407	0.0014	2.9
98.95	0.77445	2.0216	2.0194	2.0193	0.0023	0.1
100.00	0.77369	2.0174	(2.0174)	(2.0174)	-	-

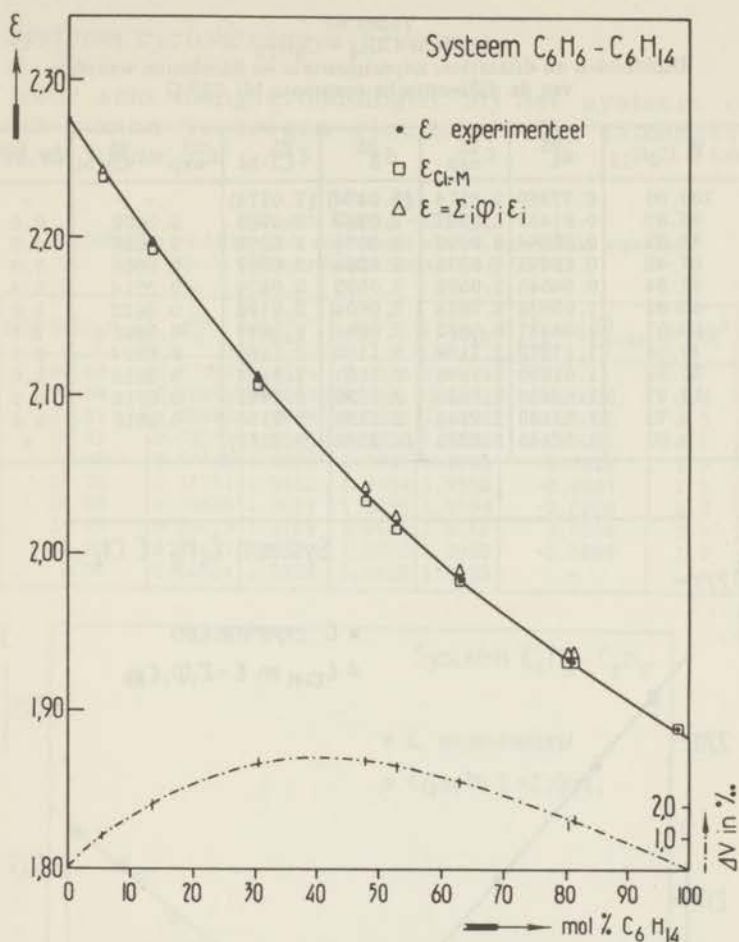
§ 20. Systeem *n*-hexaan-benzeen

In tabel 42 en figuur 13 worden de resultaten verkregen bij negen mengverhoudingen van het systeem *n*-hexaan-benzeen weergegeven.

Tabel 42
Systeem $C_6H_{14} - C_6H_6$.
Dichtheden en dilataties; experimentele en berekende waarden
van de dielectrische constante bij $25^\circ C$

Mol % C_6H_{14}	d_4^{25}	ϵ_{exp}^{25}	ϵ_B^{25}	ϵ_{Cl-M}^{25}	$\epsilon_{exp}^{25} - \epsilon_{Cl-M}^{25}$	$\Delta V \cdot 10^3$
100.00	0.65504	1.8823	(1.8823)	(1.8823)	-	-
97.84	0.65817	1.8874	1.8878	1.8874	0.0000	0.2
80.58	0.68469	1.9317	1.9344	1.9311	0.0006	1.6
80.50	0.68496	1.9326	1.9349	1.9316	0.0010	1.4
63.35	0.71492	1.9829	1.9879	1.9822	0.0007	2.7
53.06	0.73477	2.0196	2.0231	2.0165	0.0031	3.2
48.41	0.74425	2.0373	2.0400	2.0331	0.0042	3.4
30.53	0.78508	2.1106	2.1133	2.1062	0.0044	3.4
13.44	0.83133	2.1962	2.1973	2.1925	0.0037	1.9
5.62	0.85510	2.2462	2.2406	2.2382	0.0080	1.0
0.00	0.87353	2.2744	(2.2744)	(2.2744)	-	-

De gevonden verschillen tussen ϵ_{exp} en ϵ_{Cl-M} wijzen in de richting van adductvorming, die vooral zou optreden bij overmaat benzeen. De dilatatie is bij dit systeem vrij groot.



Figuur 13. Systeem $C_6H_{14}-C_6H_6$. Experimentele en met mengformules berekende waarden van ϵ_{25} ; dilataties.

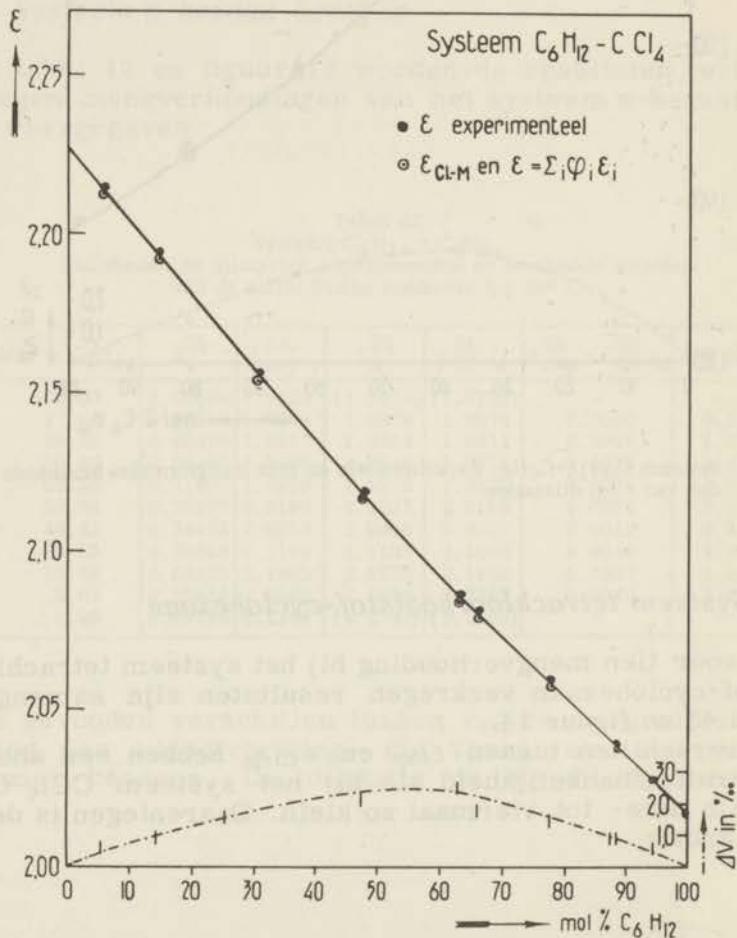
§ 21. Systeem tetrachloorkoolstof-cyclohexaan

De voor tien mengverhouding bij het systeem tetrachloorkoolstof-cyclohexaan verkregen resultaten zijn samengevat in tabel 43 en figuur 14.

De verschillen tussen ϵ_{exp} en ϵ_{Cl-M} hebben een analoge concentratieafhankelijkheid als bij het systeem $CCl_4-C_6H_6$, doch zijn drie- tot viermaal zo klein. Daarentegen is de dilatatie groter.

Tabel 43
Systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{12}$
Dichtheden en dilataties; experimentele en berekende waarden
van de diëlectrische constante bij 25°C

Mol % C_6H_{12}	d_4^{25}	$\epsilon_{\text{exp}}^{25}$	ϵ_{B}^{25}	$\epsilon_{\text{Cl-M}}^{25}$	$\epsilon_{\text{exp}}^{25} - \epsilon_{\text{Cl-M}}^{25}$	$\Delta v \cdot 10^3$
100.00	0.77369	2.0174	(2.0174)	(2.0174)	-	-
94.32	0.81457	2.0277	2.0269	2.0268	0.0009	0.6
88.33	0.85844	2.0390	2.0379	2.0374	0.0016	0.9
87.48	0.86471	2.0395	2.0394	2.0389	0.0006	0.9
77.34	0.94043	2.0588	2.0582	2.0574	0.0014	1.4
65.85	1.02834	2.0814	2.0804	2.0792	0.0022	1.8
63.07	1.04931	2.0862	2.0846	2.0837	0.0025	2.5
47.34	1.17510	2.1190	2.1180	2.1166	0.0024	2.1
30.39	1.31600	2.1558	2.1557	2.1542	0.0016	1.6
14.37	1.45488	2.1938	2.1932	2.1922	0.0016	0.9
5.73	1.53189	2.2144	2.2138	2.2134	0.0010	0.6
0.00	1.58443	2.2285	(2.2285)	(2.2285)	-	-



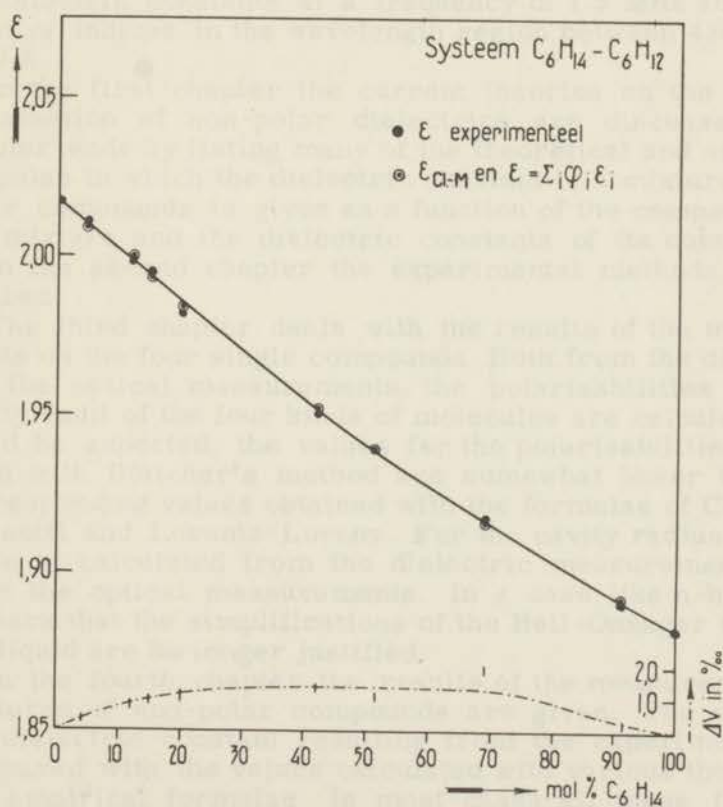
Figuur 14. Systeem $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{12}$. Experimentele en met mengformules berekende waarden van $\epsilon_{0\text{r}}$; dilataties.

§ 22. *Systeem cyclohexaan-n-hexaan*

De voor acht mengverhoudingen bij het systeem cyclohexaan-n-hexaan verkregen resultaten zijn samengevat in tabel 44 en figuur 15.

Tabel 44
Systeem $C_6H_{12} - C_6H_{14}$.
Dichtheden en dilataties; experimentele en berekende waarden
van de diëlectrische constante bij 25° C

Mol % C_6H_{12}	d_4^{25}	ϵ_{exp}^{25}	ϵ_B^{25}	ϵ_{Cl-M}^{25}	$\epsilon_{exp}^{25} - \epsilon_{Cl-M}^{25}$	$\Delta V \cdot 10^3$
100.00	0.77369	2.0174	2.0174	2.0174	-	-
95.36	0.76678	2.0097	2.0091	2.0091	0.0006	0.4
89.81	0.75882	1.9988	1.9996	1.9996	-0.0008	0.7
85.11	0.75361	1.9946	1.9935	1.9935	0.0011	1.0
80.09	0.74549	1.9824	1.9841	1.9840	-0.0016	1.0
58.20	0.71771	1.9513	1.9524	1.9520	-0.0007	1.3
48.69	0.70655	1.9388	1.9399	1.9394	-0.0006	0.9
31.27	0.68613	1.9168	1.9155	1.9160	0.0008	2.0
9.27	0.66417	1.8914	1.8925	1.8923	-0.0009	1.2
0.00	0.65504	1.8823	1.8823	1.8823	-	-



Figuur 15. Systeem $C_6H_{12} - C_6H_{14}$. Experimentele en met mengformules berekende waarden van ϵ_{25} ; dilataties.

Gezien de vergaande overeenkomst tussen de moleculen C_6H_{12} en C_6H_{14} is het begrijpelijk dat de verschillen tussen ϵ_{exp} en ϵ_{Cl-M} bij het systeem $C_6H_{12}-C_6H_{14}$ kleiner zijn dan bij de andere onderzochte systemen. Het is het enige systeem waarbij zowel positieve als negatieve verschillen optreden. De dilatatie is bij dit systeem tamelijk groot.

Literatuur

4. 1) A. F. Kapustinski en S. J. Drakin, Bull. acad. sci. U. S. S. R. Classe sci. chim. ('47), pag. 435-442.
4. 2) Finbank and Hassel, Chem. Abst. 38, 64 ('42),
Chem. Abst. 38, 3194 ('44).
4. 3) C. J. F. Böttcher, „Theory of electric polarisation”, pag. 322, Amsterdam ('52).



SUMMARY

The investigations described in this thesis were made in order to determine how the dielectric constants of mixtures of non-polar compounds are related to properties of the components.

For this purpose measurements at various temperatures between 20° C and 45° C were carried out on four single compounds (benzene, n-hexane, cyclohexane and carbon tetrachloride) and on binary mixtures in about ten ratios of the six combinations of these four liquid compounds. Much attention was given to the purification of the liquids. One of the methods used to check on the purity was that of gas chromatography.

The measurements included the determination of densities, of dielectric constants at a frequency of 1.5 MHz and of refractive indices in the wavelength region between 4300 Å and 6700 Å.

In the first chapter the current theories on the electric polarisation of non-polar dielectrics are discussed. This chapter ends by listing many of the theoretical and empirical formulae in which the dielectric constant of a mixture of non-polar compounds is given as a function of the composition of the mixture and the dielectric constants of its components.

In the second chapter the experimental methods are described.

The third chapter deals with the results of the measurements on the four single compounds. Both from the dielectric and the optical measurements the polarisabilities and the cavity radii of the four kinds of molecules are calculated. As could be expected, the values for the polarisabilities calculated with Böttcher's method are somewhat lower than the corresponding values obtained with the formulae of Clausius-Mossotti and Lorentz-Lorenz. For the cavity radius a lower value is calculated from the dielectric measurements than from the optical measurements. In a case like n-hexane it appears that the simplifications of the Bell-Onsager model of the liquid are no longer justified.

In the fourth chapter the results of the measurements on mixtures of non-polar compounds are given. The values of the dielectric constant resulting from the experiments are compared with the values calculated with various theoretical and empirical formulae. In most cases all these formulae predict somewhat lower values for the dielectric constants of

the mixtures than are found experimentally. The largest differences are met with in the system benzene-carbon tetrachloride. Moreover, in this system the dielectric constant shows a maximum at a molar ratio C_6H_6/CCl_4 of about 20, in spite of the fact that the mixing is accompanied by dilatation. Therefore the hypothesis is put forward that in the mixtures of benzene and carbon tetrachloride molecular compounds are formed which are slightly polar and hence give rise to an increase of the dielectric constant. This hypothesis is supported by the fact that Kapustinski and Drakin concluded from the melting point diagram of the system $C_6H_6-CCl_4$ that three molecular compounds of composition $C_6H_6 \cdot CCl_4$, $C_6H_6 \cdot 2 CCl_4$ and $C_6H_6 \cdot 3 CCl_4$ exist. Starting from the supposition that a polar compound $C_6H_6 \cdot CCl_4$ is responsible for the deviations between the experimental and theoretical values of the dielectric constant, the electric dipole moment of this adduct is estimated to about 0.2 Debye units.

Teneinde te voldoen aan de wens van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hier een kort overzicht van mijn academische studie. Na het afleggen van het eindexamen H. B. S. -B te Rotterdam in 1948, begon ik mijn studie in de chemie aan de Rijksuniversiteit te Leiden. In oktober 1951 werd het candidaatsexamen Wis- en Natuurkunde, letter f, afgelegd. De studie met hoofdrichting Fysische Chemie werd voortgezet onder leiding van de hoogleraren Dr. C. J. F. Böttcher, Dr. E. Havinga en Dr. L. J. Oosterhoff. Het doctoraal-examen (fysische scheikunde met organische scheikunde en theoretische organische scheikunde) werd afgelegd in mei 1954.

Van september 1952 tot juni 1956 was ik assistent bij de afdeling fysische scheikunde II te Leiden. Tijdens de periode van mijn assistentschap begon ik onder leiding van de hoogleraar Dr. C. J. F. Böttcher aan het onderzoek dat in dit proefschrift wordt beschreven; na een onderbreking van eenentwintig maanden voor militaire dienst werd het onderzoek voltooid.

Bij het gereedkomen van dit proefschrift wil ik gaarne een woord van dank richten tot diegenen, die aan het totstandkomen ervan hebben bijgedragen. De discussies met Dr. J. Schrama zijn van veel waarde geweest. Verder noem ik met erkentelijkheid de namen van mejuffrouw H. J. B. de Regt, die met zorg de ijking van de bij het onderzoek gebruikte meetcellen voor de diëlectrische metingen heeft uitgevoerd, en van T. Beugeling, chem. drs., die de gaschromatografische controle op de zuiverheid van de gebruikte stoffen uitvoerde. Dankbaar ben ik ook voor de steeds plezierige samenwerking met mijn collega's en het personeel van het laboratorium en voor de zorg, waarmede het tekenwerk door W. F. Teegelaar werd verricht.

