

DE ELECTRISCHE POLARISATIE
VAN VLOEISTOFFEN



TH. G. SCHOLTE

NVH2

Universiteit Leiden



1 481 377 3

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

DE ELECTRISCHE POLARISATIE VAN VLOEISTOFFEN

THE ELECTRIC POLARISATION OF LIQUIDS

(for a summary, see page 80)



kast dissertaties

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

5712 S. UNIVERSITY AVE. CHICAGO, ILL. 60637

DE ELECTRISCHE POLARISATIE VAN VLOEISTOFFEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DE RECTOR MAGNIFICUS Dr. B. A. VAN GRONINGEN,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 15 FEBRUARI 1950
TE 15 UUR

DOOR

THEODORUS GERARDUS SCHOLTE

GEBOREN TE LICHTENVOORDE



DRUKKERIJ „LUCTOR ET EMERGO“ — LEIDEN

DE ELECTRIÏSCHE POLARISATIE
VAN VLOEISTOFFEN

DE ELECTRIÏSCHE POLARISATIE VAN VLOEISTOFFEN
DOOR
J. VAN DER WOUDE
PROFESSOR IN DE FYSICA
VAN DE UNIVERSITEIT
TE ROTTERDAM
1911

Promotor: Prof. Dr C. J. F. Böttcher



Aan de nagedachtenis van mijn Vader

Aan mijn Moeder

Number Two De C. J. R. ...



What the ...
... ..

INHOUD.

	Blz.
Inleiding	1
Hoofdstuk I. <i>Theoretisch gedeelte</i>	3
§ 1. Inwendig veld en reactieveld	3
§ 2. Het reactieveld voor niet-bolvormige deeltjes	5
§ 3. Het reactieveld voor een bolvormig deeltje met willekeurige ladingsverdeling	11
§ 4. De energie van een dipool in zijn omgeving en in een uitwendig veld	16
§ 5. De energie van een deeltje met willekeurige ladingsverdeling	23
§ 6. De bepaling van de holtestraal, de polariseerbaarheid en het dipoolmoment uit diëlectrische gegevens	26
§ 7. De refractie als polarisatieverschijnsel	27
§ 8. De straal van de holte	29
Hoofdstuk II. <i>Apparatuur en meetmethoden</i>	35
§ 1. Bepaling van de dichtheden	35
§ 2. Bepaling van de brekingsindices	36
§ 3. Bepaling van de diëlectrische constanten	37
a. Het apparaat	37
b. De vloeistofcondensatoren	38
c. IJking van de meetvaatjes	40
Hoofdstuk III. <i>Metingen bij waterige oplossingen</i>	43
§ 1. Bepaling van de holtestraal en de polariseerbaarheid	43
a. Glycerol	43
b. Het chloorion	46
c. Het jodiumion	49
§ 2. Berekening van de brekingsindex van glycerol-glycolmengsels	52
Hoofdstuk IV. <i>De polariseerbaarheid en de straal van enige organische stoffen</i>	55
§ 1. Metingen aan enkelvoudige vloeistoffen	55
§ 2. Metingen aan mengsels	66
Hoofdstuk V. <i>De bepaling van enige dipoolmomenten</i>	69
§ 1. Bepaling van het dipoolmoment uit metingen aan zuivere vloeistoffen en mengsels	69
§ 2. Bepaling van het dipoolmoment uit metingen aan verdunde oplossingen	74
Slotbeschouwing	78
Summary.	80
Literatuur	82

INLEIDING.

De theorie van de elektrische polarisatie, zoals deze tot ongeveer 1936 ontwikkeld was, vertoonde twee ernstige tekortkomingen. In de eerste plaats bleek de experimenteel gevonden en theoretisch afgeleide additiviteit van de moleculaire refractie, en bij dipoolvrije stoffen ook van de moleculaire polarisatie, welke tot uitdrukking komt in de formules van Lorenz-Lorentz en van Clausius-Mosotti, bij een grotere meetnauwkeurigheid niet geheel op te gaan. Tevens bleek, dat bij dipoolstoffen de door Debye⁸⁾ ontwikkelde theorie, welke een zeer goede bevestiging vond in de wijze waarop de polarisatie van gassen van de temperatuur afhangt, niet kan worden toegepast bij zuivere dipoolvloeistoffen of geconcentreerde oplossingen daarvan. Beide afwijkingen berusten op hetzelfde feit, namelijk, dat de zogenaamde inwendige veldsterkte op de plaats van de deeltjes gelijk genomen werd aan de waarde welke deze gemiddeld in de stof heeft.

In 1936 gaven zowel Kirkwood¹⁾ als Onsager²⁾ een verbeterde methode om de veldsterkte op de plaats van een deeltje in de stof te berekenen. Kirkwood deed dit bij dipoolvrije stoffen op statistische wijze, terwijl Onsager het begrip „reactieveld van een dipool” gebruikte. De theorie van Onsager, welke het meest hanteerbaar was, bleek inderdaad veel beter bij het experiment aan te sluiten en werd door veel onderzoekers overgenomen.

Onsager gaat uit van een reeds door Bell³⁾ gegeven berekening van het reactieveld. Bij het voor deze berekening gebruikte model wordt de dipool gedacht in het middelpunt van een bolvormige holte in een continu diëlectricum. Een van de voornaamste grootheden waarvan het reactieveld afhangt, is de straal van deze holte. Hiervoor nam Onsager die waarde aan, waarmee het volume van de holte gelijk wordt aan de per molecuul beschikbare ruimte. In de door Böttcher⁴⁾⁵⁾ gegeven uitbreiding van de theorie van Onsager wordt de straal meer in verband gebracht met de grootte van het deeltje zelf. Bij een aantal dipoolvrije stoffen kon hij aantonen, dat uit experimentele gegevens volgt, dat de straal van de holte ongeveer gelijk genomen moet worden aan de straal van het deeltje. Hij paste deze theorie ook toe op de refractie van electrolytoplossingen⁶⁾⁷⁾ en kon hierbij het verband van de brekingsindex met de concentratie zeer bevredigend verklaren.

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek had enerzijds een theoretisch karakter. De theorie van het reactieveld werd

uitgebreid door vereenvoudigingen als bolvorm van de moleculen, het ideaal zijn van de dipool en de centrale ligging hiervan, te laten vervallen. Zowel bij ellipsoïdale deeltjes met gelijkmatig verdeelde dipool als bij bolvormige deeltjes met willekeurige ladingsverdeling werd het reactieveld berekend. Tevens werd een berekening van de energie gegeven, vooral met het doel de mate van oriëntering van de dipoolmoleculen in een veld te bepalen.

Anderzijds werd aan de hand van een experimenteel onderzoek de bestaande theorie nader getoetst, vooral wat betreft de vraag of het reactieveld en de daarmee gepaard gaande vergroting van het dipoolmoment alleen afhangt van de diëlectrische constante van de omgeving en niet van de verdere samenstelling hiervan. In verband hiermede werd van electrolytoplossingen de brekingsindex bepaald en daaruit de schijnbare polariseerbaarheid van de ionen berekend. Hierbij werd als oplosmiddel niet alleen van water gebruik gemaakt, doch ook van glycerol-watremengsels van verschillende samenstelling, teneinde de brekingsindex van de omgeving willekeurig te kunnen variëren. Ook werd onderzocht in hoeverre de experimentele feiten, zowel bij zuivere vloeistoffen als bij vloeistofmengsels, met een voor iedere soort van deeltjes constante holtestraal te beschrijven zijn.

In het laatste hoofdstuk wordt, uitgaande van eigen metingen en van literatuurgegevens, de berekening van het dipoolmoment van enige stoffen uitgevoerd, waarbij met de vorm van de deeltjes rekening gehouden wordt. Het zo bepaalde dipoolmoment blijkt, zowel bij zuivere stoffen, bij mengsels als bij verdunde oplossingen, met de uit de gastoestand bepaalde waarde overeen te stemmen.

HOOFDSTUK I.

Theoretisch gedeelte.

§ 1. *Inwendig veld en reactieveld.*

Bevinden zich in een bepaalde ruimte een of meer electriche ladingen, dan kunnen wij aan ieder punt hiervan een electriche veldsterkte \mathbf{E} en een diëlectrische verplaatsing \mathbf{D} toekennen. In alle punten die zich in vacuum bevinden geldt $\mathbf{D} = \mathbf{E}$, in de punten waar materie aanwezig is zal, tengevolge van de polarisatie van deze materie, de gelijkheid $\mathbf{D} = \mathbf{E}$ niet meer gelden. \mathbf{D} en \mathbf{E} zijn dan verbonden door de formule:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad (1)$$

waarin \mathbf{P} het geïnduceerde dipoolmoment in een klein volume-element is, gedeeld door de grootte van dit volume-element. De vector \mathbf{P} noemt men de electriche polarisatie.

Bij niet al te grote veldsterkten en niet te snel veranderende velden is de polarisatie in grootte evenredig aan de veldsterkte en is dus ook \mathbf{D} evenredig aan \mathbf{E} . Bij isotrope stoffen hebben deze vectoren tevens dezelfde richting, zodat dan geldt:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (2)$$

$$\text{en } \mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (3)$$

Het verhoudingsgetal ε wordt diëlectrische constante genoemd. Wij zutten in dit hoofdstuk steeds aannemen, dat de drie genoemde voorwaarden vervuld zijn.

De polarisatie van materie in een veld is op de bekende wijze te verdelen in electronenpolarisatie, atoompolarisatie en oriënteringspolarisatie, die respectievelijk met de electronenpolariseerbaarheid, de atoompolariseerbaarheid en het permanente dipoolmoment van de deeltjes samenhangen. Daar deze grootheden gedefiniëerd worden voor een zich in vacuum in een electricch veld bevindend deeltje, moet men, als zulk een deeltje zich in de materie bevindt, berekenen, welke electriche kracht zou heersen in de vacuum-ruimte welke zou ontstaan als het deeltje weggenomen werd, terwijl de omgeving volkomen hetzelfde zou blijven. Het veld dat in de aldus verkregen holte heerst, het zogenaamde *inwendige veld*, zou het deeltje in vacuum beïnvloeden zoals het op zijn plaats in de materie beïnvloed wordt.

Het is duidelijk, dat de waarde van de veldsterkte in deze fictieve holte van ieder van de omringende deeltjes afhankelijk is. Tevens zal door de temperatuurbeweging van deze deeltjes de veldsterkte steeds veranderen. Om de juiste uitkomst te verkrijgen zou een statistische berekening, welke alle voorkomende mogelijkheden zou bevatten, nodig zijn. Kirkwood¹⁾ heeft in 1936 voor deeltjes zonder permanent dipoolmoment zulk een statistische berekening gegeven. Door de ingewikkeldheid van de berekeningen was het echter nodig zodanige vereenvoudigingen in te voeren, dat het eindresultaat slechts voor gassen van niet te hoge druk een zekere geldigheid heeft.

Meer praktische betekenis heeft daarentegen de reeds door Bell³⁾ ingevoerde vereenvoudiging van het model, waarbij de omgeving van het beschouwde deeltje als continu aangenomen wordt en vervolgens, reeds bij deze kleine afmetingen, de voor macroscopische gevallen geldende electrostatica wordt toegepast. Men heeft dan het probleem van een homogeen diëlectricum waarin zich een holte bevindt van een grootte en een vorm, die ongeveer overeenkomen met de grootte en de vorm van het beschouwde deeltje. Het elektrische veld dat voor deze holte berekend wordt, als men geen rekening houdt met de inducerende invloed die van het deeltje zelf op de omgeving uitgaat, wordt gewoonlijk het *holteveld* E_h genoemd. Bij een homogeen uitwendig veld E en een bolvormige holte is dit holteveld een homogeen veld met veldsterkte

$$E_h = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E, \quad (4)$$

waarin ε de diëlectrische constante van het diëlectricum is.

De invloed die het deeltje zelf op zijn omgeving uitoefent komt tot uiting in het *reactieveld*. Dit is het veld dat in de holte aanwezig is als direct gevolg van de polarisatie welke het deeltje door zijn ladingen in zijn omgeving veroorzaakt. Bij een puntvormige dipool m in het middelpunt van een bolvormige holte met straal a in een homogeen diëlectricum is dit reactieveld een homogeen veld met veldsterkte:

$$R = f m = \frac{1}{a^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} m. \quad (5)$$

f wordt de factor van het reactieveld genoemd.

Ieder deeltje dat een permanente of geïnduceerde dipool bezit, veroorzaakt dus een reactieveld dat weer een extra dipool induceert. Bij een bolvormig deeltje met een centrale dipool en een isotrope polariseerbaarheid α is deze geïnduceerde dipool evenwijdig aan de oorspronkelijke. Is de oorspronkelijke dipool μ vergroot tot μ^* , dan geldt:

$$\mu^* = \mu + \alpha f \mu^*$$

$$\text{ofwel } \mu^* = \frac{\mu}{1 - f\alpha}, \quad (6)$$

waarin de waarde van f uit formule (5) volgt.

Bij niet isotrope deeltjes kan men meestal de vorm van het deeltje zeer goed benaderen met een ellipsoïde, terwijl dan de polariseerbaarheid veelal weer te geven is door een symmetrische tensor, waarvan de hoofdassen dezelfde richtingen hebben als de assen van de ellipsoïde. In dat geval kan men een centrale dipool ontbinden in de drie componenten in de asrichtingen. Voor ieder hiervan zijn het gemiddelde reactieveld en de geïnduceerde dipool, zoals uit symmetrieoverwegingen direct te zien is, evenwijdig aan de oorspronkelijke dipool. Verstaat men onder de reactieveldfactor de verhouding van het gemiddelde reactieveld en het dipoolmoment, dan is f een symmetrische tensor met dezelfde asrichtingen als de ellipsoïde. Als de indices 1, 2 en 3 de drie asrichtingen aangeven, geldt voor de door het reactieveld vergrote dipolen:

$$\mu^*_1 = \frac{\mu_1}{1 - f_1 \alpha_1} \quad (7a)$$

$$\mu^*_2 = \frac{\mu_2}{1 - f_2 \alpha_2} \quad (7b)$$

$$\mu^*_3 = \frac{\mu_3}{1 - f_3 \alpha_3} \quad (7c)$$

§ 2. Het reactieveld voor niet-bolvormige deeltjes.

Zoals reeds in § 1 uiteengezet is, moeten wij voor de berekening van het elektrische veld waarin een deeltje zich bevindt, met een holte in de materie rekenen, welke ongeveer de vorm en de grootte van het deeltje heeft. Voor niet bolvormige deeltjes, dus voornamelijk langgerekte of platte moleculen, is het dan niet juist een bolvormige holte te gebruiken. Een goede benadering kan in deze gevallen meestal verkregen worden door als vorm van de holte een ellipsoïde te nemen, waarvan de hoofdassen door de afmetingen van het deeltje bepaald worden. Voor een zodanige holte kan in het geval van een uitwendig veld, het holteveld en in het geval van een dipool in de holte, het reactieveld van de dipool berekend worden. Om de vergroting van een dipool in zijn reactieveld te berekenen (formule 7), moet dan tevens de polariseerbaarheid van het deeltje in de drie asrichtingen bekend zijn.

Om bij een homogeen uitwendig veld het holteveld in een ellipsoïdale holte te vinden, beschouwen wij eerst het meer algemene geval van een ellipsoïde met hoofdassen $2a$, $2b$ en $2c$ en met diëlectrische constante ϵ_2 in een homogeen medium met diëlectrische constante ϵ_1 . In dit diëlectricum heerst, de verstoring door de ellipsoïde niet meegerekend, een homogeen elektrisch veld \mathbf{E} in de richting van een der hoofdassen, bijvoorbeeld de as met lengte $2a$. \mathbf{E} wordt het uitwendige veld genoemd. Men kan dan berekenen¹⁰⁾, dat in de ellipsoïde een homogeen elektrisch veld heerst, evenwijdig aan het uitwendige veld en met de veldsterkte:

$$\mathbf{E}_{h_1} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)A_1} \mathbf{E}, \quad (8a)$$

waarin

$$A_1 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)^{3/2}(s+b^2)^{1/2}(s+c^2)^{1/2}}. \quad (9a)$$

Wordt de ellipsoïde zodanig gedraaid, dat de as met lengte $2b$ in de richting van het uitwendige veld komt te liggen, dan is de veldsterkte in de ellipsoïde:

$$\mathbf{E}_{h_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)A_2} \mathbf{E}, \quad (8b)$$

waarin

$$A_2 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)^{1/2}(s+b^2)^{3/2}(s+c^2)^{1/2}}. \quad (9b)$$

Als de derde as de richting van het uitwendige veld heeft, is de veldsterkte in de ellipsoïde:

$$\mathbf{E}_{h_3} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)A_3} \mathbf{E} \quad (8c)$$

met

$$A_3 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)^{1/2}(s+b^2)^{1/2}(s+c^2)^{3/2}}. \quad (9c)$$

De drie getallen A_1 , A_2 en A_3 zijn slechts afhankelijk van de onderlinge verhouding van de drie assen, dus alleen van de vorm van de ellipsoïde en niet van de grootte hiervan. Uit de formules (9a), (9b) en (9c) volgt:

$$A_1 + A_2 + A_3 = 1. \quad (10)$$

De integralen waarin de A 's uitgedrukt zijn, zijn slechts dan tot elementaire functies te herleiden, als twee assen gelijk zijn, dus in het geval van een omwentelingsellipsoïde. Is de symme-

trias de langste as ($a > b = c$) dan geldt, als wij de verhouding $a/b = p$ noemen

$$A_1 = \frac{-1}{p^2 - 1} + \frac{p}{(p^2 - 1)^{3/2}} \ln \{p + (p^2 - 1)^{1/2}\} \quad (11)$$

terwijl A_2 en A_3 te vinden zijn uit:

$$A_2 = A_3 = \frac{1 - A_1}{2}.$$

Is de symmetrieas de kortste as ($a < b = c$, $a/b = p$), dan geldt:

$$A_1 = \frac{1}{1 - p^2} - \frac{p}{(1 - p^2)^{3/2}} \operatorname{bg} \cos p \quad (12)$$

$$\text{en } A_2 = A_3 = \frac{1 - A_1}{2}.$$

In het geval van een bol is $A_1 = A_2 = A_3 = \frac{1}{3}$. Formule (8) gaat dan over in de meer bekende formule:

$$\mathbf{E}_h = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \mathbf{E}. \quad (13)$$

Tabel I geeft voor omwentelingsellipsoiden enige waarden van A_1 voor verschillende waarden van p . Tevens wordt de verhouding gegeven van het holteveld in de ellipsoïdale holte en het holteveld in een bolvormige holte voor deze A_1 waarden en verschillende waarden van ε_1 . Bij een werkelijke holte is $\varepsilon_2 = 1$.

TABEL I.

Verhouding van het holteveld E_{h_1} in een ellipsoïdevormige holte en het holteveld in een bolvormige holte bij hetzelfde uitwendige veld.

p	A_1	Verhouding $E_{\text{ellipsoïde}}/E_{\text{bol}}$		
		$\varepsilon_1 = 4$	$\varepsilon_1 = 6$	$\varepsilon_1 = 10$
0	1	3.00	4.33	7.00
0.2	0.784	1.82	2.08	2.38
0.4	0.583	1.33	1.40	1.47
0.6	0.464	1.15	1.18	1.20
0.8	0.394	1.06	1.08	1.09
0.9	0.362	1.03	1.03	1.04
1	0.333	1	1	1
1.1	0.308	0.97	0.97	0.97
1.25	0.276	0.94	0.94	0.93
1.5	0.233	0.91	0.90	0.89
2.0	0.174	0.86	0.84	0.83
4.0	0.075	0.80	0.77	0.75
∞	0	0.75	0.72	0.70

Zoals uit deze tabel te zien is, heeft de vorm van de holte een belangrijke invloed op de grootte van het holteveld. Bij ellipsoiden met een assenverhouding van bijvoorbeeld 2:2:3 of 2:3:3 wijkt het holteveld in de richting van de symmetrieas ongeveer 10% af van het met een bolvormige holte berekende holteveld.

Is de richting van de ellipsoïde willekeurig ten opzichte van het uitwendige veld, dan kan de veldsterkte van dit veld ontbonden worden in drie componenten in de richtingen der assen. Elke component geeft een holteveld volgens formule (8). Het totale veld in de ellipsoïde is de som van deze drie velden, is dus weer homogeen, maar in het algemeen niet meer evenwijdig aan het uitwendige veld.

Bovenstaande samenvatting van het holteveld zullen wij nu gebruiken om het reactieveld van een dipool in een ellipsoidale holte te berekenen. Een homogene ellipsoïde met diëlectrische constante ϵ_i en assen $2a$, $2b$ en $2c$ heeft de drie polariseerbaarheden α_1 , α_2 en α_3 in de richtingen van de drie assen. Elk hiervan is gedefiniëerd als de verhouding van het dipoolmoment, dat in de ellipsoïde ontstaat, als deze in de gegeven richting in een homogeen uitwendig veld in vacuum gebracht wordt, en de sterkte van dit veld. Staat de ellipsoïde met de as met lengte $2a$ in de richting van het veld \mathbf{E} in vacuum, dan is de veldsterkte in de ellipsoïde volgens formule (8):

$$\mathbf{E}_{h_v} = \frac{1}{1 + (\epsilon_i - 1) A_1} \mathbf{E}. \quad (14)$$

Het in de ellipsoïde geïnduceerde dipoolmoment is dan:

$$\mathbf{m}_v = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\epsilon_i - 1}{4\pi} \frac{1}{1 + (\epsilon_i - 1) A_1} \mathbf{E}. \quad (15)$$

waaruit voor de polariseerbaarheid in de gegeven richting volgt:

$$\alpha_1 = \frac{\mathbf{m}_v}{\mathbf{E}} = \frac{\epsilon_i - 1}{3 \{1 + (\epsilon_i - 1) A_1\}} abc. \quad (16)$$

Voor ϵ_i volgt hieruit:

$$\epsilon_i = \frac{abc + 3(1 - A_1) \alpha_1}{abc - 3A_1 \alpha_1}. \quad (17)$$

Bevindt dezelfde ellipsoïde zich in een homogeen diëlectricum met diëlectrische constante ϵ , waarin een homogeen uitwendig veld \mathbf{E} heerst in de richting van de as met lengte $2a$, dan is de veldsterkte in de ellipsoïde:

$$\mathbf{E}_h = \frac{\epsilon}{\epsilon + (\epsilon_i - \epsilon) A_1} \mathbf{E}. \quad (18)$$

De geïnduceerde dipool is in dit geval:

$$\mathbf{m} = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\epsilon_i - 1}{4\pi} \frac{\epsilon}{\epsilon + (\epsilon_i - \epsilon) A_1} \mathbf{E}. \quad (19)$$

Door substitutie van ϵ_i volgens formule (17) gaat deze formule over in:

$$\mathbf{m} = \frac{\epsilon}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1} \alpha_1 \frac{1}{1 - \frac{3\alpha_1}{abc} \frac{A_1 (1 - A_1) (\epsilon - 1)}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1}} \mathbf{E}. \quad (20)$$

Indien er geen reactieveld was, dan was het geïnduceerde dipoolmoment gelijk aan het holteveld dat ter plaatse van de ellipsoïde zou heersen als deze weggenomen was, vermenigvuldigd met de polariseerbaarheid α_1 , dus gelijk aan:

$$\frac{\epsilon \alpha_1}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1} \mathbf{E}.$$

Het werkelijke dipoolmoment blijkt de factor

$$\frac{1}{1 - \frac{3\alpha_1}{abc} \frac{A_1 (1 - A_1) (\epsilon - 1)}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1}}$$

groter te zijn. Daar een reactieveld, gegeven door de reactieveldfactor f_1 , een dipool met de factor $1/(1 - f_1 \alpha_1)$ vergroot, is de reactieveldfactor in dit geval:

$$f_1 = \frac{3}{abc} \frac{A_1 (1 - A_1) (\epsilon - 1)}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1}. \quad (21)$$

Het reactieveld zelf is:

$$\mathbf{R}_1 = \frac{3}{abc} \frac{A_1 (1 - A_1) (\epsilon - 1)}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1} \mathbf{m}. \quad (22)$$

Voor dipolen in de richtingen van de twee andere hoofdassen heeft de reactieveldfactor een andere waarde, namelijk met respectievelijk A_2 en A_3 in plaats van A_1 .

In het geval van een bol ($a = b = c = r$, $A_1 = \frac{1}{3}$) gaat de uitdrukking voor \mathbf{R}_1 over in de bekende formule:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{r^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \mathbf{m}. \quad (5)$$

Uit deze afleiding volgt, dat formule 22 het reactieveld geeft van een dipool die gelijkmatig over de gehele ellipsoïde verdeeld is. Bij een reactieveld, veroorzaakt door een dipool die geïnduceerd is door een uitwendig veld, is dit, als wij een gelijkmatige verdeling van de polariseerbaarheid over de ellipsoïde aannemen,

de juiste waarde. Voor het reactieveld van een permanente dipool is dit wellicht niet geheel juist. Daar het echter bij een bolvormige holte geen verschil maakt of de dipool over de gehele ruimte verdeeld is of zich als puntvormige dipool in het middelpunt bevindt, zal het bij niet te grote excentriciteit van de ellipsoïde geen belangrijk verschil maken.

Tabel II geeft voor enige waarden van A_1 en van ϵ de verhouding van het reactieveld van een dipool in een ellipsoïdale holte en het reactieveld van dezelfde dipool in een bolvormige holte van dezelfde inhoud. Door p wordt, als wij met omwentelingsellipsoïden te doen hebben, de verhouding van de symmetrieassen tot de andere assen aangegeven.

TABEL II.

Verhouding van het reactieveld van een dipool in een ellipsoïdale holte en het reactieveld van een even grote dipool in een bolvormige holte van dezelfde inhoud.

p	A_1	Verhouding $R_{\text{ellipsoïde}}/R_{\text{bol}}$		
		$\epsilon = 4$	$\epsilon = 6$	$\epsilon = 10$
0.4	0,583	1.46	1.54	1.61
0.6	0.464	1.29	1.32	1.35
0.8	0.394	1.14	1.16	1.17
1.0	0.333	1.00	1.00	1.00
1.25	0.276	0.85	0.84	0.84
1.5	0.233	0.73	0.72	0.71
2.0	0.174	0.56	0.55	0.54

Bevat een molecuul een permanent dipoolmoment in een richting, willekeurig ten opzichte van de assen van de ellipsoïde, dan is dit volgens de asrichtingen in drie componenten te ontbinden. Elk hiervan veroorzaakt een reactieveld volgens formule (22), waardoor een dipool $f\alpha$ geïnduceerd wordt in de betreffende asrichting. Het totale geïnduceerde dipoolmoment zal dus in het algemeen niet evenwijdig zijn aan de oorspronkelijke dipool, maar iets naar de richting met grootste $f\alpha$ gedraaid zijn.

Bij een ellipsoïdevormig deeltje zonder permanente dipool in een uitwendig veld \mathbf{E} kan deze veldsterkte ontbonden worden in drie componenten in de richtingen van de assen. Als de hoek tussen \mathbf{E} en de eerste as θ is en de hoek tussen de component van \mathbf{E} loodrecht op de eerste as en de tweede as φ is, dan zijn de drie componenten van \mathbf{E} respectievelijk $E \cos \theta$, $E \sin \theta \cos \varphi$ en $E \sin \theta \sin \varphi$. Elk hiervan veroorzaakt een dipoolmoment in de ellipsoïde als aangegeven in formule (20). De totale geïnduceerde dipool in de richting van \mathbf{E} is dan:

$$m_E = \left\{ \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)A_1} \frac{\alpha_1}{1-f_1\alpha_1} \cos^2 \theta + \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)A_2} \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)A_3} \frac{\alpha_3}{1-f_3\alpha_3} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \right\} E.$$

Bij een gelijkmatige verdeling van alle richtingen is de gemiddelde dipool in de ellipsoïde:

$$\bar{\mathbf{m}} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)A_1} \frac{\alpha_1}{1-f_1\alpha_1} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)A_2} \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)A_3} \frac{\alpha_3}{1-f_3\alpha_3} \right\} \mathbf{E}. \quad (23)$$

Voor ellipsoïden met niet al te grote excentriciteit verschilt dit slechts zeer weinig van:

$$\mathbf{m} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\alpha}{1-f\alpha} \mathbf{E}, \quad (24)$$

waarin

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \quad (25)$$

en

$$f = \frac{1}{r^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \quad (26)$$

$$\text{met } r^3 = abc. \quad (27)$$

Dit betekent, dat men bij dipoolloze stoffen het reactieveld mag berekenen door de deeltjes als bolvormig te beschouwen. De hierbij optredende grootheden r en α hangen dan volgens de formules (25) en (27) samen met de ellipsoïdeassen en de polariseerbaarheden van de deeltjes.

§ 3. Het reactieveld voor een bolvormig deeltje met willekeurige ladingsverdeling.

Wij nemen een ruimtelijk begrensd doch verder geheel willekeurig systeem van ladingen aan en denken ons een bol met zodanige straal R , dat hij het gehele systeem omsluit. De werking van het systeem van ladingen is dan geheel bepaald door de elektrische potentiaal die het in vacuum buiten de bol veroorzaakt. Wij gebruiken hier een bolcoördinatenstelsel (r, θ, φ) , waarvan de oorsprong het middelpunt van de bol is.

Daar de potentiaal in vacuum buiten de bol aan de differen-

tiaalvergelijking van Laplace voldoet en tevens op oneindig grote afstand tot nul nadert, is hij weer te geven door de algemene uitdrukking

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} r^{-l-1} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (28)$$

waarin de c 's constanten zijn en met P_l^m de geassocieerde Legendre-functie aangegeven wordt van orde $|m|$ en graad l . De constanten c_{lm} bepalen dus de aard en de grootte van het systeem van ladingen.

De eerste term ($l = 0$) is $\psi_1 = \frac{c_0}{r}$. Dit is de potentiaal van een lading c_0 (de totale lading van het systeem) in de oorsprong.

De volgende drie termen ($l = 1$; $m = 0$, $m = 1$ en $m = -1$) zijn tezamen:

$$\psi_2 = \frac{c_{10}}{r^2} \cos \theta + \frac{c_{11}}{r^2} \sin \theta e^{i\varphi} + \frac{c_{1-1}}{r^2} \sin \theta e^{-i\varphi}. \quad (29)$$

Dit is de potentiaal van een dipool μ in de oorsprong met de componenten:

$$\mu_z = c_{10} \quad \text{in de } z \text{ richting } (\theta = 0)$$

$$\mu_x = c_{11} + c_{1-1} \quad \text{in de } x \text{ richting } (\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0)$$

$$\mu_y = i(c_{11} - c_{1-1}) \quad \text{in de } y \text{ richting } (\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = \frac{\pi}{2}).$$

Dit is de totale dipool van het systeem. Als c_0 ongelijk aan nul is, is μ het dipoolmoment ten opzichte van de oorsprong.

De dan volgende termen geven de potentiaal aan van het quadrupoolmoment en de momenten van polen van hogere orde.

Is niet de gehele omgeving vacuum, maar is buiten de bol met als middelpunt de oorsprong en met straal a ($a > R$) een homogeen diëlectricum aanwezig met diëlectrische constante ϵ , dan zal de potentiaal zowel binnen als buiten deze bol een andere waarde aannemen. Wij noemen de potentiaal buiten de bol ψ_u . De extra potentiaal binnen de bol zullen wij ψ_r noemen, zodat de totale potentiaal voor $R < r \leq a$ gelijk is aan $\psi + \psi_r$. De algemene vorm van deze potentialen is:

$$\psi_r = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} (\alpha_{lm} r^l + \beta_{lm} r^{-l-1}) P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (30)$$

$$\psi_u = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} (\gamma_{lm} r^l + \delta_{lm} r^{-l-1}) P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (31)$$

De constanten α , β , γ en δ zijn uit de randvoorwaarden te berekenen. Deze zijn:

1. De oorsprong is voor de extra potentiaal een regulier punt.
2. Op oneindige afstand nadert ψ_u tot 0.
3. Voor $r = a$ is $\psi + \psi_r = \psi_u$.
4. Voor $r = a$ is $\frac{\partial(\psi + \psi_r)}{\partial r} = \varepsilon \frac{\partial \psi_u}{\partial r}$.

Hieruit volgt:

$$\beta_{lm} = 0 \text{ voor iedere waarde van } l \text{ en } m \quad (32)$$

$$\gamma_{lm} = 0 \text{ voor iedere waarde van } l \text{ en } m \quad (33)$$

$$\delta_{lm} = \frac{2l+1}{(l+1)\varepsilon+l} c_{lm} \quad (34)$$

$$\alpha_{lm} = \frac{-1}{a^{2l+1}} \frac{(l+1)(\varepsilon-1)}{(l+1)\varepsilon+l} c_{lm}. \quad (35)$$

De potentiaal van het reactieveld is dus:

$$\psi_r = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm} r^l P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (36)$$

waarin α_{lm} door formule (35) gegeven wordt.

De veldsterkte van het reactieveld is hieruit te berekenen met de formule $\mathbf{E} = -\text{grad } \psi_r$. De componenten hiervan in de richtingen van de coördinaten zijn:

$$E_r = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l -l \alpha_{lm} r^{l-1} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (37)$$

$$E_\theta = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm} r^{l-1} \sin \theta \frac{dP_l^m(\cos \theta)}{d(\cos \theta)} e^{im\varphi} \quad (38)$$

$$E_\varphi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l -im \alpha_{lm} r^{l-1} \frac{1}{\sin \theta} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (39)$$

Om de door dit reactieveld geïnduceerde dipool te berekenen in een bolvormig deeltje, dat de aangegeven ladingsverdeling heeft, nemen wij aan, dat de polariseerbaarheid hiervan gelijkmatig over het volume verdeeld is. Dan is het geïnduceerde dipoolmoment

$$\mu = \alpha \bar{\mathbf{E}},$$

waarin α de polariseerbaarheid van het deeltje is en \mathbf{E} gelijk is aan het, over het door het deeltje ingenomen volume, gemiddelde reactieveld. Wij splitsen dit reactieveld in de componenten in de x -, y - en z -richting:

$$\bar{E} = \bar{E}_x + \bar{E}_y + \bar{E}_z$$

$$E_z = E_r \cos \theta - E_\theta \sin \theta \quad (40)$$

$$E_x = E_r \sin \theta \cos \varphi + E_\theta \cos \theta \cos \varphi - E_\varphi \sin \varphi \quad (41)$$

$$E_y = E_r \sin \theta \sin \varphi + E_\theta \cos \theta \sin \varphi + E_\varphi \cos \varphi. \quad (42)$$

Substitutie van E_r en E_θ (formule 37 en 38) in de uitdrukking voor E_z geeft:

$$E_z = -\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm} r^{l-1} e^{im\varphi} \left[l \cos \theta P_l^m(\cos \theta) + \sin^2 \theta \frac{dP_l^m(\cos \theta)}{d(\cos \theta)} \right]. \quad (43)$$

De gemiddelde waarde van E_z is, als b de straal van het deeltje is ($b \leq a$):

$$\bar{E}_z = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi b^3} \int_0^b \int_0^\pi \int_0^{2\pi} E_z r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (44)$$

Daar de reeks in de uitdrukking voor E_z in het gebied waarover geïntegreerd wordt gelijkmatig convergeert, mogen wij de integraal van de som door de som van integralen vervangen.

$$\text{Nu is: } \int_0^b r^{l-1} r^2 dr = \frac{b^{l+2}}{l+2} \quad (45)$$

$$\int_0^{2\pi} e^{im\varphi} d\varphi = 0 \quad \text{als } m \neq 0 \\ = 2\pi \quad \text{als } m = 0. \quad (46)$$

Alleen de termen met $m = 0$ blijven over. Schrijven wij $\cos \theta = t$ dan gaat formule (44) met behulp van (43), (45) en (46) over in:

$$\bar{E}_z = -\frac{3}{2b^3} \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-1}^1 \frac{b^{l+2}}{l+2} \alpha_{l0} \left[l t P_l(t) + (1-t^2) \frac{dP_l(t)}{dt} \right] dt,$$

$$\text{Nu is: } \int_{-1}^1 t P_l(t) dt = \int_{-1}^1 P_1(t) P_l(t) dt = 0 \quad \text{als } l \neq 1 \\ = \frac{2}{3} \quad \text{als } l = 1$$

$$\int_{-1}^1 (1-t^2) \frac{dP_l(t)}{dt} dt = \int_{-1}^1 P_1'(t) P_l'(t) dt = 0 \quad \text{als } l \neq 1 \\ = \frac{4}{3} \quad \text{als } l = 1.$$

Slechts de term met $l = 1$ geeft een bijdrage tot \bar{E}_z .

$$\bar{E}_z = -\alpha_{10} = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \mu_z. \quad (47)$$

De veldsterkte in de x -richting is:

$$E_x = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm} r^{l-1} e^{im\varphi} \left[-l(1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^m(t) \cos \varphi + (1-t^2)^{\frac{1}{2}} t \frac{dP_l^m(t)}{dt} \cos \varphi + \frac{im}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} P_l^m(t) \sin \varphi \right].$$

Wij krijgen de gemiddelde waarde hiervan door te integreren over het deeltje en te delen door $\frac{4}{3}\pi b^3$. Ook hier mogen de sommatietekens voor de integraal gebracht worden.

$$\begin{aligned} \int_0^b r^{l-1} r^2 dr &= \frac{b^{l+2}}{l+2} \\ \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} \cos \varphi d\varphi &= 0 \quad \text{als } |m| \neq 1 \\ &= \pi \quad \text{als } m = 1 \\ &= \pi \quad \text{als } m = -1 \\ \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} \sin \varphi d\varphi &= 0 \quad \text{als } |m| \neq 1 \\ &= i\pi \quad \text{als } m = 1 \\ &= -i\pi \quad \text{als } m = -1 \end{aligned}$$

Er zijn dus alleen termen met $m = \pm 1$.

$$\begin{aligned} \overline{E_x} &= \frac{3}{4b^3} \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-1}^1 \frac{b^{l+2}}{l+2} (\alpha_{l1} + \alpha_{l-1}) \left[-l(1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t) + \right. \\ &\quad \left. + t(1-t^2)^{\frac{1}{2}} \frac{dP_l^1(t)}{dt} - \frac{1}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} P_l^1(t) \right] dt. \end{aligned}$$

Nu is:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 \left[-l(1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t) + t(1-t^2)^{\frac{1}{2}} \frac{dP_l^1(t)}{dt} - \frac{1}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} P_l^1(t) \right] dt &= \\ = \int_{-1}^1 \left[-l(1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t) + \frac{d\{t(1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t)\}}{dt} - (1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{t^2-1}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} P_l^1(t) \right] dt = \\ = \left[t(1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t) \right]_{-1}^1 - (l+2) \int_{-1}^1 (1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t) dt. \end{aligned}$$

De eerste term hiervan is nul.

$$\int_{-1}^1 (1-t^2)^{\frac{1}{2}} P_l^1(t) dt = \int_{-1}^1 P_1^1(t) P_l^1(t) dt = 0 \text{ als } l \neq 1 \\ = \frac{2}{3} \text{ als } l = 1.$$

Dus slechts de term met $l = 1$ geeft een bijdrage tot \bar{E}_x .

$$\bar{E}_x = -(\alpha_{11} + \alpha_{1-1}) = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \mu_x. \quad (48)$$

Op dezelfde manier is de gemiddelde waarde van E_y te bepalen. Deze is:

$$E_y = -i(\alpha_{11} - \alpha_{1-1}) = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \mu_y. \quad (49)$$

Als de totale lading van het systeem nul is en het totale dipoolmoment is μ dan geldt voor het gemiddelde reactieveld:

$$\bar{E} = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} (\mu_x + \mu_y + \mu_z) = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \mu. \quad (50)$$

Dit heeft dus dezelfde waarde als wanneer de dipool als puntvormige dipool in het middelpunt van de holte aanwezig zou zijn. Is de totale lading niet nul, dan moeten wij onder μ verstaan het totale dipoolmoment ten opzichte van het middelpunt van de holte.

Het gemiddelde reactieveld en dus ook het geïnduceerde dipoolmoment zijn slechts van het dipoolmoment van het deeltje afhankelijk. De niet-homogene bijdrage tot het reactieveld is van de momenten van de polen van hogere orde afhankelijk.

§ 4. De energie van een dipool in zijn omgeving en in een uitwendig veld.

In deze paragraaf zal een samenvatting gegeven worden van de energie die op kan treden bij gepolariseerde deeltjes in een dielectrische omgeving. Wij moeten hierbij met drie energiehoeveelheden rekening houden:

1) De energie van het dipoolmoment van het deeltje in het veld ter plaatse. Is de totale dipool \mathbf{m} en het totale veld \mathbf{E} dan is deze energie:

$$U_1 = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{E}. \quad (51)$$

2) De „eigen energie” van de geïnduceerde dipool, d.w.z. de arbeid die wij moeten verrichten om in een deeltje met de ge-

geven polariseerbaarheid de dipool op te wekken. Deze energie is op de bekende manier te berekenen:

Wij beschouwen een deeltje, zonder permanente dipool, met polariseerbaarheid α en met de zwaartepunten van positieve en negatieve lading ($+e$ en $-e$) op afstand s van elkaar onder invloed van het uitwendige veld F . Er is dan een dipoolmoment $es = \alpha F$ geïnduceerd. De kracht waarmee het uitwendige veld de ladingszwaartepunten van elkaar trekt is $F e$. Is het veld aangegroeid tot E en de afstand tot a ($ea = m$) dan is de verrichte arbeid:

$$U_2 = \int_0^a F e ds = \int_0^E \alpha F dF = \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (52)$$

$$\text{of } U_2 = \frac{m^2}{2\alpha}. \quad (53)$$

Deze formules gelden ook als de polariseerbaarheid niet isotroop en het geïnduceerde dipoolmoment dus niet altijd evenwijdig aan het uitwendige veld is. De afleiding is volkomen dezelfde, mits wij de verplaatsing van de ladingszwaartepunten, het uitwendige veld en het geïnduceerde dipoolmoment als vectoren schrijven en met de polariseerbaarheid α als tensor rekenen. In dit geval is:

$$U_2 = \int_0^a \mathbf{F} e \cdot d\mathbf{s} = \int_0^E \mathbf{F} \cdot \alpha d\mathbf{F} = \frac{1}{2} \alpha \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}. \quad (54)$$

$$\text{of } U_2 = \int_0^a \alpha^{-1} (e\mathbf{s}) \cdot d(e\mathbf{s}) = \frac{1}{2} \alpha^{-1} \mathbf{m} \cdot \mathbf{m}. \quad (55)$$

Bij een deeltje met een permanente dipool gaat dezelfde berekening op, waarbij \mathbf{s} (en \mathbf{a}) de door het uitwendige veld veroorzaakte extra afstand van de ladingszwaartepunten is en \mathbf{m} het geïnduceerde dipoolmoment.

3) De „eigen energie” van de door de dipool gepolariseerde omgeving, d.w.z. de arbeid die het kost om de omgeving in de door de dipool gepolariseerde toestand te brengen*). De reactieveldfactor is hier f . Wij nemen de dipool òf puntvormig aan, waarbij f het reactieveld ter plaatse bepaalt, òf gelijkmatig over een bepaald volume verdeeld, waarbij f het hierover gemiddelde reactieveld bepaalt. Deze energie berekenen wij als volgt:

Formeert men in een holte in een diëlectricum een dipool door twee ladingszwaartepunten ($+e$ en $-e$) vanen te

*) Wat wij hier met „energie” aanduiden is in feite de „vrije energie” van het systeem, daar de toename ervan de bij een reversibel isotherm proces op het systeem verrichte arbeid is. Voor een uitvoerige behandeling van dit onderwerp raadplege men Böttcher ¹¹⁾.



trekken, dan is op een gegeven oogenblik de afstand hiervan s , de dipool es en het reactieveld fes . Brengen wij de eigen energie van de dipool niet in rekening, dan is de vergroting van de energie als s met ds toeneemt $dU = -feseds$. Als de dipool m is ontstaan, is de totale energieverhoging van het systeem, afgezien van de eigen energie van de dipool:

$$U = - \int_0^a f e^2 s ds = - \frac{1}{2} f m^2.$$

Deze energie is de energie van de dipool in zijn reactieveld + de eigen energie van de gepolariseerde omgeving. De eerste energie is $-fm^2$. De eigen energie van de omgeving is dus:

$$U_3 = + \frac{1}{2} f m^2. \quad (56)$$

Ook als het reactieveld niet evenwijdig aan de dipool is, geldt deze formule. Dan is met f bedoeld de verhouding van de component van het reactieveld in de richting van de dipool en de dipool zelf. Algemeen kunnen wij de tensor \mathbf{f} gebruiken, waarbij voor de energie volgt:

$$U_3 = \frac{1}{2} \mathbf{f} \mathbf{m} \mathbf{m}. \quad (57)$$

De eigen energie van een dipool is ook te berekenen door gebruik te maken van de formule voor de energie van een diëlectricum in een electrostatisch veld. Heeft men een electricch veld in vacuum en brengt men op een ladingsvrije plaats een diëlectricum zonder de ladingsverdeling te veranderen, dan is de energieverhoging

$$U = - \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{E}_v \cdot \mathbf{E} (\epsilon - 1) dV, \quad (58)$$

geïntegreerd over het diëlectricum. \mathbf{E}_v is de oorspronkelijke en \mathbf{E} de actuele veldsterkte op de plaats van het diëlectricum en ϵ is de diëlectrische constante hiervan.

Bevindt een lichaam zich in vacuum in een homogeen uitwendig veld \mathbf{E} , dan noemen wij de veldsterkte binnen dit lichaam \mathbf{E}_i . De totale geïnduceerde dipool is dan:

$$\mathbf{m} = \int \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_i dV.$$

Deze dipool is tevens gelijk aan $\alpha \mathbf{E}$.

De energie is:

$$U = - \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_i (\epsilon - 1) dV = - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{m} = - \frac{1}{2} \alpha \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}.$$

Deze energie is de som van de energie van de dipool in het veld

\mathbf{E} en de eigen energie van de dipool. De eerste energie is $-\alpha \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}$. De eigen energie van de geïnduceerde dipool is dus $\frac{1}{2} \alpha \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}$.

De eigen energie van de door de dipool gepolariseerde omgeving is in bijzondere gevallen ook uitgaande van formule (58) te berekenen. Bevindt de dipool \mathbf{m} zich in het middelpunt van een bolvormige holte met straal a in een homogeen diëlectricum met diëlectrische constante ϵ zonder uitwendig veld, dan is de potentiaal in een willekeurig punt van deze omgeving

$$\psi(r, \theta) = \frac{3}{2\epsilon + 1} \frac{m}{r^2} \cos \theta,$$

waarin r de afstand van het punt tot de dipool en θ de hoek van de verbindingslijn met de dipoolrichting is. Indien er geen diëlectricum is, dus bij de dipool \mathbf{m} in vacuum, geldt voor de potentiaal:

$$\psi_v(r, \theta) = \frac{m}{r^2} \cos \theta.$$

Daar de potentialen evenredig zijn, is ook de veldsterkte in eerstgenoemd geval evenredig aan de veldsterkte van een dipool in vacuum.

$$\mathbf{E} = \frac{3}{2\epsilon + 1} \mathbf{E}_v.$$

De energieverhoging bij het aanbrengen van het diëlectricum is dan:

$$U = -\frac{1}{8\pi} \int \mathbf{E}_v \cdot \mathbf{E} (\epsilon - 1) dV = -\frac{3}{8\pi} \frac{(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \int E_v^2 dV,$$

waarbij de integraal zich uitstrekt over de gehele ruimte van $r = a$ tot $r = \infty$.

E_v berekenen wij uit ψ_v .

$$\psi_v = \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}}{r^3}.$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_v &= -\text{grad } \psi_v = -\frac{\text{grad}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})}{r^3} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{r} \text{ grad} \left(\frac{1}{r^3} \right) = \\ &= -\frac{\mathbf{m}}{r^3} + 3 \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}}{r^5} \mathbf{r}. \end{aligned}$$

$$E_v^2 = \frac{m^2}{r^6} - 6 \frac{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})^2}{r^8} + 9 \frac{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})^2}{r^8} = \frac{m^2}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta).$$

De energie U is dan:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{3}{8\pi} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \int_a^\infty \int_0^{2\pi} \frac{m^2}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta) \cdot 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta = \\ &= -\frac{(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{m^2}{a^3} = -\frac{1}{2} f m^2, \end{aligned}$$

Deze energie is de som van de energie van de dipool in zijn reactieveld en de eigen energie van de omgeving. Daar de eerste energie $-fm^2$ bedraagt, is de energie van de gepolariseerde omgeving $\frac{1}{2}fm^2$.

Met behulp van deze drie energie hoeveelheden kunnen wij in de volgende gevallen de dipoolenergie van een isotroop deeltje berekenen.*)

- a) De energie van een dipoolmolecuul in zijn omgeving zonder uitwendig veld.

De permanente dipool is μ ; deze is door zijn reactieveld vergroot tot μ^* . De energie van de dipool in zijn reactieveld is:

$$U_1 = -\mu^* f \mu^* = -f \mu^{*2}.$$

De eigen energie van de geïnduceerde dipool is:

$$U_2 = \frac{1}{2} \alpha (f \mu^*)^2.$$

De eigen energie van de gepolariseerde omgeving is:

$$U_3 = \frac{1}{2} f \mu^{*2}.$$

De totale energie voor een molecuul is derhalve:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 = -\frac{1}{2} f \mu^{*2} (1 - f\alpha) = -\frac{1}{2} \frac{f \mu^2}{1 - f\alpha} \quad (59)$$

- b) De energie van een dipoolvrij molecuul in zijn omgeving in een uitwendig veld E .

Het veld in de holte zonder molecuul is het holteveld E_h . Met inbegrip van het reactieveld wordt dit

$$E_h + fm,$$

als m het geïnduceerde dipoolmoment is. Voor m geldt:

$$m = \alpha(E_h + fm).$$

Uit de laatste vergelijking volgt:

$$m = \frac{\alpha E_h}{1 - f\alpha} \quad \text{en} \quad E_h + fm = \frac{E_h}{1 - f\alpha}.$$

De energie van de dipool in het totale veld is:

$$U_1 = -\frac{\alpha E_h^2}{(1 - f\alpha)^2}.$$

*) Zoals uit § 3 volgt, kunnen wij hiervoor een bolvormig deeltje met willekeurige ladingsverdeling nemen, mits aangenomen kan worden dat de polariseerbaarheid gelijkmatig over het volume verdeeld is. Wij berekenen dan uiteraard niet de multipoolbijdragen tot de energie, doch voor het richteffect in een homogeen uitwendig veld behoeven wij slechts met de dipool rekening te houden.

De eigen energie van de geïnduceerde dipool is:

$$U_2 = \frac{1}{2} \frac{\alpha E_h^2}{(1 - f\alpha)^2}.$$

De eigen energie van de gepolariseerde omgeving is:

$$U_3 = \frac{1}{2} \frac{f(\alpha E_h)^2}{(1 - f\alpha)^2}.$$

De totale energie is hier:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha E_h^2}{1 - f\alpha}. \quad (60)$$

c) De energie van een dipoolmolecuul in zijn omgeving in een uitwendig veld.

De veldsterkte van het uitwendige veld is \mathbf{E} , het holteveld is \mathbf{E}_h , het permanente dipoolmoment is $\boldsymbol{\mu}$ en het totale moment is \mathbf{m} .

De totale veldsterkte is $\mathbf{E}_h + f\mathbf{m}$.

Het totale dipoolmoment is $\mathbf{m} = \boldsymbol{\mu} + \alpha(\mathbf{E}_h + f\mathbf{m})$.

Hieruit volgt: $\mathbf{m} = \frac{\boldsymbol{\mu} + \alpha \mathbf{E}_h}{1 - f\alpha}$.

De totale veldsterkte is dan $\mathbf{E}_h + f\mathbf{m} = \frac{\mathbf{E}_h + f\boldsymbol{\mu}}{1 - f\alpha}$.

De energie van de dipool in het totale veld is:

$$U_1 = -\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_h + f\boldsymbol{\mu}^2 + \alpha E_h^2 + f\alpha \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_h}{(1 - f\alpha)^2}.$$

De eigen energie van de geïnduceerde dipool is:

$$U_2 = \frac{1}{2} \frac{\alpha E_h^2 + 2f\alpha \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_h + f^2 \alpha \boldsymbol{\mu}^2}{(1 - f\alpha)^2}.$$

De eigen energie van de gepolariseerde omgeving is:

$$U_3 = \frac{1}{2} \frac{f\boldsymbol{\mu}^2 + 2f\alpha \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_h + f\alpha^2 E_h^2}{(1 - f\alpha)^2}.$$

De totale energie voor een molecuul is dan:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 = \frac{-\frac{1}{2}f\boldsymbol{\mu}^2 - \frac{1}{2}\alpha E_h^2 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_h}{1 - f\alpha}. \quad (61)$$

Is de hoek tussen $\boldsymbol{\mu}$ en \mathbf{E}_h , hoek θ , de enige veranderlijke en is de energie voor het geval dat $\boldsymbol{\mu}$ loodrecht op \mathbf{E}_h staat U_0 , dan geldt:

$$U = U_0 - \frac{\boldsymbol{\mu} E_h}{1 - f\alpha} \cos \theta. \quad (62)$$

Bij een niet isotroop molecuul nemen wij aan dat de polariseerbaarheid en de reactieveldfactor door symmetrische tensoren weergegeven kunnen worden die dezelfde drie, onderling loodrechte, asrichtingen hebben. Wij kunnen dan het permanente dipoolmoment en de uitwendige veldsterkte in componenten in deze drie richtingen ontbinden en met de verschillende waarden van α en \mathbf{f} in deze richtingen rekenen. Deze richtingen geven wij met de indices 1, 2 en 3 aan.

De energie in geval a) is dan:

$$U = -\frac{1}{2} \left(\frac{f_1 \mu_1^2}{1 - f_1 \alpha_1} + \frac{f_2 \mu_2^2}{1 - f_2 \alpha_2} + \frac{f_3 \mu_3^2}{1 - f_3 \alpha_3} \right). \quad (63)$$

In geval b) is de energie:

$$U = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1 E_{h_1}^2}{1 - f_1 \alpha_1} + \frac{\alpha_2 E_{h_2}^2}{1 - f_2 \alpha_2} + \frac{\alpha_3 E_{h_3}^2}{1 - f_3 \alpha_3} \right). \quad (64)$$

Bij een gelijkmatige richtingsverdeling van de moleculen is de gemiddelde waarde hiervan

$$\bar{U} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\alpha_1 h_1^2}{1 - f_1 \alpha_1} + \frac{\alpha_2 h_2^2}{1 - f_2 \alpha_2} + \frac{\alpha_3 h_3^2}{1 - f_3 \alpha_3} \right) E^2,$$

als E de uitwendige veldsterkte is en h_1 de verhouding van holteveld en uitwendig veld in de richting van de 1e as, h_2 dezelfde verhouding in de richting van de 2e as en h_3 deze verhouding in de richting van de 3e as. (Wij nemen aan dat \mathbf{h} een tensor is met dezelfde asrichtingen als \mathbf{f} en α . Bij een ellipsoidale holte volgen h_1 , h_2 en h_3 direct uit formule 8a, b en c). Voor deeltjes die niet al te veel van de bolvorm verschillen is dit nagenoeg gelijk aan

$$\bar{U} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha E_h^2}{1 - f\alpha'} \quad (60)$$

waarin het deeltje isotroop aangenomen wordt.

In geval c) is de energie:

$$U = \frac{-\frac{1}{2} f_1 \mu_1^2 - \frac{1}{2} \alpha_1 E_{h_1}^2 - \mu_1 E_{h_1}}{1 - f_1 \alpha_1} + \frac{-\frac{1}{2} f_2 \mu_2^2 - \frac{1}{2} \alpha_2 E_{h_2}^2 - \mu_2 E_{h_2}}{1 - f_2 \alpha_2} + \frac{-\frac{1}{2} f_3 \mu_3^2 - \frac{1}{2} \alpha_3 E_{h_3}^2 - \mu_3 E_{h_3}}{1 - f_3 \alpha_3}.$$

of

$$U = U_0 - \frac{\mu_1 E_{h_1}}{1 - f_1 \alpha_1} - \frac{\mu_2 E_{h_2}}{1 - f_2 \alpha_2} - \frac{\mu_3 E_{h_3}}{1 - f_3 \alpha_3}.$$

Als de permanente dipool langs de eerste as gericht is ($\mu_2 = \mu_3 = 0$), is de energie:

$$U = U_0 - \frac{\mu h_1}{1 - f_1 \alpha_1} E \cos \theta, \quad (65)$$

waarin θ de hoek tussen het uitwendige veld en het dipoolmoment is.

§ 5. *De energie van een deeltje met willekeurige ladingsverdeling.*

Wij beschouwen hier hetzelfde systeem van ladingen als in § 3, gegeven door zijn potentiaal in vacuum*):

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} r^{-l-1} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (28)$$

De veldsterkte in de omgeving, indien zich daar geen diëlectricum bevindt, wordt gegeven door de formule $\mathbf{E}^v = -\text{grad } \psi$. De componenten van \mathbf{E}^v in de richtingen van de coördinaten zijn:

$$E_r^v = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (l+1) c_{lm} r^{-l-2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (66)$$

$$E_{\theta}^v = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} r^{-l-2} \sin \theta \frac{d P_l^m(\cos \theta)}{d(\cos \theta)} e^{im\varphi} \quad (67)$$

$$E_{\varphi}^v = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l -i m c_{lm} r^{-l-2} \frac{1}{\sin \theta} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (68)$$

Bevindt zich het systeem in een bolvormige holte met straal a en met middelpunt de oorsprong in een homogeen diëlectricum met diëlectrische constante ϵ , dan is de potentiaal in dit diëlectricum volgens formule (31) en (33):

$$\psi_u = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \delta_{lm} r^{-l-1} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (69)$$

$$\text{met } \delta = \frac{2l+1}{(l+1)\epsilon + l} c_{lm}. \quad (34)$$

In dit geval is de veldsterkte te berekenen uit de formule $\mathbf{E} = -\text{grad } \psi_u$. Men verkrijgt de componenten hiervan in de richtingen van de coördinaten door in de formules (66), (67) en (68) de constanten c_{lm} door δ_{lm} te vervangen.

Als wij de energie van het systeem in vacuum gelijk aan nul stellen, dan is de energie van het systeem met diëlectrische omgeving:

*) Voor de energie in hun omgeving van een aantal puntladingen, uitgedrukt in de plaatscoördinaten, zie men Kirkwood⁶⁰).

$$U = -\frac{1}{8\pi} \int \mathbf{E}' \cdot \mathbf{E} (\varepsilon - 1) dV,$$

waarbij de integraal zich uitstrekt over de gehele ruimte buiten de holte.

$$U = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \int_a^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (E_r^v E_r + E_\theta^v E_\theta + E_\varphi^v E_\varphi) \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi.$$

Substitueren wij hierin de waarden van E^v en E en noemen wij $\cos\theta = t$, dan gaat deze formule over in:

$$U = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \int_a^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^\infty \sum_{m'=-l'}^{l'} \left[(l+1)(l'+1) \times \right. \\ \times c_{lm} \delta_{l'm'} r^{-l-l'-2} P_l^m(t) P_{l'}^{m'}(t) e^{i(m+m')\varphi} + \\ \left. + c_{lm} \delta_{l'm'} r^{-l-l'-2} (1-t^2) \frac{dP_l^m(t)}{dt} \frac{dP_{l'}^{m'}(t)}{dt} e^{i(m+m')\varphi} - \right. \\ \left. - m m' c_{lm} \delta_{l'm'} r^{-l-l'-2} \frac{1}{1-t^2} P_l^m(t) P_{l'}^{m'}(t) e^{i(m+m')\varphi} \right] dr \, dt \, d\varphi. \quad (70)$$

Het is geoorloofd hier de integralen achter de sommatietekens te zetten.

$$\int_a^\infty r^{-l-l'-2} \, dr = \frac{a^{-l-l'-1}}{l+l'+1}$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m+m')\varphi} \, d\varphi = 0 \quad \text{als } m' \neq -m \\ = 2\pi \quad \text{als } m' = -m.$$

Uit de theorie van de Legendre-functies volgt:

$$(1-t^2)^{\frac{1}{2}} \frac{dP_l^m(t)}{dt} = P_l^{|m|+1}(t) - |m| \frac{t}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} P_l^m(t),$$

waarin $P_l^{l+1}(t)$ per definitie nul is.

Substitueren wij dit in formule (70), dan gaat deze over in:

$$U = -\frac{\varepsilon - 1}{4} \int_{-1}^1 \sum_{l=0}^\infty \sum_{l'=0}^\infty \sum_{m=-\lambda}^\lambda c_{lm} \delta_{l'm} \frac{a^{-l-l'-1}}{l+l'+1} \times \\ \times \left[(l+1)(l'+1) P_l^m(t) P_{l'}^m(t) + P_l^{|m|+1}(t) P_{l'}^{|m|+1}(t) - \right. \\ \left. - |m| \frac{t}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} \{ P_l^{|m|+1}(t) P_{l'}^m(t) + P_{l'}^{|m|+1}(t) P_l^m(t) \} + \right. \\ \left. + 2m^2 \frac{t^2}{1-t^2} P_l^m(t) P_{l'}^m(t) + m^2 P_l^m(t) P_{l'}^m(t) \right] dt. \quad (71)$$

(λ is hier de kleinste van de twee getallen l en l' .)

Uit de theorie van de Legendre-functies volgt voor $|m| \geq 1$:

$$\begin{aligned} \frac{t}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} P_l^m(t) &= \\ &= \frac{1}{2|m|} \left[(l+|m|)(l-|m|+1) P_{l^{|m|}-1}^{|m|}(t) + P_{l^{|m|}+1}^{|m|}(t) \right]. \end{aligned}$$

Dit invullen in formule (71) geeft:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\varepsilon-1}{4} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{a^{-l-l'-1}}{l+l'+1} \left[\sum_{m=-l}^l c_{lm} \delta_{l'-m} \times \right. \\ &\times \left. \left[\{ (l+1)(l'+1) + m^2 \} P_l^m(t) P_{l'}^m(t) + P_{l^{|m|}+1}^{|m|}(t) P_{l'^{|m|}+1}^{|m|}(t) \right] dt + \right. \\ &+ \sum_{\substack{m=-l \\ m \neq 0}}^l \int_{-1}^1 c_{lm} \delta_{l'-m} \left[-\frac{1}{2} P_{l^{|m|}+1}^{|m|}(t) P_{l'^{|m|}+1}^{|m|}(t) + \right. \\ &\left. \frac{1}{2} (l+|m|)(l-|m|+1)(l'+|m|)(l'-|m|+1) P_{l^{|m|}-1}^{|m|}(t) P_{l'^{|m|}-1}^{|m|}(t) \right] dt \Big]. \end{aligned} \quad (72)$$

Nu is:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_l^m(t) P_{l'}^m(t) dt &= 0 \quad \text{als } l' \neq l \\ &= \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \quad \text{als } l' = l. \end{aligned} \quad (73)$$

Dus alle termen met $l' \neq l$ vallen weg.

Formule (73) en (34) doen (72) overgaan in:

$$U = -\frac{\varepsilon-1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} c_{l-m} a^{-2l-1} \frac{l+1}{(l+1)^{\varepsilon+1}} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \quad (74)$$

De energie is dus te schrijven als de som van de energie van een lading, van een dipool, van een quadrupool enz. in het middelpunt van de holte.

Dit is ook de energie in zijn omgeving van een bolvormig, niet polariseerbaar deeltje, dat de gegeven ladingsverdeling heeft. Bij een polariseerbaar deeltje is de energie kleiner, daar het reactieveld momenten induceert die de oorspronkelijke momenten vergroten.

§ 6. *De bepaling van de holtestraal, de polariseerbaarheid en het dipoolmoment uit diëlectrische gegevens.*

Voor de polarisatie geldt bij stoffen waarvan de deeltjes geen permanent dipoolmoment bezitten:

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} = \sum_i N_i \alpha_i \mathbf{E}_i. \quad (75)$$

Hier is N_i het aantal deeltjes van de i -de soort per volume-eenheid, α_i is de polariseerbaarheid van de deeltjes en \mathbf{E}_i het veld ter plaatse.

Voor niet bolvormige deeltjes kunnen wij volgens § 2 deze formule ook gebruiken, waarbij dan α_i de gemiddelde polariseerbaarheid is en \mathbf{E}_i het veld voor een bolvormig deeltje van hetzelfde volume en dezelfde gemiddelde polariseerbaarheid (formule 24). Is de holtestraal voor dit bolvormige deeltje r_i , dan geldt:

$$\mathbf{E}_i = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{1}{1 - f_i \alpha_i} \mathbf{E} \quad \text{met} \quad f_i = \frac{1}{r_i^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}.$$

Met behulp hiervan kunnen wij formule (75) schrijven als:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{12\pi\varepsilon} = \sum N_i \alpha_i^*, \quad (76)$$

$$\text{waarin} \quad \alpha_i^* = \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i}. \quad (77)$$

Uit deze formule volgt de door Böttcher⁵⁾ gegeven methode om van een stof de polariseerbaarheid en holtestraal te bepalen. Men gaat dan uit van de formule:

$$\frac{1}{\alpha^*} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{r^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}. \quad (78)$$

welke direct uit formule (77) volgt. Door uit vergelijking (76) α^* te berekenen bij verschillende waarden van ε en grafisch $1/\alpha^*$ uit te zetten als functie van $2(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, verkrijgt men een rechte lijn waaruit α en r^3 te bepalen zijn. De helling van de rechte is gelijk aan $-1/r^3$, terwijl men door het invullen van deze waarde in formule (78) α berekenen kan.

Bij stoffen waarvan de deeltjes van minstens één soort een permanent dipoolmoment bezitten, geldt:

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} = \sum_i N_i (\alpha_i \mathbf{E}_i + \mu_i^* \overline{\cos \theta_i}). \quad (79)$$

In deze formule is μ_i^* de door zijn reactieveld vergrote permanente dipool van een deeltje van de i -de soort, dus $\mu_i^* = \mu_i / (1 - f_{\mu_i} \alpha_{\mu_i})$, waarbij f_{μ} en α_{μ} in de richting van μ genomen moeten worden.

Met $\overline{\cos \theta_i}$ is bedoeld de gemiddelde waarde van $\cos \theta_i$, waarin θ_i de hoek tussen de permanente dipool μ_i en het uitwendige veld is. Gebruik makende van de energiewaarde volgens formule (65) vinden wij voor de vergelijking van Langevin:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\mu h_{\mu}}{3kT(1 - f_{\mu} \alpha_{\mu})} E,$$

waarin h_{μ} de verhouding van het holteveld tot het uitwendige veld is in de richting van het permanente dipoolmoment. Bij een ellipsoïdale holte geldt, als het dipoolmoment volgens een van de hoofdassen gericht is:

$$h_{\mu} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) A_{\mu}}.$$

Met deze waarden van μ_i^* en $\overline{\cos \theta_i}$ en de reeds genoemde waarde van E_i gaat formule (79) over in:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \sum N_i \left\{ \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) A_{\mu}} \frac{\mu_i^2}{3kT(1 - f_{\mu_i} \alpha_{\mu_i})^2} \right\}. \quad (80)$$

Met deze formule is uit gegevens, zowel van een zuivere dipoolvloeistof als van mengsels van een dipoolstof en dipoolvrije stoffen, het permanente dipoolmoment te berekenen, door eerst uit refractiewaarden f , α , f_{μ} en α_{μ} te bepalen, rekening houdende met de vorm van de deeltjes. In hoofdstuk V geven wij van deze methode enige toepassingen bij zuivere stoffen en bij mengsels.

Voor bolvormige moleculen met isotrope polariseerbaarheid is formule (80) veel eenvoudiger. Men kan deze formule dan schrijven als:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{12\pi\varepsilon} = \sum_i N_i \left(\frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} + \frac{\mu_i^2}{3kT(1 - f_i \alpha_i)^2} \right).$$

§ 7. De refractie als polarisatieverschijnsel.

De theorie van de polarisatie, zoals deze in § 1 beschreven is, geldt voor statische velden, d.w.z. velden die niet veranderen of slechts zo langzaam, dat de materie de veranderingen volledig kan volgen en er dus altijd een evenwichtstoestand is. Bij gassen

en vloeistoffen is dit het geval tot aan frequenties van de orde van $10^7 - 10^9$, afhankelijk van de aard van de stof.

Bij velden die met de lichtfrequentie wisselen (in de orde van $5 \cdot 10^{14}$ Hertz) kunnen de moleculen, wat de oriëntering betreft, het veld in het geheel niet meer volgen. Ook de trillingen van de verschillende atomen en atoomgroepen in het molecuul ten opzichte van elkaar, waar de atoompolarisatie op berust, kunnen niet meer beïnvloed worden, zodat slechts de electronenpolarisatie overblijft.

Uit de theorie van Maxwell volgt voor de snelheid van het licht $c = c_{vac} / \sqrt{\epsilon\mu}$, waarin ϵ de diëlectrische constante van het medium is en μ de magnetische permeabiliteit. Daar bij diamagnetische stoffen μ minder dan een honderdruizendste van 1 verschilt, kunnen wij voor de brekingsindex n schrijven:

$$n^2 = \epsilon.$$

De diëlectrische constante bij een zodanige frequentie is dus direct door het kwadraat van de brekingsindex gegeven.

Daar de golflengte van zichtbaar licht zeer groot is ten opzichte van de moleculdiameters, kunnen wij op de plaats van een deeltje het veld als volkomen homogeen beschouwen.

Een moeilijkheid is, dat de electronenpolariseerbaarheid van een deeltje bij deze frequenties niet constant is, maar afhankelijk van de frequentie. Bij kleurloze stoffen, waar in het zichtbare gebied geen eigenfrequenties van de electronen zijn en de eigenfrequenties van de atomen en atoomgroepen nog ver verwijderd in het infrarood liggen, geldt voor de polariseerbaarheid in het zichtbare gebied:

$$\alpha = \sum_i \frac{c_i}{\nu_i^2 - \nu^2}. \quad (81)$$

Hierin is ν de gebruikte frequentie, terwijl met ν_i de electroneneigenfrequenties van het deeltje en met c_i constanten weergegeven worden.

Voor iedere frequentie geldt het analogon van formule (76):

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} = \sum N_i \alpha_i^* \quad (82)$$

$$\text{met } \alpha_i^* = \frac{\alpha_i}{1 - \frac{\alpha_i}{r_i^3} \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}}$$

Op dezelfde wijze als uit de diëlectrische constante is volgens de methode van Böttcher de straal van het deeltje en de polariseerbaarheid bij de gebruikte frequentie te bepalen.

Bijzondere betekenis heeft de electronenpolariseerbaarheid bij

frequentie nul (α_0), daar deze bij de statische velden voorkomt. Wij kunnen α_0 uit α -waarden bij frequenties van het zichtbare licht door extrapolatie berekenen, als wij aannemen dat slechts één eigenfrequentie zo belangrijk is, dat wij de invloed van de andere daarbij kunnen verwaarlozen. Uit formule (81) volgt dan

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_0} - \frac{\nu^2}{C} \quad (83)$$

waaruit α_0 door grafische extrapolatie te bepalen is. In dit geval is ook uit de α -waarden bij twee verschillende frequenties α_0 te berekenen met de dan uit (81) af te leiden formule

$$\alpha_0 = \frac{\nu_1^2 - \nu_2^2}{\frac{\nu_1^2}{\alpha_2} - \frac{\nu_2^2}{\alpha_1}} \quad (84)$$

waarin α_1 en α_2 de polariseerbaarheden bij de frequenties ν_1 en ν_2 zijn. Ook al zijn er meerdere belangrijke eigenfrequenties, toch gaan voor frequenties die enigszins hiervan verwijderd zijn, de formules (83) en (84) nog zeer goed op.

De polariseerbaarheid van een deeltje in een statisch veld is de som van de elektronenpolariseerbaarheid en de atoompolariseerbaarheid. Bij dipoolvrije stoffen kan men, door deze totale polariseerbaarheid met formule (76) te bepalen en tevens de elektronenpolariseerbaarheid met formule (82), de atoompolariseerbaarheid berekenen. Bij polaire deeltjes daarentegen is het, behalve in de gastoestand, vrijwel niet mogelijk om de totale polariseerbaarheid te bepalen. Wij hebben deze waarde echter nodig om met formule (80) het dipoolmoment van de deeltjes uit vloeistof of oplossing te kunnen vinden. Daar theoretische berekening vooralsnog tot geen juiste resultaten leidt, kunnen wij de uit de gastoestand gevonden waarde gebruiken of de atoompolariseerbaarheid gelijk nemen aan die van analoge dipoolvrije stoffen, welke vaak wel bekend is.

§ 8. De straal van de holte.

a) Bij deeltjes zonder permanent dipoolmoment.

Voor de straal van de holte in het door hem gebruikte model nam Onsager de waarde welke volgt uit de formule $\frac{4}{3}\pi a^3 N = 1$, waarin a de straal en N het aantal deeltjes per cm^3 is. Hij neemt de grootte van de holte dus gelijk aan de per deeltje beschikbare ruimte. Deze aanname heeft het voordeel, dat voor iedere zui-vere stof de waarde van a direct uit de dichtheid te vinden is.

Böttcher vond uit berekeningen, uitgaande van de diëlectrische constante van enige vloeistoffen en van gasvormig koolzuur, voor de straal van de holte een waarde, die ongeveer overeenkomt met de straal van de moleculen. Ook bij waterige electrolytoplossingen vond hij uit metingen van de refractie, voor de halogeen-, alkali- en aardalkali-ionen, waarvan van de holtestraal die overeenstemmen met de uit kristallen berekende ionenstralen. Hij verklaart dit uit het feit, dat in de stof de deeltjes van de omgeving tot aan het beschouwde deeltje kunnen naderen, terwijl hun polariseerbaarheid over het gehele volume verdeeld is. De continu gedachte omgeving van een deeltje moet dus reeds op het „oppervlak” hiervan beginnen.

Kirkwood neemt in zijn statistische berekeningen de polariseerbaarheid van de deeltjes aan als puntvormig en zich bevindend in het middelpunt. Het is dan ook niet te verwonderen dat hij voor de diëlectrische constante van zuivere stoffen tot een formule komt, die in eerste benadering gelijk is aan de formule van Onsager, als daarin voor de holtestraal de dubbele molecuulstraal genomen wordt. De polariseerbare omgeving begint in zijn model namelijk pas op een afstand van het middelpunt van de holte, welke gelijk is aan twee maal de molecuulstraal. Door de Van der Waals attractiekrachten in rekening te brengen, waardoor de gemiddelde afstand van de deeltjes kleiner en het reactieveld dus groter wordt, komt Kirkwood tot een formule die met een kleinere holtestraal in de theorie van Onsager correspondeert. Ook door de deeltjes als niet puntvormig te beschouwen zal het berekende reactieveld groter worden.

Er is geen reden te verwachten dat de waarde van de holtestraal volgens Onsager geheel juist is. Tegen de aanname van Böttcher valt in te brengen, dat de straal van de holte alleen dan met de straal van de deeltjes overeenkomt als direct buiten de holte de omgeving al even sterk polariseerbaar is als gemiddeld in de stof. Op deze afstand is echter gemiddeld minder polariseerbare materie aanwezig dan op grotere afstand. Zou dit een grotere waarde van de straal vereisen, anderzijds komen de deeltjes bij botsingen dichter bij elkaar dan hun stralen aangeven. Dit is zeer belangrijk, daar de onderlinge wisselwerking juist bij kleinere afstand aanzienlijk sterker is. Ook de Van der Waals attractiekrachten maken de gemiddelde afstand kleiner.

Een andere vraag is of deze straal van de holte wel als geheel constant beschouwd mag worden. Bij een bepaalde stof onder bepaalde omstandigheden zal in ieder geval, ondanks de onvolkomenheden van het gebruikte model, op het deeltje een reactieveld werken, dat bij benadering door de voorgaande theorie bepaald wordt. Er is dan ook altijd een zodanige waarde voor a , dat de werkelijke gemiddelde factor van het reactieveld gelijk is

aan $2(\epsilon - 1)/a^3(2\epsilon + 1)$. Belangrijker is echter of bij verandering van omstandigheden als dichtheid, mengverhouding enz. deze straal werkelijk constant blijft. Ook dit is een niet te verwaarlozen verschil tussen de door Onsager en de door Böttcher gebruikte waarden voor a . De door Onsager gebruikte waarde neemt toe als de stof, bijvoorbeeld door temperatuurverhoging, in dichtheid afneemt, terwijl Böttcher met een voor deze variaties constante straal rekent. Daar bij dichtheidsveranderingen het aantal moleculen en dus ook de hoeveelheid polariseerbare stof per volume-eenheid verandert, onafhankelijk van de afstand tot het beschouwde deeltje, ligt het meer voor de hand om de straal als constant te beschouwen.

b) Bij deeltjes met permanent dipoolmoment.

Wanneer de deeltjes een permanent moment hebben is de invloed van de omgeving van tweeërlei aard, namelijk de invloed van de polariseerbaarheid van de omringende deeltjes als bij dipoolvrije stoffen en de invloed door het georiënteerd worden van de permanente dipolen in de omgeving. Onsager beschouwt deze invloeden tezamen, waar hij aanneemt dat op een afstand a , gegeven door $\frac{4}{3}\pi a^3 N = 1$, de continu gedachte omgeving begint met als diëlectrische constante die van het mengsel. Dit is niet geheel juist. Het is namelijk het meest voor de hand liggend om de permanente dipolen in het middelpunt van de moleculen aan te nemen, waardoor de afstand waarop deze tot het middelpunt van het beschouwde deeltje kunnen naderen, twee maal de straal van de deeltjes is. Wij moeten dus twee verschillende stralen aannemen, één voor het effect door de polariseerbaarheid van de omgeving en één voor het effect van het richten van de permanente dipolen van de omringende moleculen. Deze stralen zijn ongeveer gelijk aan respectievelijk de molecuulstraal en twee maal de molecuulstraal. Dit kiezen van twee stralen is vooral belangrijk als men van een deeltje, bijvoorbeeld uit gegevens van de zuivere vloeistof, het dipoolmoment wil bepalen. Men kan dan uit de variatie van de brekingsindex met de dichtheid de waarde van de straal van de holte bepalen, maar men mag deze waarde dan niet onveranderd gebruiken om de beïnvloeding door de oriëntering van de omringende deeltjes te berekenen.

De berekening van het reactieveld kan dan geschieden door uit te gaan van een holte met straal a . In het gebied op afstand a tot $2a$ van het middelpunt van de holte nemen wij een diëlectricum aan met diëlectrische constante n^2 en vanaf de afstand $2a$ een diëlectricum met diëlectrische constante ϵ . Hier is n^2 het kwadraat van de brekingsindex van de stof, dus het effect van de polariseerbaarheden, en ϵ de diëlectrische constante, het effect van polariseerbaarheden en oriëntering samen. Met dit

model kunnen wij het reactieveld van een dipool in de holte op de gewone wijze electrostatisch berekenen.

Daartoe nemen wij een stelsel bolcoördinaten aan (r, θ, φ) , waarvan de oorsprong met het middelpunt van de holte samenvalt. In de oorsprong bevindt zich een puntvormige dipool \mathbf{m} , gericht langs de as $\theta = 0$. De veldsterkte in de holte is dan de som van het directe dipoolveld en het reactieveld, en kan uit de potentiaal berekend worden. De potentiaal in de holte noemen wij ψ_1 , in de ruimte tussen $r = a$ en $r = 2a$ noemen wij de potentiaal ψ_2 , terwijl de potentiaal in de ruimte met $r > 2a$, ψ_3 genoemd wordt. In deze drie ruimten voldoet de potentiaal aan de differentiaalvergelijking van Laplace, die in bolcoördinaten luidt:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = 0. \quad (85)$$

Daar de as $\theta = 0$ een symmetrieas is, is de potentiaal onafhankelijk van de hoek φ en is de derde term van vergelijking (85) gelijk aan nul.

De potentiaal moet tevens aan de volgende randvoorwaarden voldoen:

- 1) $\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_3 = 0$.
- 2) Op de bol $r = 2a$ is $\psi_2 = \psi_3$.
- 3) Op de bol $r = 2a$ is $n^2 \frac{\partial \psi_2}{\partial r} = \epsilon \frac{\partial \psi_3}{\partial r}$.
- 4) Op de bol $r = a$ is $\psi_1 = \psi_2$.
- 5) Op de bol $r = a$ is $\frac{\partial \psi_1}{\partial r} = n^2 \frac{\partial \psi_2}{\partial r}$.
- 6) Zouden wij a oneindig groot maken, dan moet ψ tot $\frac{m}{r^2} \cos \theta$ naderen, omdat dan alleen het veld van de dipool overblijft.

Met het oog op de zesde randvoorwaarde proberen wij:

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

Substitueren wij deze waarde in de vergelijking van Laplace, dan gaat deze over in:

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

De algemene oplossing van deze differentiaalvergelijking is:

$$f(r) = \frac{P}{r^2} + Qr.$$

Wij kunnen de potentiaal in de verschillende ruimten dus schrijven als:

$$\psi_1 = \left(\frac{A}{r^2} + Br \right) \cos \theta$$

$$\psi_2 = \left(\frac{C}{r^2} + Dr \right) \cos \theta$$

$$\psi_3 = \left(\frac{F}{r^2} + Gr \right) \cos \theta.$$

De constanten A, B, C, D, F en G moeten uit de randvoorwaarden bepaald worden. Voor A en B volgen hieruit de waarden:

$$A = m$$

$$B = -\frac{2m}{a^3} \frac{n^2 - 1 + \frac{3(\varepsilon - n^2)}{17\varepsilon + 7n^2}}{2n^2 + 1 - \frac{3(\varepsilon - n^2)}{17\varepsilon + 7n^2}}.$$

De potentiaal in de holte is

$$\psi_1 = \frac{m}{r^2} \cos \theta + Br \cos \theta,$$

waarbij de tweede term de potentiaal van het reactieveld is. Het reactieveld is dus een homogeen veld, evenwijdig aan de dipool en met de veldsterkte:

$$f_m = \frac{2m}{a^3} \frac{n^2 - 1 + \frac{3(\varepsilon - n^2)}{17\varepsilon + 7n^2}}{2n^2 + 1 - \frac{3(\varepsilon - n^2)}{17\varepsilon + 7n^2}}. \quad (86)$$

Daar de waarde van $3(\varepsilon - n^2)/(17\varepsilon + 7n^2)$ slechts klein is (hoogstens 3/17), verschilt f_m niet veel van $2m(n^2 - 1)/a^3(2n^2 + 1)$. Deze laatste formule zou gelden als slechts de polariseerbaarheid van de omgeving in rekening gebracht werd. Het reactieveld wordt dus voor het grootste gedeelte veroorzaakt door de polariseerbaarheid van de omringende moleculen, terwijl de bijdrage van de oriëntering van de dipolen in de omgeving veel geringer is. Dit komt omdat deze bijdrage pas op een grotere afstand begint. Wanneer wij aannemen, dat de dipool-

moleculen in de omgeving de bewegingen van het beschouwde deeltje niet geheel kunnen volgen, wordt deze bijdrage tot het reactieveld nog kleiner.

De factor waarmede een dipool door zijn reactieveld vergroot wordt is $1/(1-f\alpha)$. Tabel III geeft, voor enige waarden van ϵ en n^2 en voor $\alpha/a^3 = 0.3$, $\alpha/a^3 = 0.4$ en $\alpha/a^3 = 0.5$ de verhouding van de factor $1/(1-f\alpha)$ berekend met formule (86) en deze factor berekend met $f = 2(n^2 - 1)/a^3(2n^2 + 1)$. De bijdrage van de oriëntering blijkt de factor slechts enige procenten groter te maken.

TABEL III.
Correctiefactor $1/(1-f\alpha)$.

$\frac{\alpha}{r^3}$	n^2	1.8	2.0	2.5
	ϵ			
0.3	3	1.012	1.008	1.003
	4	1.014	1.012	1.008
	6	1.020	1.018	1.013
	10	1.024	1.022	1.018
0.4	3	1.014	1.011	1.005
	4	1.020	1.017	1.011
	6	1.027	1.025	1.019
	10	1.033	1.031	1.025
0.5	3	1.018	1.014	1.006
	4	1.026	1.023	1.015
	6	1.037	1.033	1.026
	10	1.044	1.042	1.035

Het is ook mogelijk om voor de berekening van het holteveld van bovenstaand model uit te gaan⁹⁾. Daar het echter twijfelachtig is of voor het holteveld een zodanig samengesteld model zin heeft, zien wij van het gebruik ervan af en nemen wij voor het holteveld de waarde zoals deze voor een enkelvoudige holte berekend wordt.

HOOFDSTUK II.

Apparatuur en meetmethoden.

§ 1. *Bepaling van de dichtheden.*

De dichtheden werden gemeten met een Aubry pyknometer van 5 cm³ inhoud. De hals hiervan is een capillair van ongeveer 4 cm lengte en met een binnendiameter van 1.5 mm, welke over een lengte van 2 cm van een schaalverdeling in mm's voorzien is. Dit maakt het mogelijk om de stand van het vloeistofniveau tot op 0.1 mm nauwkeurig af te lezen. De pyknometer wordt afgesloten met een zeer goed sluitend ingeslepen stopje.

Het vullen van de pyknometer geschiedde met een pipet van 6 cm³ inhoud, waarvan de verwijding direct overging in een capillair, die door de hals van de pyknometer gestoken kon worden. Bij de meest visceuse vloeistoffen, zoals bijvoorbeeld zuiver glycerol, maakten wij gebruik van overdruk tot 1 atmosfeer om de vloeistof door de capillair in de pyknometer te brengen.

Het aflezen van de schaalverdeling geschiedde, terwijl de pyknometer in een thermostaat op de gewenste temperatuur gehouden werd. Na 10 minuten had de pyknometer de temperatuur van de thermostaat volledig aangenomen. Gebruikt werd een met water gevulde thermostaat van de „Precision Scientific Corporation”, welke tot op 0.01° C. op de gewenste temperatuur te houden is. Deze is tevens voorzien van een pompje, welke de thermostaatvloeistof door de refractometer kon doen circuleren.

Na uit de thermostaat gehaald te zijn werd de pyknometer zorgvuldig afgedroogd, in de balanskast geplaatst en na 10 minuten gewogen. Het gewicht werd gecorrigeerd voor de opwaartse druk van de lucht, waarbij rekening gehouden werd met barometerstand en temperatuur. Bij de door ons gemeten stoffen was het gewicht van de in de pyknometer boven de vloeistof staande damp te verwaarlozen.

De ijking van de pyknometer geschiedde met gedestilleerd water en met zeer zuiver twee maal gedestilleerd kwik. Voor de bepaling van het totale volume werden de resultaten van de ijking met water gebruikt. Deze ijking werd geregeld herhaald, waarbij voor de inhoud tot op 0.0001 cm³ dezelfde waarde gevonden werd. De schaalverdeling werd met kwik geijkt, terwijl ook voor de bepaling van de temperatuurvariatie van de inhoud, kwik gebruikt werd. Omdat dit verschilmetingen waren, had de tegengestelde kromming van de meniscus geen invloed op

het resultaat, terwijl de grotere dichtheid van kwik de nauwkeurigheid ten goede kwam.

Voor de ijking werd uitgegaan van de waarden:

$$\text{water: } d_4^{25} = 0.99707$$

$$\text{kwik: } d_4^{25} = 13.5340$$

$$d_4^{50} = 13.4709.$$

Voor de inhoud van de pyknometer werd gevonden:

$$I = 4.9529 + 0.000126 (t - 25) \text{ cm}^3,$$

waarbij t de temperatuur in $^{\circ}\text{C}$ is. De hals van de pyknometer had een inhoud van 0.00169 cm^3 per schaaldeel.

Bij een afleesnauwkeurigheid van 0.1 schaaldeel op de schaalverdeling van de pyknometer en een weegnauwkeurigheid van 0.05 milligram bedroeg de gemiddelde nauwkeurigheid van de gemeten dichtheid 0.004 %.

§ 2. Bepaling van de brekingsindices.

Voor de metingen van de brekingsindices werd gebruik gemaakt van een Zeiss refractometer volgens Pulfrich (Neukonstruktion). Het bleek nodig speciale voorzorgen te nemen, opdat niets van de vloeistoffen in de cuvet zou kunnen verdampen. Daartoe werd een rubber ring om het dompellichaam aangebracht, die bij neerdraaien van dit lichaam tegen de bovenrand van de cuvet gedrukt wordt, waardoor de cuvetinhoud zeer goed afgesloten blijft.

Door middel van water, dat door de Precision thermostaat door de prismahouder en het dompellichaam van de refractometer gepompt werd, werd de te meten vloeistof tot op 0.02°C . op de gewenste temperatuur gehouden. Bij metingen welke bij een temperatuur hoger dan 25°C . uitgevoerd werden, zorgde een dikke laag watten om het glasprisma en de cuvet ervoor, dat de temperatuur hierin op alle plaatsen dezelfde waarde had. Bij de metingen werd de laag watten tegen het vrije zijvlak van het prisma, die de lichtbundel tegenhield, telkens gedurende de zeer korte insteltijd van de kijker (1 à 2 seconden) verwijderd.

Als lichtbronnen werden gebruikt een Philips natriumlamp, type 4348, en een Geissler buisje, dat met vochtig waterstofgas van 1 mm kwikdruk gevuld was en door een Rhumkorff gevoed werd. Hiermede werden brekingsindices bepaald bij de volgende golflengten:

$$656.3 \text{ m}\mu \text{ (waterstof C of } H\alpha \text{ lijn)}$$

$$589.3 \text{ m}\mu \text{ (natrium D lijn)}$$

486.1 $m\mu$ (waterstof F of $H\beta$ lijn)

434.0 $m\mu$ (waterstof G' of $H\gamma$ lijn)

Voor het aflezen van de brekingshoek zagen wij geheel af van het gebruik van de micrometertrommel, daar deze onregelmatige en niet reproduceerbare waarden gaf. In plaats daarvan werden alle hoeken direct op de schaalverdeling met de nonius afgelezen, waarbij het mogelijk bleek om tussen twee opeenvolgende noniusstanden, waarvan het verschil met 1 minuut overeenkomt, nog te interpoleren. Dit gaf een nauwkeurigheid van $0.2'$, hetwelk met 2 eenheden in de vijfde decimaal van de brekingsindex overeenkomt. Na de hoek voor de vier golflengten bepaald te hebben werden deze aflezingen nog eens herhaald. Vrijwel nooit was het verschil groter dan $0.2'$, behalve voor de violette waterstoflijn (G'), waarvan de intensiteit veel geringer is dan van de andere lijnen en de nauwkeurigheid van de hoek niet groter dan $0.5'$.

Het lag niet zozeer in de bedoeling om een grote nauwkeurigheid in de absolute waarden van de brekingsindices te bereiken, dan wel om de brekingsindices van de oplossingen zo nauwkeurig mogelijk te meten ten opzichte van die van het oplosmiddel en van de mengsels ten opzichte van die van één van de zuivere stoffen. In verband hiermede werd iedere reeks begonnen en beëindigd met de meting van de brekingsindex van het zuivere oplosmiddel, respectievelijk die van een van de zuivere stoffen. Met behulp van deze meetresultaten werd de nulpuntcorrectie van de Pulfrich refractometer berekend. Ook de invloed van eventuele kleine onzuiverheden, die de brekingsindex van oplosmiddel en oplossing op dezelfde wijze beïnvloedden, werd door deze werkwijze nagenoeg geëlimineerd.

§ 3. *Bepaling van de diëlectrische constanten.*

a. Het apparaat.

Om de diëlectrische constanten te meten werd gebruik gemaakt van een apparaat dat op de zwevingsmethode berust. Bij dit door de Heer F. C. de Vos gebouwde apparaat¹⁶⁾ werd uitgegaan van het reeds door Van Vessum beschreven toestel,¹⁷⁾ waarbij echter verschillende veranderingen aangebracht zijn, en o.a. de stabilisatie van de generatoren aanzienlijk verbeterd is.

Het apparaat bevat twee volledig gestabiliseerde generatoren. De afstemkring van één hiervan is steeds op een bepaalde frequentie afgestemd, de afstemkring van de andere generator wordt tijdens de metingen ingesteld en bevat, parallel aan een zelfinductie, een grote bijstelcondensator, twee precisie meetcondensatoren en een met vloeistof te vullen condensatorvatje. Beide

kringen zijn aangesloten op de roosters van een menglamp. In de anodestroom hiervan krijgt men de som- en de verschilfrequentie der beide generatoren. Het door de verschilfrequentie gekenmerkte signaal wordt overgebracht op de horizontale afbuigplaten van een kathodestraaloscillograaf. Hetzelfde mengsignaal geeft via een luidspreker een toon van de verschilfrequentie te horen. Een electrisch gedreven stemvork brengt een signaal met een constante frequentie van 384 Hertz op de verticale afbuigplaten van de oscillograaf. Ingesteld wordt op een stilstaande cirkel of ellips op de oscillograaf, hetwelk overeenkomt met een verschilfrequentie tussen de twee kringen, gelijk aan de frequentie van de stemvork. De toon van de luidspreker wordt gebruikt om ruw in te stellen en tevens om steeds de afstemming aan dezelfde kant te vinden.

Voor de meting wordt eerst het vloeistofvaatje uit de kring genomen en deze ingesteld op de juiste verschilfrequentie door de bijstelcondensator en de twee precisiecondensatoren bij te draaien. Daarna wordt de vloeistofcondensator aangesloten en worden de precisiecondensatoren zover bijgesteld, dat weer een instelling verkregen wordt. De vermindering van de capaciteit van de twee precisiecondensatoren is dan gelijk aan de capaciteit van de vloeistofcondensator.

De beide precisie meetcondensatoren zijn cylindercondensatoren waarvan de binnenste cylinder door middel van een micrometerschroef met veer in de richting van de cylinderas te bewegen is. De maximale capaciteitsveranderingen zijn respectievelijk 1.5 en 21 cm. Bij de kleine precisiecondensator komt deze verandering overeen met 50 omwentelingen, terwijl elke omwenteling met 50 schaaldelen van de micrometer overeenkomt. Deze condensator is geijkt op het „Natuurkundig Laboratorium” van de G.U. te Amsterdam en is lineair met een nauwkeurigheid van één schaaldeel. Bij de grote precisiecondensator verandert de capaciteit met 50 omwentelingen van de micrometer. Hier worden alleen de standen met telkens een gehele omwenteling verschil gebruikt. De capaciteitsverschillen tussen telkens twee opeenvolgende standen hebben tot op 0.002 cm dezelfde waarde. Daar dit niet voldoende lineair is, werd van deze standen een ijktabel gemaakt door de verschillen te ijken op de kleine precisiecondensator.

b. De vloeistofcondensatoren.

Hiervoor was het gewenst een zodanige constructie te kiezen, dat zoveel mogelijk krachtlijnen door de vloeistof zouden lopen. Om directe verbindingen tussen de twee condensatorplaten te voorkomen en toch een zeer stabiel geheel te verkrijgen, werd het model gekozen dat o.a. door Cohen Henriquez¹²⁾ gebruikt werd. De vaatjes bestaan uit twee concentrische glascylinders, aan weerszijden aan elkaar gesmolten en voorzien van

een toevoer- en afvoerbuisje, waardoor de cilindervormige ruimte tussen de twee concentrische buizen met vloeistof gevuld kan worden. Over een afstand van 1 à 2 cm zijn aan de vloeistofkant van de glascylinders platinalaagjes aangebracht, die als condensatorplaten dienst doen. De stroomtoevoerdraden zijn door het glas gesmolten om contact met de platinalaagjes te kunnen maken. Van deze vaatjes werden er enige voor ons gemaakt in de glasblazerij van het Laboratorium voor Technische Physica van de T.H. te Delft en enkele andere in de werkplaats van het Natuurkundig Laboratorium van de N.V. Philips te Eindhoven. Bij deze laatste vaatjes zijn ook de stroomtoevoerdraden geheel in aangemolten glasbuizen ingesloten, hetgeen de stabiliteit nog sterk bevordert. De twee voor onze metingen gebruikte vaatjes hebben een volume van respectievelijk 0.6 en 1.0 cm³ en een variabele capaciteit die voor lucht resp. 1.55 en 5.2 cm bedraagt. Daarbij komt dan nog een constante capaciteit (van de toevoerdraden enz.) van 4.2 cm, respectievelijk 7.4 cm.

In verband met het bereik van de precisiecondensatoren is het kleinste vaatje te gebruiken voor vloeistoffen met een diëlectrische constante, kleiner dan 11. Het andere vaatje is te gebruiken voor stoffen, waarvan de diëlectrische constante kleiner is dan 2.6. Daar dit door zijn grotere capaciteit een nauwkeuriger bepaling van de diëlectrische constante mogelijk maakt, werd dit vaatje voor alle metingen met niet polaire stoffen gebruikt.

De condensatorvaatjes zijn elk door middel van een ebonieten blokje in een metalen plaatje gemonteerd, dat, op dezelfde manier als Van Vesse¹⁷⁾ reeds aangegeven heeft, precies passend in een opening in het apparaat vastgezet kan worden. Het vaatje hangt dan in een met paraffineolie gevuld Dewarvat dat als thermostaat dienst doet en waarin naast een roerder en een thermoreguleur een thermometer hangt, welke de temperatuur tot op 0.01° C. aanwijst. Het metalen plaatje is zo precies passend, dat uitnemen van het vaatje, wat soms nodig was om een luchtbel eruit te verwijderen, en weer vastzetten ervan geen meetbare verandering in de capaciteit t.o.v. de omgeving veroorzaakt. Onder de eigenlijke meting, die telkens slechts enkele minuten duurde werden relais en verwarmingsstroom afgezet, daar deze de capaciteit van de vloeistofcondensator beïnvloedden.

De capaciteit van het lege vaatje had niet altijd dezelfde waarde tengevolge van niet te vermijden veranderingen in het niveau van de paraffineolie. Ook bij temperatuurveranderingen veranderde deze luchtcapaciteit tengevolge van het uitzetten van de paraffineolie, waardoor o.a. de capaciteit van de toevoerdraden ten opzichte van elkaar en van de omgeving toenam. Het was dus noodzakelijk bij iedere meting ook de capaciteit van het lege vaatje te meten. Bij het meten van de temperatuurvariatie van de diëlectrische constante werd het vaatje, alvorens het gevuld werd, leeg gemeten. Daarna werd het gevuld en werd

de capaciteit bij een telkens hogere temperatuur gemeten. Bij de hoogste temperatuur werd het na de meting leeggemaakt, zonodig enige malen met een vluchtige stof gespoeld en drooggeblazen, waarna het weer leeg gemeten werd. De luchtcapaciteit was dan bij twee temperaturen bekend; voor de tussenliggende temperaturen werd deze hieruit berekend door een lineair verloop van deze capaciteit met de temperatuur aan te nemen, hetwelk voor een zo klein verschil zeker geoorloofd is. Gerekend werd dan altijd met $c - c_0$, het verschil van de capaciteit van het met stof gevulde vaatje en de daarbij behorende capaciteit van het lege vaatje.

Daar bij het vaatje niet alle krachtlijnen door de te meten vloeistof lopen, en het verloop van de krachtlijnen dus nog een weinig van de diëlectrische constante van de vloeistof afhangt, kunnen wij niet voor de capaciteit de eenvoudige formule $c = c_1 + c_2 \epsilon$ gebruiken, waarin c_1 en c_2 constanten zijn en ϵ de diëlectrische constante van de te meten stof.

In verband hiermede was het nodig de vaatjes te ijken met enige ijkstoffen van uiteenlopende en zeer goed bekende diëlectrische constante. Gebruikt werd de formule:

$$\epsilon - 1.0005 = A(c - c_0) + B(c - c_0)^2 + D(c - c_0)^3, \quad (87)$$

waarin A , B en D uit de ijkwaarden berekend moesten worden. 1.0005 is de diëlectrische constante van droge lucht.

$1/A$ is ongeveer gelijk aan de luchtcapaciteit van de twee platina plaatjes in het meetvaatje. Bij temperatuurverhoging neemt $1/A$ toe met een bedrag, gelijk aan de lineaire uitzettingscoëfficiënt van glas en platina, dus met $9 \cdot 10^{-6}$ per graad. Deze correctie in A , welke alleen bij het bepalen van de temperatuurafhankelijkheid van ϵ gebruikt behoeft te worden, is voor 30 graden temperatuurverschil van de orde der meetnauwkeurigheid.

c. Ijking van de meetvaatjes.

Als ijkvloeistoffen werden bij het kleinste vaatje gebruikt tetrachloorkoolstof, chloorbenzeen en 1.2.dichlooraethaan, waarvan de absolute diëlectrische constanten zeer nauwkeurig door Dekker¹³⁾ 14) gemeten zijn. Bij het grootste vaatje werden gebruikt n.hexaan, 2.3.4.trimethylpentaan, tetrachloorkoolstof en benzeen, waarvan de diëlectrische constanten (behalve van tetrachloorkoolstof) uit metingen met het kleinste vaatje volgden.

Deze stoffen werden als volgt gezuiverd:

Tetrachloorkoolstof. Een CS_2 -vrij praeparaat werd gewassen met geconcentreerd zwavelzuur, met water, met geconcentreerde KOH-oplossing en nogmaals met water. Daarna werd het gedroogd op pas gesmolten $CaCl_2$ en gefractionneerd (kpt. $76.5^\circ - 76.7^\circ$). Het werd boven $CaCl_2$ bewaard.

Chloorbenzeen. Een door zeer uitvoerige gefractioneerde destillatie gezuiverd praeparaat werd gedroogd op CaCl_2 en voor het gebruik nog eens gefractionneerd (kpt. 131.1° — 131.2°).

1.2.Dichlooraethaan. Een zuiver praeparaat (Schering-Kahlbaum) werd gefractionneerd, gedroogd op uitgegloeid K_2CO_3 , nogmaals gefractionneerd en op K_2CO_3 gedroogd (kpt. 83.1° — 83.3°).

n.Hexaan. Een zeer zuiver praeparaat werd enige malen gefractionneerd en op natrium gedroogd.

1.2.3.Trimethylpentaan. Een zuiver praeparaat, beschikbaar gesteld door het laboratorium van de B.P.M. te Amsterdam, werd op CaCl_2 gedroogd en gefractionneerd (kpt. 113.8° — 114.2°). Het werd bewaard boven CaCl_2 .

Benzeen. AnalaR, thiopheenvrij, werd gewassen met geconcentreerd zwavelzuur en met water, gedroogd op CaCl_2 , gefractionneerd, gedroogd op natrium en nogmaals gefractionneerd. Het werd boven natrium bewaard.

De waarden van $c - c_0$ van het kleinste vaatje voor de drie gebruikte ijkstoffen bij 25°C . zijn in onderstaande tabel vervat. Tevens bevat deze tabel de door Dekker gegeven diëlectrische constanten bij 25°C .

TABEL IV.

Ijkvloeistof	$c - c_0$ (cm)	$c - c_0$ gemiddeld	ϵ (Dekker)
Tetrachloorkoolstof	1.920 ^b	1.921 ⁵	2.2368
	1.921 ^b		
	1.921 ^b		
	1.922		
Chloorbenzeen	7.029	7.030	5.641
	7.028		
	7.032		
1.2.Dichlooraethaan	14.022	14.025	10.433
	14.028		
	14.024		

Hieruit volgen voor formule (87) de waarden:

$$A = 0.63539$$

$$B = 0.004386$$

$$D = 0.000124$$

zodat bij het kleinste vaatje ϵ uit $c - c_0$ gevonden kan worden met de formule:

$$\epsilon = 1.0005 + 0.63539(c - c_0) + 0.004386(c - c_0)^2 - 0.000124(c - c_0)^3.$$

Tabel V bevat voor het grotere meetvatje de waarden van $c - c_0$ en van ϵ van de ijkvloeistoffen. Tevens bevat deze tabel de waarden van de verhouding $(\epsilon - 1.0005)/(c - c_0)$.

TABEL V.

Ijkvloeistof	$c - c_0$ (cm)	ϵ	$\frac{\epsilon - 1.0005}{c - c_0}$
n.Hexaan	4.765	1.9232	0.19364
1.2.3.Trimethylpentaan	5.042	1.9767	0.19361
Tetrachloorkoolstof	6.384	2.2368	0.19366
Benzeen	6.595	2.2772	0.19359

In dit kleine interval blijkt $(\epsilon - 1.0005)/(c - c_0)$ binnen de meetnauwkeurigheid constant te zijn. Voor dit vaatje kunnen wij dus de eenvoudige formule gebruiken:

$$\epsilon = 1.0005 + 0.19363(c - c_0).$$

De nauwkeurigheid van de capaciteitsmetingen is 2 schaaldelen van de kleine precisiecondensator, dus 0.0012 cm. Daar de capaciteit van het lege meetvatje met de zelfde nauwkeurigheid bepaald wordt, is de nauwkeurigheid van $c - c_0$ ongeveer 0.002 cm.

Voor niet polaire stoffen, gemeten met het grootste vaatje, is dit 0.4⁰/₀₀ en wordt ϵ met 0.2⁰/₀₀ nauwkeurigheid bepaald. Voor stoffen met diëlectrische constante 2, respectievelijk 10, gemeten met het kleinste vaatje, is van $c - c_0$ de nauwkeurigheid 1⁰/₀₀, respectievelijk 0.2⁰/₀₀ en van ϵ de nauwkeurigheid 0.5⁰/₀₀, respectievelijk 0.2⁰/₀₀.

Is dit de relatieve nauwkeurigheid, de absolute nauwkeurigheid is geringer en moeilijk te schatten, daar deze sterk van de kwaliteit der gebruikte ijkstoffen en van de nauwkeurigheid van door Dekker opgegeven ϵ -waarden afhangt. Voor niet polaire stoffen is deze nauwkeurigheid van de orde van 1⁰/₀₀, voor stoffen met grotere diëlectrische constante kan de afwijking groter zijn. Voor chloorbenzeen geven Smyth en Morgan¹⁴⁾ bijvoorbeeld op $\epsilon_{25} = 5.513$ tegen Dekker: $\epsilon_{25} = 5.641$, hetgeen ruim 2% verschilt. Voor 1,2-dichlooraethaan geven Smyth, Dornte en Wilson⁵¹⁾ op $\epsilon_{25} = 10.16$ en White en Morgan⁵²⁾ $\epsilon_{25} = 10.29$, hetwelk 1.5 à 2.5% verschilt met de door Dekker gegeven waarde $\epsilon_{25} = 10.43$.

HOOFDSTUK III.

Metingen bij waterige oplossingen.

§ 1. *Bepaling van de holtestraal en de polariseerbaarheid.*

a. Glycerol.

Het eerst werden volgens de methode van Böttcher de polariseerbaarheid en de straal van het glycerolmolecuul uit de brekingsindices en dichtheden van glycerol-watermengsels bepaald. Het glycerol werd gezuiverd door het twee maal in vacuum te destilleren, waarbij de gebruikte hoeveelheid over ging bij 181.4°—182.2° C. en 20 mm kwikdruk. Oplossingen van bekende samenstelling werden gemaakt door in stoperlenmeyers van 25 cm³ een hoeveelheid zuiver glycerol af te wegen en na toevoeging van water het totale gewicht te bepalen.

Formule (82) wordt voor deze mengsels:

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12 \pi n^2} = N_w \alpha_w^* + N_{gl} \alpha_{gl}^*, \quad (88)$$

waarin met $N_{\text{Avogadro}} = 6.02 \cdot 10^{23}$:

$$N_w = \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{18.02} d c_w$$

$$\text{en } N_{gl} = \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{92.09} d c_{gl}.$$

Hier is c_w de gewichtsfractie water en c_{gl} de gewichtsfractie glycerol in het mengsel, terwijl d de dichtheid hiervan is.

Voor de straal van het watermolecuul gebruiken wij de door Böttcher⁷⁾ berekende en ook uit Röntgenanalyse gevonden waarde $r_w = 1.36 \text{ \AA}$. Uit de dichtheid van zuiver water bij 25°, $d = 0.99707$ en de brekingsindices hiervan bij de vier gebruikte golflengten berekenen wij de volgende polariseerbaarheden van het watermolecuul:

λ (m μ)	n	a_w (Å ³)
656.3	1.33070	12.9840
589.3	1.33253	13.0357
486.1	1.33666	13.1512
434.0	1.33996	13.2428

Tabel VI geeft voor een aantal mengsels de gemeten n - en d -waarden en de daaruit met formule (88) berekende waarden van α_{gl}^* . De metingen werden bij 25° C. uitgevoerd.

TABEL VI.

Berekening van de polariseerbaarheid van het glycerolmolecuul uit glycerol-watmengsels.

$c_{\text{glyc.}}$	d_1^{25}	656.3 $m\mu$ (C)			589.3 $m\mu$ (D)			486.1 $m\mu$ (F)			434.0 $m\mu$ (G')		
		n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)
0.16023	1.03546	1.34990	8.7013	6.997	1.35187	8.7529	7.025	1.35614	8.8487	7.074	1.35962	8.9423	7.117
0.19451	1.04394	1.35429	8.7314	7.004	1.35614	8.7673	7.022	1.36049	8.8680	7.073	1.36403	8.9624	7.118
0.19629	1.04432	1.35446	8.7289	7.002	1.35635	8.7688	7.022	1.36070	8.8696	7.074	1.36421	8.9608	7.117
0.28845	1.06780	1.36641	8.7796	7.000	1.36842	8.8267	7.024	1.37281	8.9237	7.073	1.37646	9.0155	7.117
0.29135	1.06858	1.36678	8.7795	6.999	1.36878	8.8261	7.023	1.37318	8.9233	7.071	1.37688	9.0186	7.118
0.29220	1.06871	1.36689	8.7822	7.000	1.36889	8.8286	7.024	1.37332	8.9282	7.074	1.37700	9.0219	7.119
0.29897	1.07053	1.36782	8.7866	7.000	1.36977	8.8293	7.022	1.37423	8.9305	7.073	1.37780	9.0156	7.113
0.32750	1.07786	1.37170	8.8095	7.004	1.37364	8.8509	7.024	1.37816	8.9541	7.076	1.38178	9.0408	7.118
0.34351	1.08203	1.37376	8.8149	7.001	1.37579	8.8593	7.024	1.38027	8.9597	7.074	1.38401	9.0524	7.119
0.41665	1.10141	1.38380	8.8557	6.999	1.38579	8.8986	7.021	1.39041	9.0025	7.072	1.39422	9.0939	7.116
0.49223	1.12158	1.39449	8.9057	7.001	1.39653	8.9501	7.023	1.40125	9.0551	7.074	1.40501	9.1403	7.115
0.50402	1.12490	1.39614	8.9095	6.999	1.39823	8.9558	7.022	1.40294	9.0600	7.073	1.40678	9.1483	7.115
0.52333	1.13012	1.39881	8.9174	6.997	1.40093	8.9643	7.020	1.40562	9.0672	7.070	1.40949	9.1558	7.112
0.52735	1.13119	1.39946	8.9233	6.999	1.40153	8.9683	7.021	1.40635	9.0760	7.073	1.41015	9.1618	7.114
0.52747	1.13121	1.39947	8.9233	6.999	1.40154	8.9682	7.020	1.40629	9.0733	7.072	1.41022	9.1642	7.115
0.63152	1.15953	1.41470	8.9905	6.999	1.41678	9.0349	7.020	1.42168	9.1420	7.072	1.42573	9.2334	7.115
0.65493	1.16599	1.41815	9.0038	6.998	1.42036	9.0521	7.021	1.42521	9.1571	7.072	1.42927	9.2480	7.114
0.67795	1.17238	1.42164	9.0196	6.999	1.42379	9.0658	7.021	1.42877	9.1743	7.072	1.43280	9.2636	7.114
0.69490	1.17680	1.42424	9.0348	7.001	1.42637	9.0803	7.023	1.43140	9.1900	7.075	1.43544	9.2791	7.116
0.71336	1.18187	1.42695	9.0446	7.000	1.42916	9.0923	7.023	1.43413	9.1997	7.073	1.43830	9.2923	7.117
0.71887	1.18332	1.42773	9.0473	6.999	1.42989	9.0936	7.022	1.43499	9.2046	7.074	1.43901	9.2926	7.115
0.74979	1.19177	1.43247	9.0693	7.000	1.43464	9.1158	7.023	1.43972	9.2253	7.074	1.44389	9.3169	7.117
0.86434	1.22252	1.44997	9.1475	7.002	1.45216	9.1938	7.024	1.45748	9.3076	7.077	1.46180	9.4006	7.119
1	1.25802	1.47094	9.2415	7.005	1.47321	9.2892	7.027	1.47872	9.4052	7.080	1.48325	9.5007	7.123

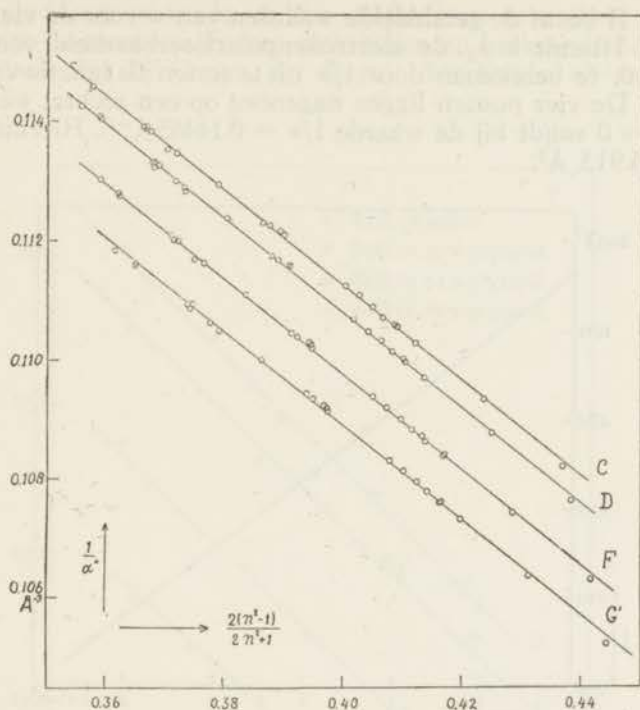


Fig. 1. Bepaling van de holtestraal van glycerol.

In figuur 1 zijn voor glycerol de $1/\alpha^*$ waarden uitgezet als functie van $2(n^2-1)/(2n^2+1)$. De punten liggen op vier rechte lijnen, welke alle dezelfde richting hebben. (Opmerkelijk is, dat deze lijnen niet volkomen recht zijn doch een lichte kromming vertonen, welke niet met de onnauwkeurigheid van de metingen te verklaren is). Door de richtingstangens gelijk te stellen aan $-1/r^3$ vinden wij voor de straal van het glycerolmolecuul de waarde $r_{gl} = 2.33 \text{ \AA}$. Bij bolvormige moleculen komt deze waarde overeen met een ruimtevulling van 44% bij 25°C . Gebruik makende van deze r -waarde is α uit α^* berekend.

TABEL VII.

Polariseerbaarheid van glycerol.

λ (m μ)	α (\AA^3)
656.3	7.000
589.3	7.022 ⁵
486.1	7.074
434.0	7.116

Tabel II bevat de gemiddelde waarden van α voor de vier golflengten. Hieruit is α_0 , de electronenpolariseerbaarheid voor frequentie 0, te berekenen door $1/\alpha$ uit te zetten als functie van $1/\lambda^2$ (fig. 2). De vier punten liggen nagenoeg op een rechte, welke de as $1/\lambda^2 = 0$ snijdt bij de waarde $1/\alpha = 0.14465 \text{ \AA}^{-3}$. Hieruit volgt $\alpha_{g_0} = 6.913 \text{ \AA}^3$.

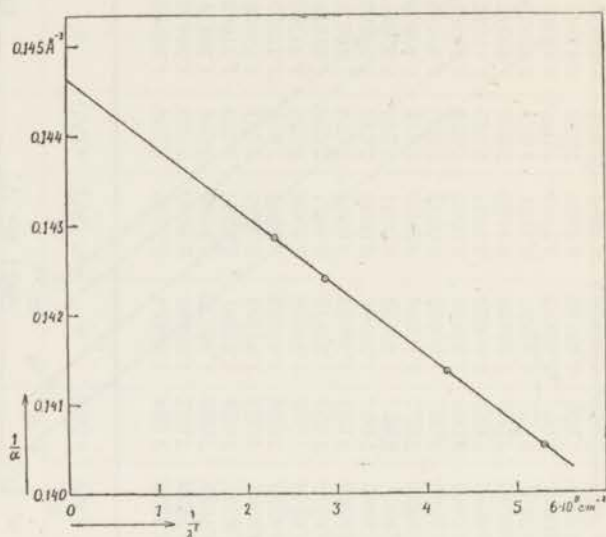


Fig. 2. Grafische extrapolatie van α_{glycerol} .

b. Het chloorion.

Het chloorion werd onderzocht door de brekingsindex en dichtheid te meten van NaCl, opgelost in water en in glycerol-watermengsels van respectievelijk ongeveer 30%, 50% en 70% glycerol. Uitgegaan werd van een geconcentreerde NaCl oplossing in water van nauwkeurig bekende concentratie. Deze was gemaakt uit zeer zuiver natriumchloride, dat in een platina schaalje zacht gegloeid was en daarna in een exsiccator geplaatst werd om af te koelen. Hiervan werd een afgewogen hoeveelheid in water opgelost en het gewicht van de oplossing bepaald. Uit deze oplossing, zuiver glycerol en water werden alle mengsels gemaakt.

Aangenomen werd dat het NaCl volledig gedissocieerd was. Voor de berekening van α_{Cl^-} werd uitgegaan van de in dit hoofdstuk berekende straal en polariseerbaarheid van glycerol en van de door Böttcher⁷⁾ berekende waarden voor het Na^+ -ion.

$$r_{\text{Na}^+} = 1.00 \text{ \AA}, \quad \alpha_{\text{Na}^+} = 0.210 \text{ \AA}^3.$$

α_{Na^+} is alleen bekend voor de golflengte 569.3 m μ (D-lijn). Daar deze echter een vrij kleine waarde heeft, kunnen wij hem

onveranderd ook voor de andere golflengten gebruiken. Tabel VIII bevat de samenstellingen, dichtheden en brekingsindices van de mengsels bij 25° C. en de daaruit berekende α^* -waarden van Cl' .

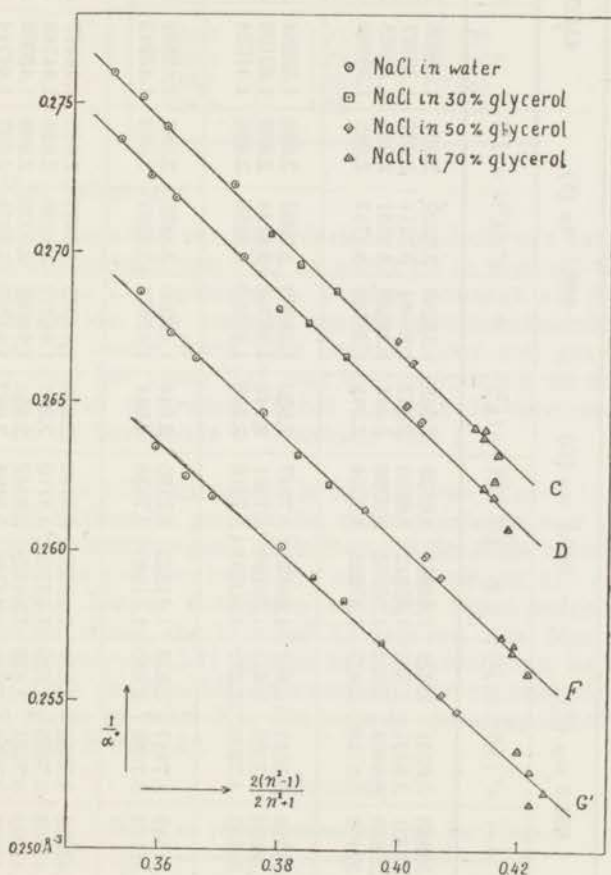


Fig. 3. Het Cl' -ion.

In figuur 3 is $1/\alpha^*_{\text{Cl}'}$ uitgezet als functie van $2(n^2-1)/(2n^2+1)$. Uit de hellingen van deze rechten volgen de r -waarden die in tabel IX vervat zijn. De gemiddelde waarde hiervan, $r = 1.75 \text{ \AA}$, is gebruikt bij de berekening van $\alpha_{\text{Cl}'}$ uit $\alpha^*_{\text{Cl}'}$. De gemiddelde waarden van $\alpha_{\text{Cl}'}$ voor de vier golflengten zijn eveneens in tabel IX vermeld. De polariseerbaarheid geëxtrapoleerd naar frequentie nul is $\alpha_{\text{Cl}'_0} = 2.863 \text{ \AA}^3$.

TABEL VIII.

Berekening van de polariseerbaarheid van het Cl⁻-ion uit NaCl-glycerol-watmengsels.

c_{NaCl}	$c_{\text{glyc.}}$	d	656.3 m μ (C)			589.3 m μ (D)			486.1 m μ (F)			434.0 m μ (G')		
			n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)
0.09213	0	1.06295	1.34643	3.6231	2.928	1.34842	3.6528	2.945	1.35292	3.7220	2.984	1.35665	3.7958	3.026
0.13019	0	1.09126	1.35301	3.6337	2.927	1.35512	3.6686	2.947	1.35981	3.7411	2.987	1.36367	3.8097	3.026
0.16178	0	1.11533	1.35859	3.6469	2.928	1.36073	3.6786	2.946	1.36558	3.7531	2.988	1.36955	3.8194	3.025
0.24678	0	1.18347	1.37402	3.6723	2.927	1.37635	3.7054	2.945	1.38155	3.7747	2.985	1.38589	3.8438	3.020
0.09537	0.27119	1.13649	1.38259	3.6951	2.931	1.38476	3.7297	2.950	1.38960	3.7993	2.988	1.39354	3.8596	3.021
0.13235	0.27037	1.16585	1.38979	3.7089	2.932	1.39196	3.7361	2.946	1.39704	3.8134	2.988	1.40108	3.8705	3.018
0.18268	0.25977	1.20439	1.39833	3.7208	2.929	1.40063	3.7518	2.946	1.40590	3.8258	2.985	1.41024	3.8913	3.020
0.10597	0.47087	1.20076	1.41347	3.7447	2.928	1.41572	3.7750	2.944	1.42090	3.8480	2.982	1.42521	3.9184	3.019
0.13467	0.45430	1.22002	1.41713	3.7550	2.930	1.41940	3.7826	2.944	1.42472	3.8587	2.984	1.42912	3.9269	3.020
0.04057	0.69281	1.20921	1.43283	3.7855	2.931	1.43508	3.8146	2.946	1.44025	3.8887	2.985	1.44447	3.9469	3.014
0.05945	0.68387	1.22230	1.43563	3.7868	2.929	1.43788	3.8110	2.941	1.44317	3.8930	2.984	1.44748	3.9575	3.017
0.07988	0.67631	1.23694	1.43893	3.7981	2.933	1.44129	3.8352	2.952	1.44661	3.9070	2.989	1.45098	3.9687	3.020
0.08894	0.63959	1.23418	1.43528	3.7895	2.931	1.43759	3.8194	2.947	1.44295	3.8974	2.987	1.44744	3.9752	3.027

TABEL IX.

Straal en polariseerbaarheid van het Cl'-ion.

λ (m μ)	r (Å)	$\alpha_{Cl'}$ (Å ³)
656.3	1.73	2.930
589.3	1.74	2.946
486.1	1.76	2.986
434.0	1.78	3.021

c. Het jodiumion.

Voor de bepaling van de polariseerbaarheid van het jodiumion werden oplossingen van NaJ in water en in glycerol-watermengsels gemeten. De oplossingen werden gemaakt als die van het natriumchloride. De sterkte van de geconcentreerde oplossing van NaJ in water werd hier bepaald door een gravimetrische analyse, daar het vaste NaJ zeer hygroscoopisch is en dus moeilijk nauwkeurig af te wegen. Tabel X geeft de meetresultaten bij 25° C. en de berekende α^* -waarden van J'.

In fig. 4 is $1/\alpha^*_{J'}$ uitgezet als functie van $2(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$. Ook hier blijken de punten die corresponderen met oplossingen in glycerol-watermengsels volkomen op dezelfde rechte te liggen als de punten die berekend zijn uit de metingen aan de waterige oplossingen. Uit de richtingen van deze lijnen volgen de waarden van de straal, die in tabel XI gegeven zijn. Met de gemiddelde waarde, $r_{J'} = 2.41$ Å, zijn de α -waarden van het J'-ion berekend. Ook de gemiddelde waarden hiervan voor de vier golflengten staan in tabel XI. De waarde geëxtrapoleerd naar frequentie nul is 6.25 Å³.

TABEL XI.

Straal en polariseerbaarheid van het J'-ion.

λ (m μ)	r (Å)	$\alpha_{J'}$ (Å ³)
656.3	2.40	6.52
589.3	2.39	6.59
486.1	2.42	6.77
434.0	2.44	6.91

De aldus berekende waarden van de holtestralen van Cl' en J' zijn respectievelijk iets kleiner en iets groter dan de door Goldschmidt en Pauling gegeven ionstralen. Voor het Cl'-ion vonden wij namelijk 1.75 Å tegen Goldschmidt en

TABEL X.

Berekening van de polariseerbaarheid van het J⁻-ion uit NaJ-glycerol-watremengsels.

c_{NaJ}	$c_{\text{glyc.}}$	d	656.3 m μ (C)			589.3 m μ (D)			486.1 m μ (F)			434.0 m μ (G ¹)		
			n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)
0.09730	0	1.07663	1.34532	7.7718	6.505	1.34748	7.8918	6.584	1.35233	8.1663	6.762	1.35626	8.3993	6.911
0.16015	0	1.13452	1.35603	7.8351	6.525	1.35832	7.9374	6.591	1.36374	8.2210	6.772	1.36814	8.4592	6.922
0.22643	0	1.20252	1.36841	7.8634	6.517	1.37100	7.9768	6.589	1.37706	8.2625	6.768	1.38208	8.5137	6.923
0.30650	0	1.29566	1.38542	7.9214	6.520	1.38831	8.0327	6.588	1.39529	8.3263	6.768	1.40110	8.5822	6.923
0.38401	0	1.40003	1.40447	7.9866	6.523	1.40773	8.0995	6.591	1.41571	8.3986	6.770	1.42243	8.6611	6.924
0.45338	0	1.50833	1.42413	8.0471	6.522	1.42780	8.1635	6.591	1.43683	8.4686	6.769	1.44446	8.7349	6.921
0.52514	0	1.63858	1.44775	8.1217	6.524	1.45185	8.2391	6.591	1.46217	8.5521	6.768	1.47091	8.8248	6.919
0.20451	0.24334	1.25796	1.40102	7.9735	6.521	1.40369	8.0875	6.592	1.40995	8.3740	6.766	1.41509	8.6188	6.914
0.28115	0.21974	1.34430	1.41589	8.0206	6.522	1.41884	8.1315	6.589	1.42596	8.4260	6.765	1.43190	8.6817	6.915
0.34071	0.20085	1.41956	1.42876	8.0622	6.523	1.43200	8.1765	6.591	1.43986	8.4747	6.766	1.44644	8.7334	6.915
0.38128	0.20087	1.48135	1.44081	8.0985	6.522	1.44429	8.2157	6.591	1.45272	8.5164	6.765	1.45983	8.7789	6.915
0.42899	0.18309	1.55250	1.45273	8.1389	6.525	1.45645	8.2561	6.593	1.46552	8.5568	6.764	1.47334	8.8281	6.916
0.16022	0.43234	1.26955	1.42112	8.0436	6.526	1.42368	8.1466	6.588	1.42981	8.4340	6.762	1.43484	8.6758	6.905
0.22117	0.39817	1.33192	1.43097	8.0697	6.523	1.43376	8.1763	6.587	1.44059	8.4767	6.766	1.44614	8.7214	6.909
0.27470	0.35865	1.38808	1.43872	8.0994	6.527	1.44174	8.2098	6.592	1.44908	8.5053	6.766	1.45519	8.7602	6.913
0.31869	0.33811	1.44290	1.44783	8.1263	6.526	1.45100	8.2344	6.590	1.45890	8.5346	6.764	1.46550	8.7934	6.911
0.35260	0.32856	1.49082	1.45655	8.1520	6.526	1.45993	8.2645	6.591	1.46831	8.5681	6.766	1.47533	8.8302	6.913
0.09594	0.64669	1.26426	1.43991	8.0838	6.515	1.44242	8.1991	6.584	1.44826	8.4905	6.759	1.45300	8.7194	6.892
0.13281	0.62995	1.30165	1.44682	8.1185	6.524	1.44947	8.2336	6.592	1.45567	8.5265	6.766	1.46075	8.7677	6.906
0.17540	0.58484	1.33876	1.45086	8.1500	6.536	1.45360	8.2572	6.599	1.46020	8.5515	6.772	1.46557	8.7896	6.909
0.21679	0.53020	1.37324	1.45292	8.1417	6.527	1.45581	8.2519	6.591	1.46285	8.5535	6.768	1.46860	8.8013	6.910
0.24472	0.53399	1.41251	1.46191	8.1775	6.532	1.46493	8.2860	6.595	1.47229	8.5878	6.770	1.47834	8.8365	6.911

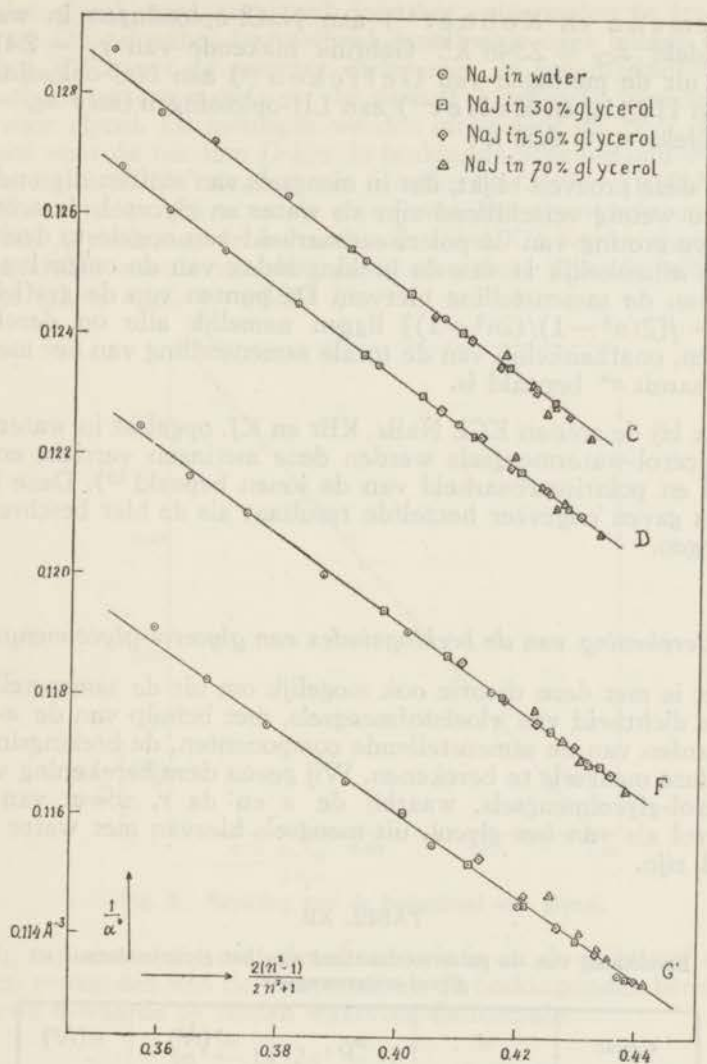


Fig. 4. Het J'-ion.

Pauling 1.81 Å, terwijl wij voor het J'-ion 2.41 Å vonden tegen Goldschmidt 2.20 Å en Pauling 2.16 Å.

De waarden van de polariseerbaarheid van deze ionen komen zeer goed overeen met de α -waarden die, gebruik makend van dezelfde straal, berekend zijn uit de beste literatuurgegevens van waterige oplossingen van deze ionen. Zo berekenen wij met $r_{Cl'} = 1.75$ Å uit de metingen van Geffcken⁴⁶⁾ en die van

Hölemann en Kohner⁴⁷⁾ aan NaCl-oplossingen in water gemiddeld $\alpha_{Cl'} = 2.946 \text{ \AA}^3$. Gebruik makende van $r_{Cl'} = 2.41 \text{ \AA}$ volgt uit de metingen van Geffcken⁴⁶⁾ aan NaJ-oplossingen en van Hütig en Keller⁴⁸⁾ aan LiJ-oplossingen (met $\alpha_{Li'} = 0$) gemiddeld $\alpha_{J'} = 6.58 \text{ \AA}^3$.

Uit deze proeven blijkt, dat in mengsels van stoffen die onderling zo weinig verschillend zijn als water en glycerol, de schijnbare vergroting van de polariseerbaarheid van opgeloste deeltjes alleen afhankelijk is van de brekingsindex van de omgeving en niet van de samenstelling hiervan. De punten van de grafieken $1/\alpha^* = f[2(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$ liggen namelijk alle op dezelfde rechten, onafhankelijk van de totale samenstelling van het mengsel waaruit α^* bepaald is.

Ook bij de zouten KCl, NaBr, KBr en KJ, opgelost in water en in glycerol-watmengsels werden deze metingen verricht en de straal en polariseerbaarheid van de ionen bepaald¹⁹⁾. Deze metingen gaven ongeveer hetzelfde resultaat als de hier beschreven metingen.

§ 2. Berekening van de brekingsindex van glycerol-glycolmengsels.

Het is met deze theorie ook mogelijk om uit de samenstelling en de dichtheid van vloeistofmengsels, met behulp van de α - en r -waarden van de samenstellende componenten, de brekingsindex van deze mengsels te berekenen. Wij geven deze berekening voor glycerol-glycolmengsels, waarbij de α en de r , zowel van het glycerol als van het glycol, uit mengsels hiervan met water bepaald zijn.

TABEL XII.

Berekening van de polariseerbaarheid van het glycolmolecuul uit glycol-watmengsels.

c_{glycol}	d	n_D	$\alpha^* (\text{\AA}^3)$	$\alpha (\text{\AA}^3)$
0.19676	1.02229	1.35147	6.1613	4.868
0.30083	1.03624	1.36193	6.1896	4.864
0.40637	1.05011	1.37266	6.2217	4.861
0.49872	1.06177	1.38205	6.2506	4.859
0.52939	1.06521	1.38525	6.2661	4.862
0.64352	1.07878	1.39674	6.2993	4.859
0.73911	1.08868	1.40612	6.3304	4.859
0.74832	1.08961	1.40708	6.3346	4.859
0.86546	1.10004	1.41830	6.3746	4.861
1	1.10980	1.43057	6.4183	4.862

Het glycol werd gezuiverd door het enige malen te fractioneren. De gebruikte hoeveelheid destilleerde over binnen 0.1°C . Tabel XII bevat de gemeten dichtheden en brekingsindices van de glycol-watremengsels en de daaruit berekende waarden van α^* voor glycol. De metingen werden uitgevoerd bij 25°C , terwijl alleen voor de natrium D-lijn de brekingsindices bepaald werden.

In fig. 5 is $1/\alpha^*$ uitgezet als functie van $2(n^2-1)/(2n^2+1)$. Hieruit vinden wij voor de straal van het glycolmolecuul $r = 2.02 \text{ \AA}$, waarmee de α -waarden in tabel XII berekend zijn. De gemiddelde waarde van de polariseerbaarheid voor de golflengte $589,3 \text{ m}\mu$ is $\alpha_{\text{glycol}} = 4.861^5 \text{ \AA}^3$.

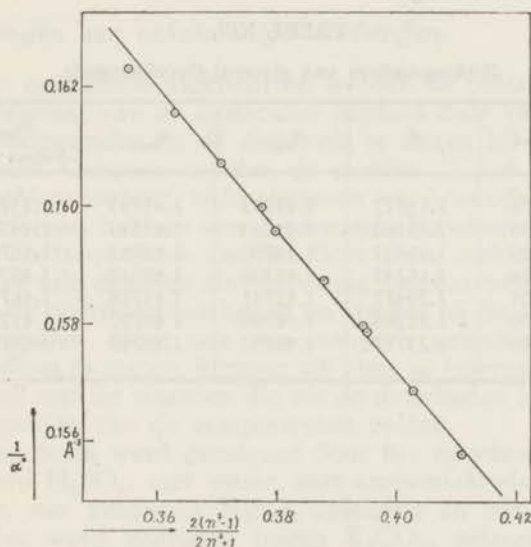


Fig. 5. Bepaling van de holtestraal van glycol.

Bij een aantal glycerol-glycolmengsels is uit de dichtheid en de α - en r -waarden van de componenten de brekingsindex berekend. Om de n -waarde te vinden waarvoor de formule

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} = \sum N_i \alpha_i^*$$

opgaat, berekenden wij zowel $(n^2 - 1)(2n^2 + 1)/12\pi n^2$ als $\sum N_i \alpha_i^*$ voor verschillende waarden van n , waarna door interpolatie de n -waarde waarvoor deze gelijk zijn, bepaald kon worden. In de berekeningen werd gebruikt:

$$\begin{aligned} r_{\text{glycerol}} &= 2.33 \text{ \AA}, & \alpha_{\text{glycerol}} &= 7.025 \text{ \AA}^3 \\ r_{\text{glycol}} &= 2.02 \text{ \AA}, & \alpha_{\text{glycol}} &= 4.861^5 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Voor α_{glycerol} werd hier genomen de gemiddelde waarde van de

polariseerbaarheden die uit water-glycerolmengsels met brekingsindex tussen 1.43 en 1.47 berekend zijn, in welk gebied ook de brekingsindices van de glycerol-glycolmengsels liggen. Tabel XIII geeft voor een aantal mengsels de experimenteel gevonden waarden en de op de aangegeven manier berekende waarde van de brekingsindex bij 25° C. en voor de natrium *D* lijn. Ter vergelijking bevat de laatste kolom de brekingsindices, bepaald met de formule van Lorenz-Lorentz. Deze werden berekend uit de waarden van zuiver glycerol en glycol, $\alpha_{\text{glycerol}} = 8.147 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{\text{glycol}} = 5.736 \text{ \AA}^3$, welke met de formule van Lorenz-Lorentz uit de dichtheid en de brekingsindex van de zuivere componenten berekend zijn.

TABEL XIII.
Brekingsindices van glycerol-glycolmengsels.

c_{glycerol}	d	$n_{\text{exp.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$n_{\text{ber.}}$ volgens L-L.
0.18378	1.13512	1.43793	1.43793	1.43788
0.31466	1.15362	1.44333	1.44333	1.44320
0.42120	1.16912	1.44780	1.44783	1.44769
0.54504	1.18742	1.45306	1.45310	1.45296
0.65604	1.20417	1.45791	1.45788	1.45778
0.77170	1.22208	1.46299	1.46297	1.45294
0.87316	1.23787	1.46752	1.46749	1.46747

HOOFDSTUK IV.

De polariseerbaarheid en de straal van enige organische stoffen.

§ 1. Metingen aan enkelvoudige vloeistoffen.

Van vier organische vloeistoffen werden de polariseerbaarheid en de holtestraal van de moleculen bepaald door van de zuivere stof de brekingsindex en de dichtheid te meten bij verschillende temperaturen. Gekozen werden de stoffen *2.3.4. trimethylpentaan*, *tetrachloorkoolstof*, *chloorbenzeen* en *bromofom*. De laatste twee hiervan hebben een permanent dipoolmoment, hetwelk echter bij de frequenties van het licht geen invloed heeft. Wij kunnen hier alle deeltjes als bolvormig beschouwen en met formule (84) de polariseerbaarheden en stralen bij de gebruikte frequenties bepalen. Door ook van mengsels van deze stoffen de brekingsindices te meten, kunnen wij zien, in hoeverre deze overeenstemmen met de waarden die uit de dichtheden hiervan en de α - en r -waarden van de componenten volgen.

Het bromofom werd gezuiverd door het te schudden met geconcentreerd H_2SO_4 , met water, met ammoniakoplossing (1 : 1), met water, met verdunde H_2SO_4 -oplossing en met Na_2CO_3 -oplossing. Het werd gedroogd boven K_2CO_3 , gefractionneerd en kort voor het gebruik nogmaals in een met droog koolzuurgas gevuld destillatieapparaat gedestilleerd (kpt. 148.8° — $149.3^\circ C.$). De overige stoffen werden op de in hoofdstuk II aangegeven wijze gezuiverd.

Tabel XIV geeft de bij verschillende temperaturen gemeten brekingsindices van *2.3.4. trimethylpentaan* en de bij deze temperaturen behorende dichtheden. Deze zijn door interpolatie berekend uit bij andere temperaturen gemeten dichtheden. Tevens bevat deze tabel de hieruit berekende waarden van α^* .

In fig. 6 is $1/\alpha^*$ voor de vier golflengten uitgezet als functie van $2(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$. De uit de richtingen hiervan berekende waarden van de straal zijn in tabel XV vermeld. Met de gemiddelde waarde hiervan, $r = 3.83 \text{ \AA}$, is de polariseerbaarheid α uit α^* berekend. De gemiddelde waarden van α voor de vier lichtsoorten zijn ook in tabel XV opgenomen. Voor de electropolariseerbaarheid geëxtrapoleerd naar frequentie nul vinden wij 14.90 \AA^3 .

TABEL XIV.

Berekening van de polariseerbaarheid van het 2.3.4.trimethylpentaanmolecuul uit de temperatuurvariatie van dichtheid en brekingsindex.

λ (m μ)	t (°C)	d	n	α^* (Å ³)	α (Å ³)
656.3 (C)	19.16	0.72050	1.40310	16.9719	15.173
	28.34	0.71317	1.39885	16.9563	15.173
	35.04	0.70777	1.39574	16.9457	15.173
	43.13	0.70121	1.39194	16.9322	15.173
	50.83	0.69485	1.38826	16.9190	15.173
589.3 (D)	19.16	0.72050	1.40513	17.0616	15.239
	28.34	0.71317	1.40086	17.0462	15.239
	35.04	0.70777	1.39773	17.0352	15.239
	43.13	0.70121	1.39391	17.0216	15.239
	50.83	0.69485	1.39019	17.0071	15.239
486.1 (F)	19.16	0.72050	1.41002	17.2786	15.398
	28.34	0.71317	1.40574	17.2643	15.399
	35.04	0.70777	1.40253	17.2512	15.398
	43.13	0.70121	1.39866	17.2369	15.398
	50.83	0.69485	1.39495	17.2247	15.399
434.0 (G)	19.16	0.72050	1.41419	17.4636	15.532
	28.34	0.71317	1.40984	17.4480	15.533
	35.04	0.70777	1.40662	17.4359	15.532
	43.13	0.70121	1.40274	17.4222	15.533
	50.83	0.69485	1.39898	17.4092	15.534

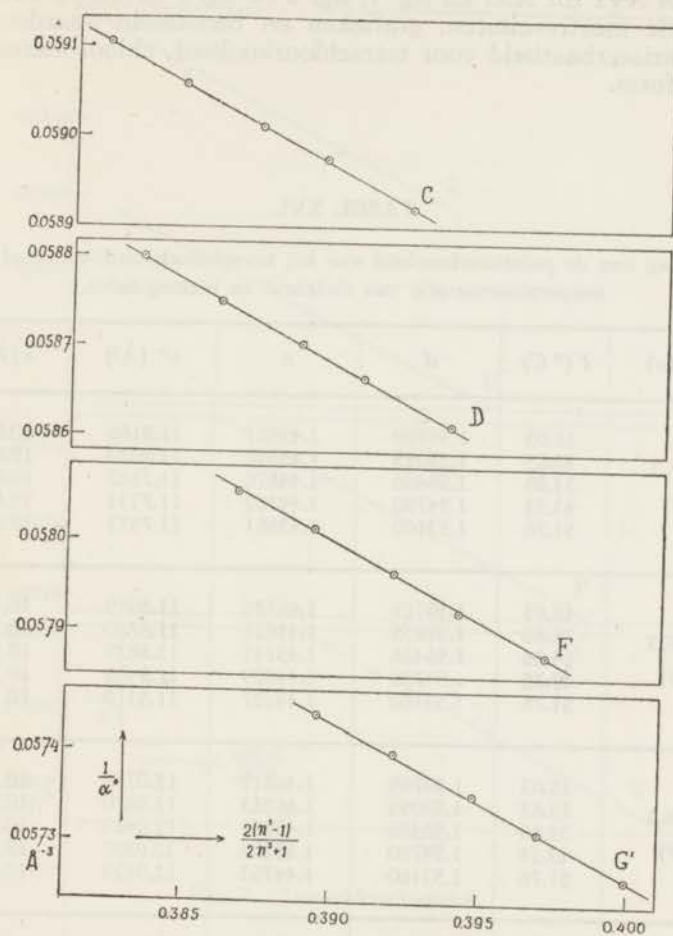


Fig. 6. 2.3.4. Trimethylpentaan.

TABEL XV.

Straal en polariseerbaarheid van 2.3.4. trimethylpentaan.

λ (m μ)	r (Å)	α (Å ³)
656.3	3.83	15.173
589.3	3.82	15.239
486.1	3.84	15.398
434.0	3.85	15.533

Tabel XVI tot XXI en fig. 7, fig. 8 en fig. 9 geven op dezelfde wijze de meetresultaten, grafieken en berekende waarden van de polariseerbaarheid voor tetrachloorkoolstof, chloorbenzeen en bromoform.

TABEL XVI.

Berekening van de polariseerbaarheid van het tetrachloorkoolstofmolecuul uit de temperatuurvariatie van dichtheid en brekingsindex.

λ (m μ)	t (° C)	d	n	α^* (Å ³)	a (Å ³)
656.3 (C)	18.03	1.59769	1.45861	11.8166	10.084
	26.83	1.58055	1.45350	11.8029	10.085
	34.86	1.56486	1.44876	11.7887	10.085
	43.55	1.54780	1.44362	11.7734	10.085
	51.76	1.53160	1.43861	11.7553	10.083
589.3 (D)	18.03	1.59769	1.46135	11.8919	10.132
	26.83	1.58055	1.45621	11.8780	10.134
	34.86	1.56486	1.45141	11.8627	10.133
	43.55	1.54780	1.44629	11.8488	10.134
	51.76	1.53160	1.44127	11.8310	10.133
486.1 (F)	18.03	1.59769	1.46810	12.0780	10.252
	26.83	1.58055	1.46283	12.0620	10.252
	34.86	1.56486	1.45798	12.0469	10.252
	43.55	1.54780	1.45272	12.0307	10.252
	51.76	1.53160	1.44763	12.0123	10.251
434.0 (G)	18.03	1.59769	1.47380	12.2354	10.352
	26.83	1.58055	1.46845	12.2188	10.352
	34.86	1.56486	1.46352	12.2024	10.352
	43.55	1.54780	1.45819	12.1856	10.352
	51.76	1.53160	1.45308	12.1680	10.351

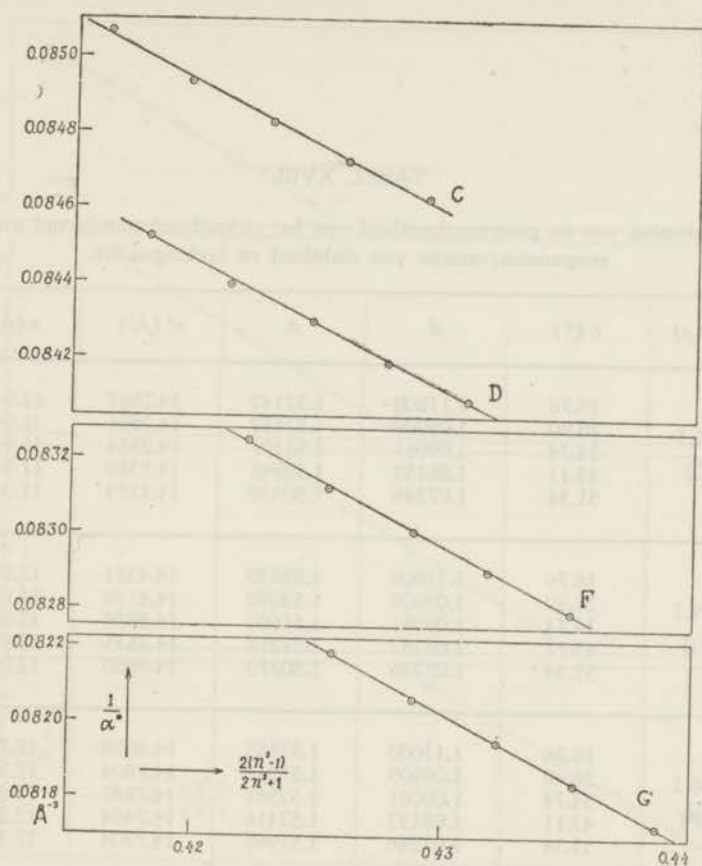


Fig. 7. Tetrachloorkoolstof.

TABEL XVII.

Straal en polariseerbaarheid van tetrachloorkoolstof.

λ ($m\mu$)	r (\AA)	α (\AA^3)
656.3	3.09	10.084
589.3	3.10	10.133
486.1	3.08	10.252
434.0	3.07	10.352

TABEL XVIII.

Berekening van de polariseerbaarheid van het chloorbenzeenmolecuul uit de temperatuurvariatie van dichtheid en brekingsindex.

λ ($m\mu$)	t ($^{\circ}$)	d	n	a^* (\AA^3)	α (\AA^3)
656,3 (C)	16.76	1.11000	1.52142	14.2867	11.943
	26.90	1.09909	1.51612	14.2696	11.944
	34.74	1.09061	1.51197	14.2554	11.944
	43.11	1.08152	1.50748	14.2389	11.944
	51.34	1.07246	1.50310	14.2254	11.945
589.3 (D)	16.76	1.11000	1.52630	14.4321	12.033
	26.90	1.09909	1.52090	14.4130	12.033
	34.74	1.09061	1.51666	14.3970	12.032
	43.11	1.08152	1.51218	14.3815	12.032
	51.34	1.07246	1.50770	14.3660	12.033
486.1 (F)	16.76	1.11000	1.53865	14.8008	12.257
	26.90	1.09909	1.53311	14.7804	12.257
	34.74	1.09061	1.52881	14.7647	12.257
	43.11	1.08152	1.52416	14.7464	12.256
	51.34	1.07246	1.51960	14.7308	12.257
434.0 (G)	16.76	1.11000	1.54937	15.1229	12.450
	26.90	1.09909	1.54372	15.1014	12.450
	34.74	1.09061	1.53937	15.0859	12.450
	43.11	1.08152	1.53469	15.0689	12.451
	51.34	1.07246	1.53005	15.0528	12.451

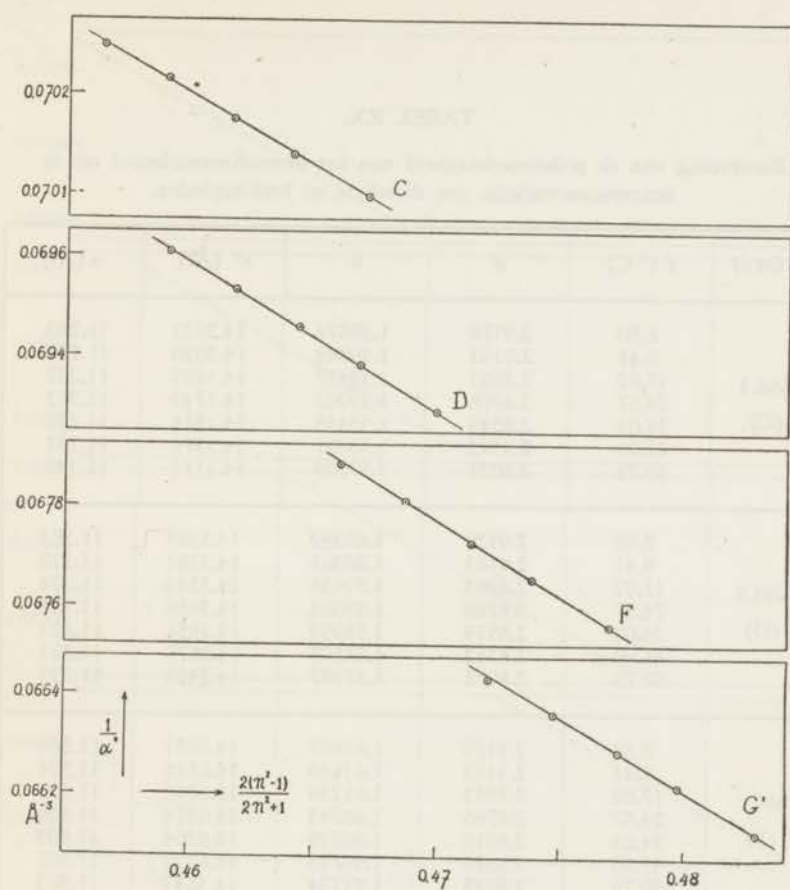


Fig. 8. Chloorbenzeen.

TABEL XIX.

Straal en polariseerbaarheid van chloorbenzeen.

λ ($m\mu$)	r (\AA)	α (\AA^3)
656.3	3.26	11.944
589.3	3.22	12.033
486.1	3.20	12.257
434.0	3.27	12.450

TABEL XX.

Berekening van de polariseerbaarheid van het bromoformmolecuul uit de temperatuurvariatie van dichtheid en brekingsindex.

λ (m μ)	t ($^{\circ}$ C)	d	n	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)
656.3 (C)	8.80	2.9179	1.59878	14.2032	11.250
	9.41	2.9163	1.59844	14.2020	11.250
	17.02	2.8963	1.59427	14.1895	11.252
	24.57	2.8766	1.59003	14.1743	11.252
	34.03	2.8519	1.58458	14.1514	11.251
	41.90	2.8312	1.58021	14.1371	11.252
	50.75	2.8078	1.57489	14.1111	11.249
589.3 (D)	8.80	2.9179	1.60392	14.3385	11.322
	9.41	2.9163	1.60361	14.3381	11.322
	17.02	2.8963	1.59938	14.3248	11.324
	24.57	2.8766	1.59508	14.3086	11.324
	34.03	2.8519	1.58958	14.2851	11.323
	41.90	2.8312	1.58507	14.2679	11.323
	50.75	2.8078	1.57987	14.2458	11.322
486.1 (F)	8.80	2.9179	1.61697	14.6831	11.504
	9.41	2.9163	1.61659	14.6811	11.504
	17.02	2.8963	1.61236	14.6693	11.507
	24.57	2.8766	1.60793	14.6514	11.506
	34.03	2.8519	1.60229	14.6264	11.505
	41.90	2.8312	1.59783	14.6124	11.507
	50.75	2.8078	1.59234	14.5843	11.503
434.0 (G)	8.80	2.9179	1.62803	14.9769	11.656
	9.41	2.9163	1.62763	14.9745	11.656
	17.02	2.8963	1.62330	14.9614	11.658
	24.57	2.8766	1.61886	14.9447	11.659
	34.03	2.8519	1.61315	14.9196	11.658
	41.90	2.8312	1.60853	14.9027	11.659

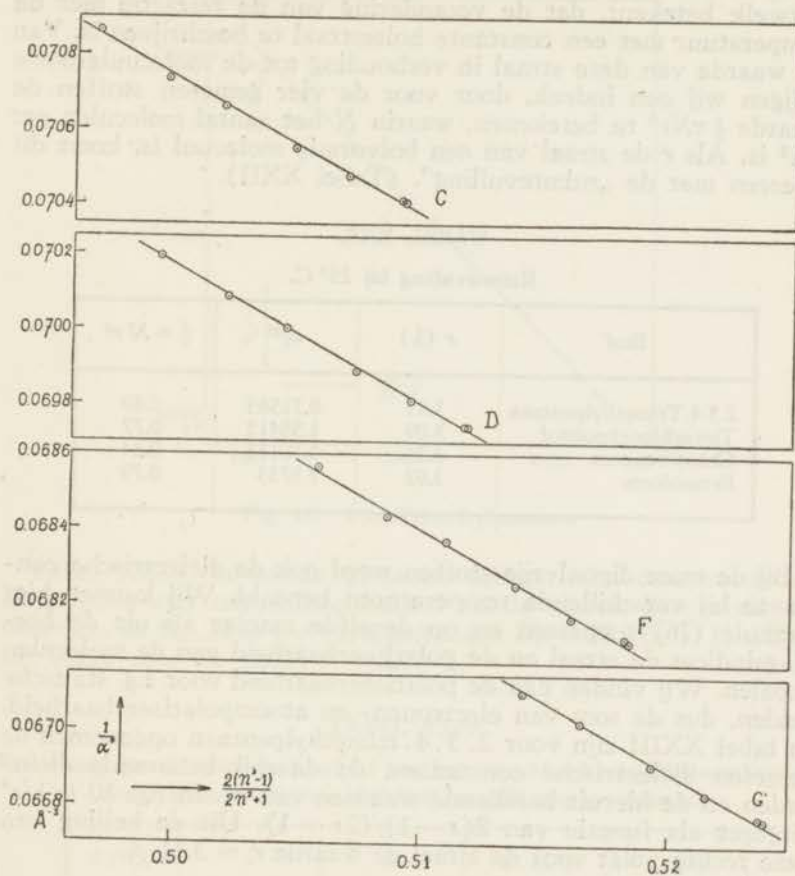


Fig. 9. Bromoform.

TABEL XXI.

Straal en polariseerbaarheid van bromoform.

λ ($m\mu$)	r (\AA)	α (\AA^3)
656.3	3.02	11.251
589.3	3.00	11.323
486.1	3.02	11.505
434.0	3.03	11.658

Bij al deze stoffen geven de grafieken rechte lijnen te zien, hetwelk betekent, dat de verandering van de refractie met de temperatuur met een constante holtestraal te beschrijven is. Van de waarde van deze straal in verhouding tot de molecuulgrootte krijgen wij een indruk, door voor de vier gemeten stoffen de waarde $\frac{4}{3}\pi N r^3$ te berekenen, waarin N het aantal moleculen per cm^3 is. Als r de straal van een bolvormig molecuul is, komt dit overeen met de „ruimte­vulling”. (Tabel XXII).

TABEL XXII.
Ruimte­vulling bij 25° C.

Stof	r (Å)	d_4^{25}	$\frac{4}{3}\pi N r^3$
2.3.4. Trimethylpentaan	3.83	0.71585	0.89
Tetrachloorkoolstof	3.09	1.58412	0.77
Chloorbenzeen	3.24	1.10113	0.84
Bromoform	3.02	2.8755	0.79

Bij de twee dipoolvrije stoffen werd ook de diëlectrische constante bij verschillende temperaturen bepaald. Wij kunnen hier formule (76) toepassen en op dezelfde manier als uit de brekingsindices de straal en de polariseerbaarheid van de moleculen bepalen. Wij vinden dan de polariseerbaarheid voor z.g. statische velden, dus de som van electronen- en atoompolariseerbaarheid. In tabel XXIII zijn voor 2.3.4. trimethylpentaan opgenomen de gemeten diëlectrische constanten, de daarbij behorende dichtheden en de hieruit berekende waarden van α^* . In fig. 10 is $1/\alpha^*$ uitgezet als functie van $2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Uit de helling van deze rechte volgt voor de straal de waarde $r = 3.11$ Å.

TABEL XXIII.

Berekening van de polariseerbaarheid van het 2.3.4. trimethylpentaanmolecuul uit de temperatuurvariatie van dichtheid en diëlectrische constante.

t (°C)	ϵ	d	α^* (Å ³)	α (Å ³)
18.29	1.9866	0.72120	17.237	15.37
19.04	1.9855	0.72060	17.234	15.37
25.35	1.9762	0.71557	17.208	15.354
33.95	1.9638	0.70865	17.177	15.34
42.14	1.9520	0.70202	17.148	15.33
51.00	1.9397	0.69470	17.127	15.33
51.01	1.9400	0.69470	17.132	15.33

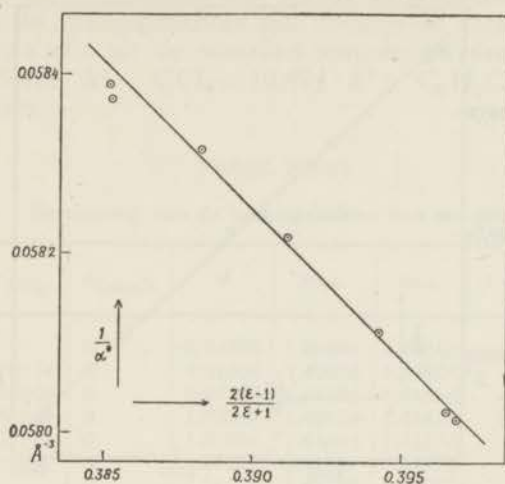


Fig. 10. 2,3,4-Trimethylpentaan.

Tabel XXIV bevat de gemeten diëlectrische constanten en dichtheden van tetrachloorkoolstof en de hieruit berekende α^* -waarden. In fig. 11 is $1/\alpha^*$ uitgezet tegen $2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Hieruit volgt voor de straal $r = 2.77 \text{ \AA}$.

TABEL XXIV.

Berekening van de polariseerbaarheid van het tetrachloorkoolstofmolecuul uit de temperatuurvariatie van dichtheid en diëlectrische constante.

t (°C)	ϵ	d	α^* (\AA^3)	α (\AA^3)
18.22	2.2506	1.59731	12,973	10.81
18.75	2.2496	1.59628	12,972	10.81
25.54	2.2357	1.58307	12,949	10.807
33.70	2.2187	1.56712	12,919	10.80
41.72	2.2026	1.55138	12,895	10.80
49.61	2.1868	1.53584	12,872	10.79
50.61	2.1848	1.53387	12,869	10.79
50.75	2.1846	1.53359	12,869	10.79

De uit de diëlectrische constanten berekende waarden van de holtestraal zijn aanmerkelijk lager dan die, welke uit de brekingsindices berekend zijn. Wij willen daaraan echter niet teveel waarde hechten, daar de nauwkeurigheid van de ϵ metingen eigenlijk te klein is om de straal goed te kunnen berekenen. Voor de berekening van de polariseerbaarheid uit α^* gebruikten wij de waarden van r welke uit de brekingsindices volgen.

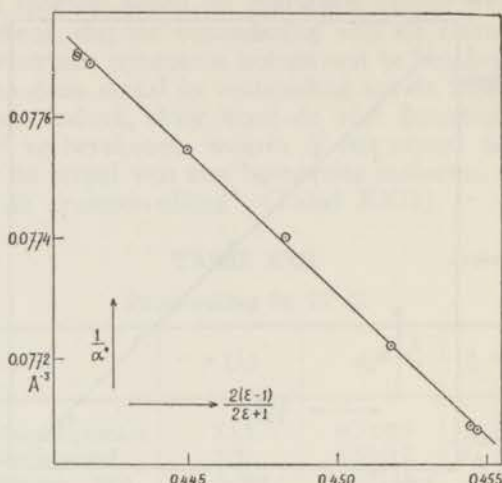


Fig. 11. Tetrachloorkoolstof.

Tabel XXV geeft een overzicht van de voor de vier onderzochte stoffen bepaalde molecuulgrootheden. Van 2.3.4. trimethylpentaan en tetrachloorkoolstof is tevens de hieruit volgende waarde van de atoompolariseerbaarheid opgegeven. De z.g. atoompolarisatie vindt men door deze te vermenigvuldigen met $\frac{4}{3} \pi N_{\text{Avogadro}} = 2.52 \cdot 10^{24}$.

TABEL XXV.

Stof	r (Å)	α_{el} (Å ³)	α (Å ³)	α_{at} (Å ³)
2.3.4. Trimethylpentaan	3.83	14.90	15.35	0.45
Tetrachloorkoolstof	3.09	9.89	10.81	0.92
Chloorbenzeen	3.24	11.58		
Bromoform	3.02	10.95		

§ 2. Metingen aan mengsels.

Bij mengsels van 2.3.4. trimethylpentaan, tetrachloorkoolstof en chloorbenzeen werden de brekingsindices gemeten, terwijl deze tevens uit de dichtheden en samenstellingen van de mengsels en de α - en r -waarden van de componenten berekend werden. De dichtheden en brekingsindices werden gemeten bij 25° C. en voor de natrium D-lijn (589.3 m μ); de berekeningen geschieden op dezelfde wijze als in hoofdstuk III aangegeven staat. In tabel XXVI worden de gemeten en de berekende waar-

den van de brekingsindices met elkaar vergeleken. Tevens bevat deze tabel de brekingsindices die volgens de formule van Lorenz-Lorentz uit de waarden van de zuivere componenten (C_8H_{18} : 15.422 \AA^3 ; CCl_4 : 10.494 \AA^3 ; C_6H_5Cl : 12.362 \AA^3) berekend zijn.

TABEL XXVI.

Berekening van de brekingsindices van mengsels.

$c_{C_8H_{18}}$	c_{CCl_4}	$c_{C_6H_5Cl}$	d	$n_{exp.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^5$	$n_{ber.}$ volgens L-L
1	0	0	0.71585	1.40241	1.40242	1	1.40241
0.77886	0.22114	0	0.81366	1.40813	1.40804	-9	1.40801
0.56051	0.43949	0	0.94113	1.41581	1.41563	-18	1.41561
0.38361	0.61639	0	1.07858	1.42433	1.42411	-22	1.42410
0.22212	0.77788	0	1.24524	1.43493	1.43472	-21	1.43470
0.10701	0.89299	0	1.40022	1.44500	1.44490	-10	1.44489
0	1	0	1.58412	1.45728	1.45727	-1	1.45728
0	0.84052	0.15948	1.48202	1.47244	1.47160	-84	1.47142
0	0.68789	0.31211	1.39536	1.48466	1.48351	-115	1.48324
0	0.48214	0.51786	1.29272	1.49832	1.49724	-108	1.49693
0	0.26774	0.73226	1.20013	1.51005	1.50930	-75	1.50912
0	0	1	1.10113	1.52190	1.52192	2	1.52190
0.80101	0	0.19899	0.76905	1.41866	1.41843	-23	1.41819
0.60131	0	0.39869	0.83157	1.43783	1.43756	-27	1.43712
0.45949	0	0.54051	0.88265	1.45371	1.45334	-37	1.45282
0.29344	0	0.70656	0.95097	1.47514	1.47463	-51	1.47408
0.14166	0	0.85834	1.02325	1.49751	1.49731	-20	1.49692
0.47053	0.28736	0.24211	0.94170	1.43617	1.43463	-154	1.43424
0.31024	0.25565	0.43411	1.00743	1.45885	1.45660	-225	1.45598
0.24470	0.56108	0.19422	1.14265	1.44850	1.44688	-162	1.44651
0.13344	0.47714	0.38942	1.18651	1.47286	1.47098	-188	1.47047
0.10845	0.72472	0.16683	1.31174	1.45945	1.45775	-170	1.45741

Het verschil tussen de gemeten en de berekende waarden van de brekingsindex blijkt bij deze wijze van berekening wel kleiner te zijn dan bij die met de formule van Lorenz-Lorentz, maar is toch nog veel groter dan uit de onnauwkeurigheid van de n - en r -waarden en van de gemeten brekingsindices te verklaren is. Wel is het mogelijk om bij één serie, bijvoorbeeld alle C_8H_{18} - CCl_4 -mengsels, zodanige waarden voor de stralen te kiezen, dat de berekende brekingsindices met de gemeten waarden overeenstemmen. Het is echter niet mogelijk om voor de drie stoffen zodanige waarden voor de straal te kiezen dat alle mengsels hiermede te beschrijven zijn. Klaarblijkelijk is slechts voor één serie metingen (een zuivere stof bij verschillende temperaturen, alle mengsels van dezelfde twee componen-

ten) het gedrag met dezelfde constante stralen te beschrijven. Een en ander pleit voor de opvatting r als niet meer dan een rekengrootheid te beschouwen.

Ook bij de diëlectrische constanten van de 2.3.4.trimethylpen-taan-tetrachloorkoolstofmengsels is er een dergelijke afwijking tussen de berekende en de bij 25° C. gemeten waarden, zoals uit tabel XXVII af te lezen is. Hier zijn de α -waarden, berekend uit de diëlectrische constanten van de zuivere stoffen bij ongeveer 25°, gebruikt. ($\alpha_{C_8H_{18}} = 15.354 \text{ \AA}$, $\alpha_{CCl_4} = 10.807 \text{ \AA}^3$)

TABEL XXVII.

Berekening van de diëlectrische constanten van $C_8H_{18}-CCl_4$ mengsels.

c_{CCl_4}	d	$\epsilon_{exp.}$	$\epsilon_{ber.}$	$\Delta \epsilon \cdot 10^4$	$\epsilon_{ber.}$ volgens L-L
0	0.71585	1.9767	1.9767	0	1.9767
0.22114	0.81366	2.0044	2.0033	-11	2.0031
0.43949	0.94113	2.0402	2.0390	-12	2.0388
0.61639	1.07858	2.0806	2.0790	-16	2.0787
0.77788	1.24524	2.1310	2.1292	-18	2.1288
0.89299	1.40022	2.1784	2.1776	-8	2.1773
1	1.58412	2.2368	2.2367	-1	2.2368

HOOFDSTUK V.

De bepaling van enige dipoolmomenten.

§ 1. Bepaling van het dipoolmoment uit metingen aan zuivere vloeistoffen en aan mengsels.

In dit hoofdstuk geven wij eerst de berekening van het dipoolmoment van chloorbenzeen, zowel uit metingen van de diëlectrische constante van de zuivere vloeistof als uit metingen hiervan bij mengsels van chloorbenzeen met 2.3.4.trimethylpentaan, met tetrachloorkoolstof en met beide stoffen.

Wij gebruiken hiervoor formule (80), welke voor zuivere stoffen overgaat in:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = N \left\{ \frac{3\epsilon}{2\epsilon - 1} \frac{\alpha}{1 - f\alpha} + \frac{\epsilon}{\epsilon + (1 - \epsilon)A_\mu} \frac{\mu^2}{3kT(1 - f_\mu \alpha_\mu)^2} \right\}. \quad (89)$$

Hierin is N het aantal moleculen per cm^3 , dus $N = N_A d/M$, waarin N_A het getal van Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$) en M het moleculair gewicht van de stof is.

A_μ berekenen wij uit de vorm van het molecuul. Hiervoor moeten de assen bekend zijn van de ellipsoïde, welke het best met de vorm van het $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ molecuul overeenkomt. In het molecuulmodel gebruiken wij voor het kernskelet de bekende interatomaire afstanden, terwijl voor de afmetingen van de buitenste atomen de z.g. Van der Waals-stralen in aanmerking komen. Bij chloorbenzeen zijn deze afstanden en stralen^{20) 21)}:

$$\begin{aligned} \text{C} - \text{C} &= 1.42 \text{ \AA} & r_{\text{H}} &= 1.2 \text{ \AA} \\ \text{C} - \text{H} &= 1.08 \text{ \AA} & r_{\text{Cl}} &= 1.8 \text{ \AA} \\ \text{C} - \text{Cl} &= 1.69 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Hiermede is het molecuulmodel volgens figuur 12 samengesteld. Hieruit volgt dat de langste diameter, welke de richting van het dipoolmoment heeft, 8.6 \AA lang is, terwijl de tweede diameter 6.8 \AA is. Voor de derde diameter nemen wij de dikte van het aromatische molecuul, 3.7 \AA aan. Uit de verhouding van de halve assen

$$a : b : c = 4.3 : 3.4 : 1.85$$

berekenen wij met formule (9) de waarden:

$$A_\mu = A_1 = 0.197 \quad A_2 = 0.268 \quad A_3 = 0.535.$$

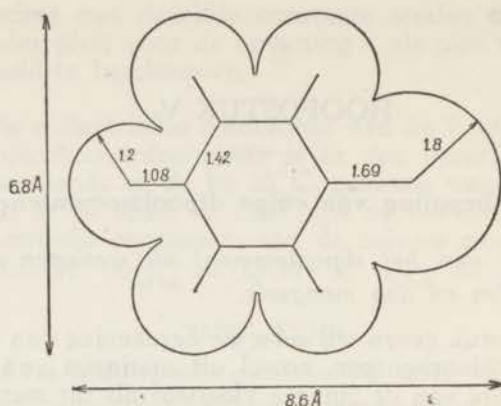


Fig. 12. Chloorbenzeen.

Het is ook mogelijk om in navolging van Higasi¹⁸⁾ voor de vorm van de moleculen ellipsoiden te nemen, waarvan men de assenverhouding gelijkstelt aan de verhouding van de polariseerbaarheden van het molecuul in de desbetreffende richtingen. Inderdaad verschilt deze verhouding in de meeste gevallen niet veel van de verhouding die men direct uit de molecuulafmetingen berekent. Voor chloorbenzeen bijvoorbeeld berekenden Stuart en Volkman^{21) 49)} uit depolarisatiegraad en Kerreffect $\alpha_1 = 15.9$, $\alpha_2 = 13.2$ en $\alpha_3 = 0.76$, hetgeen met de verhouding 4.3:3.6:2.05 overeenkomt. Een grote nauwkeurigheid mag men hieraan echter niet toekennen.

De polariseerbaarheid in de richting van de dipool is volgens formule (16):

$$\alpha_\mu = \frac{\epsilon_i - 1}{3 \{ 1 + (\epsilon_i - 1) A_1 \}} abc$$

met $abc = r^3$ en $\epsilon_i = \frac{r^3 + 2\alpha}{r^3 - \alpha}$.

Met de in hoofdstuk IV gevonden waarden voor de electronenpolariseerbaarheid en de straal, $\alpha = 11.58 \text{ \AA}^3$, $r = 3.24 \text{ \AA}$, berekenen wij uit deze formule $\epsilon_i = 2.54$ en $\alpha_\mu = 13.2 \text{ \AA}^3$. (Uit de berekening volgt $\alpha_\mu = \alpha_1 = 13.4 \text{ \AA}^3$, $\alpha_2 = 12.4 \text{ \AA}^3$ en $\alpha_3 = 9.6 \text{ \AA}^3$, welke tezamen iets groter zijn dan $3 \cdot 11.58 \text{ \AA}^3$. Door vermenigvuldiging met $3 \cdot 11.58 / (13.4 + 12.4 + 9.6)$ gaan deze over in $\alpha_1 = 13.2 \text{ \AA}^3$, $\alpha_2 = 12.2 \text{ \AA}^3$ en $\alpha_3 = 9.4 \text{ \AA}^3$).

Bij deze electronenpolariseerbaarheid moeten wij de atoompolariseerbaarheid nog optellen, waarvoor wij de uit metingen in gastoestand bekende waarden gebruiken. Groves en Sugden²²⁾ vonden voor de atoompolarisatie $P_{at} = 3.9 \text{ cm}^3$, welke waarde overeenkomt met $\alpha_{at} = 1.55 \text{ \AA}^3$ ($P_{at} = \frac{4}{3} N_A \alpha_A$). McAlpine en Smyth²³⁾ vonden echter $P_{at} = 1.8 \text{ cm}^3$, waaruit

$\alpha_{at} = 0.7 \text{ \AA}^3$ volgt. Wij zullen de gemiddelde waarde, $\alpha_{at} = 1.1 \text{ \AA}^3$, gebruiken. Hoewel de atoompolariseerbaarheid dus slechts zeer onnauwkeurig bekend is, heeft dit geen grote invloed op de nauwkeurigheid van het te berekenen dipoolmoment. Wij nemen aan dat α_{at} in de drie asrichtingen even groot is. De totale polariseerbaarheid is dan $\alpha = 12.7 \text{ \AA}^3$ en in de richting van het dipoolmoment $\alpha_\mu = 14.3 \text{ \AA}^3$.

De term $1/(1-f\alpha)$ berekenen wij op de eenvoudigste wijze door eerst $f = 2(n^2-1)/r^3(2n^2+1)$ te substitueren en dan te vermenigvuldigen met de factor, gegeven in tabel III. Op eenzelfde wijze is $1/(1-f_\mu\alpha_\mu)$ te berekenen, waarbij dan eerst

$$f_\mu = 3 A_1 (1 - A_1)(\epsilon - 1) / \{ \epsilon + (1 - \epsilon) A_1 \}$$

gesubstitueerd moet worden.

Tabel XXVIII geeft de gemeten diëlectrische constanten van chloorbenzeen bij verschillende temperaturen, de daarbij behorende dichtheden en de berekende waarden van het dipoolmoment. Voor de constante van Boltzmann is hier gebruikt $k = 1.37 \cdot 10^{-16}$ erg/graad.

TABEL XXVIII.

Berekening van het dipoolmoment van chloorbenzeen uit de zuivere vloeistof.

t (°C)	ϵ	d	μ (D)
18.40	5.759	1.10823	1.74
25.63	5.629	1.10045	1.74
32.24	5.515	1.09332	1.75
41.82	5.357	1.08290	1.74
50.25	5.183	1.07367	1.73

Het berekende dipoolmoment is vrijwel onafhankelijk van de temperatuur, zodat de temperatuurvariatie van ϵ met deze theorie goed te verklaren is. De gemiddelde waarde, $\mu = 1.74 D$, komt overeen met de uit metingen bij gassen bepaalde waarden, $\mu = 1.69 D^{22}$, $\mu = 1.70 D^{23}$, $\mu = 1.70 D^{24}$ en $\mu = 1.72 D^{25}$.

Voor mengsels van een dipoolstof en een of meer dipoolloze stoffen geldt de formule:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \sum N_i \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} + N_1 \frac{\epsilon}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_\mu} \frac{\mu^2}{3kT(1 - f_\mu \alpha_\mu)^2}$$

Ook hiermede is het dipoolmoment van de dipoolstof te berekenen. Bij mengsels van chloorbenzeen met 2.3.4-trimethylpentaan

en met tetrachloorkoolstof voerden wij de berekeningen uit, gebruik makende van de α - en r -waarden, welke in hoofdstuk IV bepaald werden (tabel XXV). Voor chloorbenzeen werden de waarden van A_μ , α en α_μ gebruikt, die bij de bepaling van μ uit de zuivere vloeistof berekend werden.

Tabel XXIX geeft van een aantal mengsels de gemeten dielectrische constanten en dichtheden en de berekende dipoolmomenten. De metingen werden bij 25° C. uitgevoerd.

TABEL XXIX.

Berekening van het dipoolmoment van chloorbenzeen uit mengsels.

$c_{C_6H_5Cl}$	$c_{C_6H_6}$	c_{CCl_4}	ϵ	d	μ (D)
0.15948	0	0.84052	2.9072	1.48202	1.69
0.31211	0	0.68789	3.5052	1.39536	1.71
0.51786	0	0.48214	4.2381	1.29272	1.72
0.73226	0	0.26774	4.9115	1.20013	1.73
0.19899	0.80101	0	2.4092	0.76905	1.67
0.39869	0.60131	0	2.9520	0.83157	1.69
0.54051	0.45949	0	3.4213	0.88265	1.70
0.70656	0.29344	0	4.0825	0.95097	1.72
0.85834	0.14166	0	4.8188	1.02325	1.72
0.24211	0.47053	0.28736	2.6863	0.94170	1.70
0.43411	0.31024	0.25565	3.3533	1.00743	1.71
0.19422	0.24470	0.56108	2.7400	1.14265	1.69
0.38942	0.13344	0.47714	3.5065	1.18651	1.72
0.16683	0.10845	0.72472	2.7930	1.31174	1.70

Als volgend voorbeeld geven wij de berekening van het dipoolmoment van bromoform uit de zuivere stof. Voor de interatomaire afstanden gebruiken wij de waarden die Lévy en Brockway²⁶⁾ uit de electronendiffractie bepaald hebben:

$$Br - Br = 3.15 \text{ \AA}$$

$$C - Br = 1.91 \text{ \AA}$$

Door tevens de waarden

$$C - H = 1.08 \text{ \AA} \quad \text{en} \quad r_H = 1.2 \text{ \AA}$$

$$r_{Br} = 1.95 \text{ \AA}$$

te gebruiken is figuur 13 samengesteld.

De hieruit gevonden diameters zijn 4.8 Å, 7.5 Å en 7.5 Å, waarbij de dipool langs de kortste as gericht is. Uit de verhouding van de halve assen,

$$\frac{a}{b} = \frac{a}{c} = 0.64,$$

berekenen wij met formule (12):

$$A_{\mu} = A_1 = 0.44$$

$$A_2 = A_3 = 0.28.$$

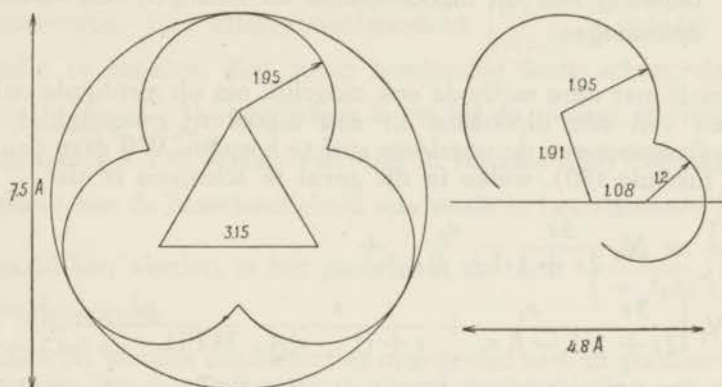


Fig. 13. Bromoform.

De electronenpolariseerbaarheid van het bromoformmolecuul is volgens de metingen in hoofdstuk IV $\alpha_{el} = 10.95 \text{ \AA}^3$, terwijl de straal 3.02 \AA is. In de richting van het dipoolmoment wordt de polariseerbaarheid $\alpha_{\mu} = 9.64 \text{ \AA}^3$. Van de atompolariseerbaarheid is geen waarde bekend, doch door vergelijking met analoge stoffen, waarvan deze wel bekend is, komen wij tot de geschatte waarde $\alpha_{at} = 1.0 \text{ \AA}^3$. Wij vinden zo voor de totale polariseerbaarheid 11.95 \AA^3 . In de richting van het dipoolmoment is deze 10.6 \AA^3 .

TABEL XXX.

Berekening van het dipoolmoment van bromoform uit de zuivere vloeistof.

t (°C)	ϵ	d	μ (D)
18.26	4.375	2.8931	0.79
18.45	4.374	2.8926	0.79
26.01	4.289	2.8728	0.79
29.29	4.254	2.8642	0.79
35.35	4.189	2.8484	0.78
40.53	4.137	2.8348	0.78
42.42	4.117	2.8298	0.78
50.57	4.037	2.8083	0.78
50.68	4.037	2.8080	0.78

Tabel XXX geeft de gemeten waarden van de diëlectrische constante van bromoform bij verschillende temperaturen en de

daaruit berekende dipoolmomenten. De gemiddelde waarde, $\mu = 0.78 D$, is kleiner dan de literatuurwaarden, waarvan het gemiddelde $1.0 D$ is^{27) 29) 30)}.

§ 2. Bepaling van het dipoolmoment uit metingen aan verdunde oplossingen.

Het is met deze methode ook mogelijk om uit verdunde oplossingen van een dipoolstof in een dipoolvrij oplosmiddel het dipoolmoment van de opgeloste stof te bepalen. Wij gaan dan uit van formule (80), welke in dit geval te schrijven is als:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = N_0 \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\alpha_0}{1 - f_0 \alpha_0} + N_1 \left[\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\alpha_1}{1 - f_1 \alpha_1} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)A_\mu} \frac{\mu^2}{3kT(1 - f_\mu \alpha_\mu)^2} \right]. \quad (90)$$

De indices 0 en 1 geven hier respectievelijk het oplosmiddel en de opgeloste stof aan, terwijl met f_μ en α_μ aangegeven zijn de reactieveldfactor en de polariseerbaarheid van het dipoolmolecuul in de richting van het permanente dipoolmoment.

Is c de gewichtsfractie van de opgeloste stof, d de dichtheid van de oplossing en M het moleculair gewicht, dan geldt:

$$N_0 = \frac{(1 - c)d}{M_0} N_A \quad \text{en} \quad N_1 = \frac{cd}{M_1} N_A.$$

Formule (90) is te schrijven als:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{12\pi \varepsilon N_A} = \frac{(1 - c)d}{M_0} \frac{\alpha_0}{1 - f_0 \alpha_0} + \frac{cd}{M_1} p \quad (91)$$

waarin:

$$p = \frac{\alpha_1}{1 - f_1 \alpha_1} + \frac{2\varepsilon + 1}{3\{\varepsilon + (1 - \varepsilon)A_\mu\}} \frac{\mu^2}{3kT(1 - f_\mu \alpha_\mu)^2}. \quad (92)$$

Differentiëren wij beide leden van vergelijking (91) naar c , dan krijgen wij een vergelijking welke voor $c = 0$ overgaat in:

$$p = \frac{(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)}{12\pi \varepsilon_0 N_A} \frac{M_1}{d_0} \times \left[1 + \frac{2\varepsilon_0^2 + 1}{\varepsilon_0(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)} \left(\frac{d\varepsilon}{dc} \right)_0 - \frac{1}{d_0} \left(\frac{dd}{dc} \right)_0 - \frac{\alpha_0}{1 - f_0 \alpha_0} \left(\frac{df_0}{dc} \right)_0 \right]. \quad (93)$$

Afgezien van de bijdrage van de permanente dipool is deze formule in principe gelijk aan de door Böttcher⁴⁵⁾ afgeleide for-

mule om de polariseerbaarheid van deeltjes uit verdunde oplossingen te berekenen.

De quotiënten $(\epsilon - \epsilon_0)/c$ en $(d - d_0)/c$ zijn direct uit meetresultaten bij verdunde oplossingen te berekenen. Door grafisch extrapoleren vindt men de limiet hiervan voor oneindig kleine concentratie. Het differentiaalquotient $\left(\frac{df_0}{dc}\right)_0$ is minder eenvoudig te bepalen. Een ruwe berekening leert echter, dat de term $\frac{\alpha_0}{1 - f_0 \alpha_0} \left(\frac{df_0}{dc}\right)_0$ zeer klein is en bij de meeste stoffen niet meer dan $\frac{1}{4}$ à 1 % van de vierterm in formule (93) bedraagt. In verband met de nauwkeurigheid waarmede in het algemeen $\left(\frac{d\epsilon}{dc}\right)_0$ bepaald kan worden, is het geoorloofd de term $\frac{\alpha_0}{1 - f_0 \alpha_0} \left(\frac{df_0}{dc}\right)_0$ te verwaarlozen.

Dikwijls worden concentraties opgegeven, niet in grammen per gram van het mengsel, maar in aantal grammoleculen per gram-molecuul mengsel. Wij kunnen dan formule (93) schrijven als

$$p = \frac{(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1) M_c}{12\pi \epsilon_0 N_A} \frac{M_c}{d_0} \times \left[\frac{M_1}{M_0} + \frac{2\epsilon_0^2 + 1}{\epsilon_0(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)} \left(\frac{d\epsilon}{d\gamma}\right)_0 - \frac{1}{d_0} \left(\frac{dd}{d\gamma}\right)_0 \right],$$

waarin γ de molfractie opgeloste dipoolstof is en de te verwaarlozen term is weggelaten.

Met behulp van de te bepalen grootheden ϵ_0 , d_0 , $\left(\frac{d\epsilon}{d\gamma}\right)_0$ en $\left(\frac{dd}{d\gamma}\right)_0$ kan men dus

$$p = \frac{\alpha_1}{1 - f_1 \alpha_1} + \frac{2\epsilon_0 + 1}{3\{\epsilon_0 + (1 - \epsilon_0)A_\mu\}} \frac{\mu^2}{3kT(1 - f_\mu \alpha_\mu)^2} \quad (92)$$

berekenen. Zijn ook α_1 , α_μ , r en A_μ bekend, dan is het mogelijk hieruit het dipoolmoment μ te bepalen.

Tabel XXXI bevat een aantal aan de literatuur ontleende gegevens van oplossingen van chloorbenzeen in verschillende oplosmiddelen en de hieruit berekende waarden van p . Met behulp van de reeds bepaalde waarden

$$r = 3.24 \text{ \AA}, \quad A_\mu = 0.197, \quad \alpha_1 = 12.7 \text{ \AA}^3 \quad \text{en} \quad \alpha_\mu = 14.3 \text{ \AA}^3$$

is hieruit het permanente dipoolmoment berekend. Dit blijkt binnen de meetnauwkeurigheid onafhankelijk van het gebruikte oplosmiddel te zijn en goed overeen te stemmen met de uit de gastoestand bepaalde waarde $\mu = 1.70 D$.

TABEL XXXI.

Berekening van het dipoolmoment van chloorbenzeen uit verdunde oplossingen.

Oplosmiddel	Auteur	t (°C)	ϵ_0	d_0	$\left(\frac{d\epsilon}{dy}\right)_0$	$\left(\frac{dd}{dy}\right)_0$	p	μ (D)
Hexaan	Müller 31)	20	1.900	0.6720	2.49	0.36	41.9	1.68
Cyclohexaan	Müller 32)	20	2.022	0.7787	2.86	0.29	42.3	1.68
Dekaline	Müller 32)	20	2.157	0.8823	2.00	0.13	43.7	1.70
Tetrachloorkoolstof	Müller 32)	20	2.236	1.5939	3.29	-0.50	44.2	1.70
Tetrachloorkoolstof	Goss 33)	20	2.232	1.5942	3.36	-0.51	44.9	1.73
Benzeen	Müller 31)	20	2.282	0.8788	3.48	0.25	44.0	1.70
Benzeen	Bergmann 34)	20.8	2.282	0.8777	3.50	0.26	44.1	1.70
Tetrachlooraethyleen	Müller 32)	20	2.290	1.6184	2.93	-0.51	43.1	1.68
Zwavelkoolstof	Müller 31)	20	2.640	1.2632	4.66	-0.32	44.4	1.68
Zwavelkoolstof	Thomson 35)	20	2.633	1.2566	4.50	-0.29	43.5	1.67

Dezelfde berekeningen zijn ook bij verdunde nitrobenzeen-oplossingen uitgevoerd. Uit de interatomaire afstanden en Van der Waals-stralen volgt een zelfde assenverhouding als bij chloorbenzeen, zodat ook hier $A_\mu = 0.197$ is. Op de in hoofdstuk IV aangegeven wijze zijn r en α bepaald uit de brekingsindices en dichtheden van zuiver nitrobenzeen bij verschillende temperaturen,³⁶⁾ waarbij de n - en d -waarden van Falk³⁷⁾ gebruikt werden. De op deze wijze bepaalde straal is $r = 3.36 \text{ \AA}$, de electronenpolariseerbaarheid geëxtrapoleerd naar frequentie nul is $\alpha = 12.4 \text{ \AA}^3$. Voor de atoompolarisatie zijn in de literatuur gegeven de waarden $P_{at} = 8 \text{ cm}^3$ (Smyth³⁸⁾, $P_{at} = 4.2 \text{ cm}^3$ (Groves en Sugden²²⁾, $P_{at} = 6.0 \text{ cm}^3$ (McAlpine en Smyth²³⁾ en $P_{at} = 3.8 \text{ cm}^3$ (Cartwright en Errera³⁹⁾). Uit de gemiddelde waarde, $P_{at} = 5.5 \text{ cm}^3$, volgt voor de atoompolariseerbaarheid van de moleculen $\alpha_{at} = 2.2 \text{ \AA}^3$. Dus $\alpha_1 = 14.6 \text{ \AA}^3$, terwijl wij, gebruik makende van de waarde van A_μ , voor de polariseerbaarheid in de richting van het permanente dipoolmoment vinden $\alpha_\mu = 16.6 \text{ \AA}^3$.

De literatuurgegevens van een aantal nitrobenzeenoplossingen zijn in tabel XXXII vermeld. Tevens bevat deze tabel de hieruit berekende p -waarden en dipoolmomenten.

Ook hier zijn de berekende waarden van het dipoolmoment binnen de meetnauwkeurigheid onafhankelijk van het gebruikte oplosmiddel. Zij stemmen goed overeen met de uit de gasoestand bepaalde waarden, $\mu = 4.23 D$ (Groves en Sugden²²⁾, $\mu = 4.19 D$ (McAlpine en Smyth²³⁾ en $\mu = 4.24 D$ (Groves en Sugden⁵³⁾. Interessant is dit in verband met de bepaling van het dipoolmoment uit zuiver nitrobenzeen, waar een te hoge waarde ($\mu = 5.04 D$) gevonden wordt³⁶⁾. Wellicht treedt in de zuivere vloeistof een verzadigingseffect op, dat in verdunde oplossingen verdwijnt.

TABEL XXXII.

Berekening van het dipoolmoment van nitrobenzeen uit verdunde oplossingen.

Oplosmiddel	Auteur	t (°C)	ϵ_0	d_0	$\left(\frac{d\epsilon}{d\gamma}\right)_0$	$\left(\frac{dd}{d\gamma}\right)_0$	p	μ (D)
n. Hexaan	Jenkins 40)	25	1.887	0.6615	13.7	0.45	189.5	4.26
Hexaan	Müller 31)	20	1.912	0.6862	14.3	0.43	190.0	4.23
Cyclohexaan	Jenkins 40)	25	2.016	0.7739	16.8	0.38	192.7	4.27
Dekaline	Jenkins 40)	25	2.1624	0.8809	12.0	0.20	197.4	4.29
Dekaline	Müller 32)	20	2.157	0.8823	12.4	0.17	203.5	4.33
Tetrachloorkoolstof	Jenkins 40)	25	2.2277	1.5848	20.0	-0.39	202.1	4.32
Tetrachloorkoolstof	Müller 31)	20	2.236	1.5939	20.5	-0.40	205.5	4.33
Benzeen	Jenkins 40)	25	2.2727	0.8736	22.7	0.42	209.3	4.40
Benzeen	Müller 32)	20	2.284	0.8788	22.8	0.33	210.4	4.38
Zwavelkoolstof	Jenkins 40)	25	2.6328	1.2558	32.8	-0.16	204.8	4.26
Zwavelkoolstof	Müller 31)	20	2.640	1.2632	34.5	-0.14	214.1	4.33
Zwavelkoolstof	Thomson 35)	25	2.633	1.2566	34.1	-0.17	213.2	4.34

Bij chloroformoplossingen zijn de berekeningen uitgevoerd, gebruik makende van de reeds vroeger bepaalde waarden³⁶⁾:

$$r = 2.62 \text{ \AA}, \quad A_\mu = 0.41, \quad \alpha_1 = 8.3 \text{ \AA}^3 \quad \text{en} \quad \alpha_\mu = 7.63 \text{ \AA}^3.$$

Tabel XXXIII geeft de gebruikte literatuurgegevens, alsmede de berekende waarden van p en μ . Slechts de oplossing in zwavelkoolstof geeft een afwijkend resultaat. De uit de gastoestand bepaalde waarden van het dipoolmoment zijn hier $\mu = 0.95 D$ (Sänger⁴²⁾, $\mu = 1.05 D$ (Sircar⁴³⁾ en $\mu = 1.02 D$ (Maryott, Hobbs en Gross⁴⁴⁾.

TABEL XXXIII.

Berekening van het dipoolmoment van chloroform uit verdunde oplossingen.

Oplosmiddel	Auteur	t (°C)	ϵ_0	d_0	$\left(\frac{d\epsilon}{d\gamma}\right)_0$	$\left(\frac{dd}{d\gamma}\right)_0$	p	μ (D)
Hexaan	Müller 32)	20	1.912	0.6862	1.31	0.507	24.7	1.07
Hexaan	Smyth 15)	20	1.912	0.6854	1.30	0.515	24.5	1.06
Dekaline	Müller 32)	20	2.157	0.8823	1.05	0.307	26.3	1.06
Tetrachloorkoolstof	Müller 32)	20	2.236	1.5939	1.64	-0.101	26.1	1.04
Tetrachloorkoolstof	Goss 41)	20	2.2398	1.5942	1.65	-0.099	26.2	1.04
Benzeen	Müller 32)	20	2.284	0.8788	1.90	0.549	27.4	1.07
Zwavelkoolstof	Müller 32)	20	2.640	1.2632	2.18	0.236	26.7	0.96

SLOTBESCHOUWING.

In hoofdstuk I is getracht een verbetering te geven van het door Bell ingevoerde model van een puntvormige dipool in het centrum van een bolvormige holte in een homogeen diëlectricum. Men zou zich kunnen afvragen of het wel zin heeft om dit model, dat ook het uitgangspunt is van de theorie van Onsager, te verbeteren, daar immers principiële bezwaren tegen een model van dit type zijn aan te voeren. Toch heeft de praktijk geleerd, dat er zeer wel met deze methode te rekenen is en dat de experimenten, zo al niet volledig, dan toch wel in een veel sterkere mate dan met de oude theorie het geval is, verklaard kunnen worden. Onsager heeft in zijn publicatie in 1936 er al op gewezen, dat het bezwaar van een zogenaamd electrisch Curie-punt, het uit de formule te verwachten oneindig groot worden van de diëlectrische constante bij een bepaalde lage temperatuur, kan worden ondervangen door het reactieveld in te voeren. Tevens blijkt de aansluiting met het experiment uit het feit, dat Böttcher in 1938 uit het optreden van een reactieveld de empirische formule van Van Arkel en Snoek heeft kunnen afleiden, terwijl hij later ook andere empirische formules, zoals die van Müller, heeft kunnen verklaren.

Ook de door Böttcher gegeven uitbreiding van de theorie van Onsager heeft experimenteel belangrijke resultaten opgeleverd. De afwijkingen van de formule van Lorenz-Lorentz bij electrolytoplossingen konden kwalitatief goed worden verklaard. Het gebruik van een constante holte-straal bleek door de berekeningen gerechtvaardigd, terwijl voor deze straal waarden berekend werden, die ongeveer met de stralen van de deeltjes overeenkwamen.

Ook uit onze metingen volgt dat bovengenoemd model behoorlijke resultaten geeft, doch tevens dat de toepassing ervan zijn grenzen heeft. Uit de in hoofdstuk III en IV beschreven metingen blijkt, dat zowel bij meer samengestelde waterige oplossingen als bij zuivere organische vloeistoffen met een constante holtestraal gerekend kan worden en dat de zo gevonden waarde van de holtestraal niet veel van de straal van het deeltje verschilt. Bij oplossingen van electrolyten in water en in glycerol-watremengsels blijkt de theorie zeer goed op te gaan. Wij berekenden hier waarden voor de schijnbare polariseerbaarheid van de ionen (de polariseerbaarheid vermenigvuldigd met dezelfde factor als waarmee het geïnduceerde dipoolmoment door zijn reactieveld vergroot is), welke op de theoretisch te ver-

wachten wijze (met een constante holtestraal) van de brekings-index van de omgeving afhangen, onverschillig of de brekings-index bijvoorbeeld door veel glycerol of door veel electrolyt verhoogd was. Bij mengsels van vloeistoffen vonden wij minder overeenstemming tussen theorie en praktijk. Daar bleek het niet mogelijk om alle experimenten met dezelfde constante holtestraal voor iedere soort van deeltjes te beschrijven.

Voor het bepalen van dipoolmomenten uit gegevens van de zuivere vloeistof is, zoals o.a. uit onderzoekingen van Böttcher blijkt, de oorspronkelijke formule van Onsager een geschikt hulpmiddel. In verband met de onnauwkeurigheden van het model moet dit als een gedeeltelijke compensatie van fouten gezien worden. Wij hebben getracht enige hiervan te elimineren om te zien hoe dan de resultaten worden. Een van de belangrijkste vereenvoudigingen echter, het als continu beschouwen van de omgeving, is inhaerent aan het gebruikte model en in principe niet te verbeteren. Door echter de uit experimentele gegevens bepaalde waarden voor de holtestraal te gebruiken bij de berekening van het reactieveld, wordt de onnauwkeurigheid die met deze vereenvoudiging verband houdt sterk verminderd. Zo is uit refractiewaarden de holtestraal vrij nauwkeurig te bepalen, terwijl een afwijking van bijvoorbeeld 3% in de gebruikte waarde van de straal het berekende dipoolmoment met hoogstens 2% verandert. Tevens blijkt het zin te hebben bij de bepaling van het dipoolmoment rekening te houden met de invloed die de vorm van de aangenomen holte op het berekende holteveld en reactieveld heeft. Samenvallend kan gezegd worden dat de in ons onderzoek betrokken theorie zonder een volledig beeld te kunnen geven, toch in de praktijk goed bruikbaar blijkt te zijn.

THE ELECTRIC POLARISATION OF LIQUIDS.

SUMMARY.

In the theory of the dielectric polarisation of liquids, one of the most important problems is to calculate the correct value of the internal field strength at the positions of the different particles. A method of calculating the internal field was indicated by Onsager, who started from Bell's model of a dipole in a spherical cavity, surrounded by a continuous dielectric. In accordance with Onsager's theory we can consider this field to be the sum of the cavity field and the reaction field. The cavity field is the field that would be found at the position of the particle when the cavity contained only a vacuum. The reaction field is the field at the position of a particle which is a direct consequence of the polarisation of the environment by the dipole of the particle itself. In his extension of Onsager's theory, Böttcher used a radius for the cavity, about equal to the radius of the particle; this radius had to be computed from the experiments.

In chapter I of this thesis the theory mentioned above is extended with some of the simplifications of the model omitted. At first, instead of a sphere, an ellipsoidal shape of the cavity is attempted, and the reaction field of a dipole is computed in this case. It appears that the reaction field of a dipole in an ellipsoidal cavity is smaller than the reaction field in a spherical cavity of the same volume if the longest axis is in the direction of the dipole. When the shortest axis is in the direction of the dipole, the reaction field is greater than in a spherical cavity. Also the increase of a dipole in its reaction field, when the dipole is in the direction of the longest axis, is smaller than if the particle was taken to be spherical. This correction is only important when a molecule has a permanent dipole moment, for with induced moments all directions are equally probable, and the average value of the increase of the moment, due to the reaction field, is as great as with a spherical molecule.

For molecules with an arbitrary charge distribution, the average value of the reaction field is as great as if only the dipole part of the charge was present as a point dipole in the centre of the molecule.

The energy of a particle is computed for these cases, in order to determine the degree of orientation of dipole molecules in an electric field. The energy of a particle with an arbitrary charge

distribution in its environment can be expressed as the sum of the energies of the dipole part, the quadrupole part etc. of the charge. When the polarisability is evenly distributed over the entire spherical particle, only the dipole part gives an energy change in a homogeneous field.

In chapter II we describe the experimental methods we used to determine density, refractive index and dielectric constant of the liquids at various temperatures.

In chapter III we examine the question whether the reaction field and the increase of the dipole moment caused by this field, depend only on the refractive index of the environment and not on its composition. The refractive index and density of solutions of sodium chloride and sodium iodide in water and in glycerol-water mixtures have been measured. From this data, the apparent polarisability of the chlorine and iodine ions are computed. (The apparent polarisability of the ion is the polarisability of the particle, multiplied by the same factor as that by which the induced dipole moment is increased by its reaction field). In accordance with the theory this value turns out to be dependent only on the refractive index of the mixture and not on its composition.

In chapter IV the results of the measurements on some pure organic liquids are communicated and the cavity radius and molecular polarisability are computed. The temperature dependence of the refractive index, and with dipole free substances that of the dielectric constant, can be described, using a constant cavity radius for each kind of particle. With mixtures, however, use of the same radii as those determined from the temperature dependence of the pure compounds leads to deviations between theory and experiments and slightly higher or lower values of the radii are necessary to describe the experimental facts.

Finally in chapter V the measured dielectric constants and densities of some pure liquids and of mixtures with one dipole component are given. The dipole moments are computed from these data, taking into consideration the molecular shape. For dilute solutions of dipole substances in dipole free solvents a formula is derived to compute the dipole moment. Using experimental data from the literature, the dipole moment of several substances are calculated in this manner. In all these cases, the computed dipole moments agree with the moments determined from measurements in the gaseous state.

LITERATUUR.

- 1) J. G. Kirkwood, *J. chem. Phys.* **4**, 592, 1936.
- 2) L. Onsager, *J. Am. chem. Soc.* **58**, 1486, 1936.
- 3) R. P. Bell, *Trans. Farad. Soc.* **27**, 797, 1931.
- 4) C. J. F. Böttcher, *Physica* **9**, 937, 1942.
- 5) C. J. F. Böttcher, *Physica* **9**, 945, 1942.
- 6) C. J. F. Böttcher, *Rec. Trav. chim.* **62**, 325, 503, 1943.
- 7) C. J. F. Böttcher, *Rec. Trav. chim.* **65**, 14, 19, 39, 50, 1946.
- 8) P. Debye, *Physik. Z.* **13**, 97, 1912; *Polare Molekeln*, Leipzig, 1929.
- 9) Th. G. Scholte, *Physica* **15**, 437, 1949.
- 10) J. A. Stratton, *Electromagnetic theory*, New York, London, 1941.
- 11) C. J. F. Böttcher, *Theory of dielectric polarisation (verschijnt binnenkort)*.
- 12) P. Cohen Henriquez, *Physica* **1**, 41, 1934.
- 13) J. Clay, A. J. Dekker en J. Hemelrijk, *Physica* **10**, 768, 1943.
- 14) A. J. Dekker, *Dissertatie Amsterdam* 1945.
- 15) C. P. Smyth en S. O. Morgan, *J. Am. chem. Soc.* **50**, 1547, 1928.
- 16) F. C. de Vos, *Rec. Trav. chim.* **69**, 1950.
- 17) J. C. van Vessem, *Dissertatie Utrecht* 1947.
- 18) K. Higasi, *Scientific papers Inst. phys. chem. Research (Tokyo)*, **28**, 284, 1936.
- 19) C. J. F. Böttcher en Th. G. Scholte, *Rec. Trav. chim.* **69**, 1950.
- 20) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, New York, 1945.
- 21) H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, Berlin, 1934.
- 22) L. G. Groves en S. Sugden, *J. chem. Soc.* **1934**, 1094.
- 23) K. B. McAlpine en C. P. Smyth, *J. chem. Phys.* **3**, 55, 1935.
- 24) E. M. Moore en M. E. Hobbs, *J. Am. chem. Soc.* **71**, 411, 1949.
- 25) E. C. Hurdis en C. P. Smyth, *J. Am. chem. Soc.* **64**, 2212, 1942.
- 26) H. A. Lévy en L. O. Brockway, *J. Am. chem. Soc.* **59**, 1662, 1937.
- 27) O. Fuchs en K. L. Wolf, *Dielektrische Polarisation*, Leipzig, 1935.
- 28) A. J. Dekker, *Physica* **12**, 209, 1946.
- 29) C. P. Smyth en H. E. Rogers, *J. Am. chem. Soc.* **52**, 2227, 1930.
- 30) H. Müller en H. Sack, *Physik. Z.* **31**, 815, 1930.
- 31) H. Müller, *Physik. Z.* **34**, 689, 1933.
- 32) H. Müller, *Dissertatie Leipzig* 1933.
- 33) F. R. Goss, *J. chem. Soc.* **1937**, 1915.

- 34) E. Bergmann, L. Engel en S. Sándor, Z. phys. Chem. B 10, 106, 1930.
- 35) G. Thomson, J. chem. Soc. 1937, 1051.
- 36) Th. G. Scholte, Physica 15, 450, 1949.
- 37) K. Falk, J. Am. chem. Soc. 31, 806, 1909.
- 38) C. P. Smyth, J. Am. chem. Soc. 51, 2051, 1929.
- 39) C. H. Cartwright en J. Errera, Proc. Roy. Soc. (London), A 154, 138, 1936.
- 40) H. O. Jenkins, J. chem. Soc. 1934, 480.
- 41) F. R. Goss, J. chem. Soc. 1940, 752.
- 42) R. Sängner, Physik. Z. 27, 556, 1926.
- 43) S. C. Sircar, Ind. J. Phys. 3, 197, 1928.
- 44) A. A. Maryott, M. E. Hobbs en P. M. Gross, J. Am. chem. Soc. 63, 659, 1941.
- 45) C. J. F. Böttcher, Rec. Trav. chim. 65, 91, 1946.
- 46) W. Geffcken, Z. phys. Chem. B 5, 81, 1929.
- 47) P. Hölemann en H. Kohner, Z. phys. Chem. B 13, 338, 1931.
- 48) G. F. Hütig en M. Keller, Z. Electrochem. 31, 390, 1925.
- 49) H. A. Stuart en H. Volkmann, Ann. Physik 18, 121, 1933.
- 50) J. G. Kirkwood, J. chem. Phys. 2, 351, 1934.
- 51) C. P. Smyth, R. W. Dornte en E. B. Wilson, J. Am. chem. Soc. 53, 4242, 1931.
- 52) A. H. White en S. O. Morgan, J. chem. Phys. 5, 655, 1937.
- 53) L. G. Groves en S. Sugden, J. chem. Soc. 1935, 971.



STELLINGEN.

I

Een puntvormige elektrische multipool van de l -de orde, in het middelpunt van een bolvormige holte in een homogeen isotroop diëlectricum, verwekt een reactieveld, gegeven door een potentiaal waarvan de l -de afgeleide in de richtingen van de multipool constant is en evenredig aan de grootte van het quadrupoolmoment.

Dit proefschrift, hoofdstuk V.

II

Het heeft zin om bij het bepalen van dipoolmomenten uit de zuivere vloeistof of de oplossing met de vorm van de dipoolmoleculen rekening te houden.

Dit proefschrift, hoofdstuk I en V.

III

Het bewijs dat Jeans van het theorema van Earnshaw geeft, is onvolledig.

J. H. Jeans, *The mathematical theory of electricity and magnetism*, Cambridge, 1925.

IV

De assymetrie, veroorzaakt door de atoomtrillingen, zal zelfs bij uitsluitend optreden van centrale krachten de Cauchy-relaties tussen de elasticiteitsconstanten van kristallen ongeldig maken.

W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig-Berlin, 1910.
P. Epstein, *Phys. Rev.* **70**, 915, 1946.

V

Het is waarschijnlijk dat vitamine B 12 een van de voornaamste bestanddelen is van de z.g. animal protein factor.

W. H. Ott, E. L. Rickes en T. R. Wood, *J. biol. Chem.* **174**, 1047, 1948.

E. L. R. Stokstad, T. H. Jukes, J. Pierce, A. C. Page en A. L. Franklin, *J. biol. Chem.* **180**, 647, 1949.

VI

De reactie van ozon met waterstofperoxyde is een kettingreactie waarin de radicalen HO en HO₂ een belangrijke rol spelen. De door Weiss aangenomen reactie $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}$ is hierbij te verwaarlozen.

J. Weiss, *Trans. Farad. Soc.* **31**, 668, 1935.

W. C. Bray, *J. Am. chem. Soc.* **60**, 82, 1938.

H. Taube en W. C. Bray, *J. Am. chem. Soc.* **62**, 3357, 1940.

VII

Het onderzoek van I. Delgery betreffende het geleidingsvermogen van waterige oplossingen van mengsels van loodhalogeniden is aan bedenkingen onderhevig.

I. Delgery, *Comptes rendus* **224**, 274, 1947.

VIII

De door Ferrari, Baroni en Colla gevonden Röntgen-diagrammen van $\text{M}^I\text{M}^{II}(\text{NO}_2)_3$ (M^I is een eenwaardig metaal, M^{II} is Hg of Cd) noodzaken niet een van de door hen opgegeven structuren aan te nemen. Hoewel over de plaatsen van de M^I en M^{II} atomen weinig twijfel behoeft te bestaan, zijn de plaatsen en de oriëntering van de NO_2 -groepen niet met zekerheid uit hun gegevens af te leiden.

A. Ferrari en C. Colla, *Gazz. chim. It.* **65**, 789, 1935.

A. Ferrari, A. Baroni en C. Colla, *Gazz. chim. It.* **65**, 797, 1935.

IX

De wijziging die De Malleman meent te moeten aanbrengen in de uitdrukking voor een additieve magneto-optische rotatieconstante is niet juist.

R. de Malleman, *J. Phys. et le Radium* (6) **7**, 295, 1926.

X

Hoewel de structuurformule, welke Walsh voor cyclopropaan voorstelt, geschikt is om meerdere eigenschappen hiervan te verklaren, verdient algemeen gebruik van deze formule geen aanbeveling.

A. D. Walsh, *Nature* **159**, 165, 712, 1947.
160, 903, 1947.

R. Robinson, *Nature* **159**, 400, 1947.
160, 162, 1947.

XI

De voedingswaarde van een eiwit wordt niet slechts bepaald door de samenstellende aminozuren, doch tevens door de wijze waarop deze gekoppeld zijn.

H. Sprince en D. W. Woolley, *J. Am. chem. Soc.* **67**, 1734, 1945.

D. W. Woolley, *J. biol. Chem.* **159**, 753, 1945.

D. W. Woolley, *J. biol. Chem.* **171**, 443, 1947.

XII

Het is alleen dan geoorloofd de benaderingsmethode van de kleinste quadraten toe te passen, als de getallen waarop deze methode wordt toegepast alle dezelfde nauwkeurigheid hebben. Is dit niet zo, dan dient men met de statistische gewichten hiervan rekening te houden.

XIII

Het is gewenst bij de wetenschappelijke opleiding in de physica en de chemie meer aandacht te besteden aan de toegepaste wiskunde. Deze aanvulling kan in het algemeen beter door physici en chemici dan door wiskundigen worden gegeven.

The Government of the State of New York
Department of Education
Office of the State Superintendent of Education
Albany, New York

XII

This is to certify that the following
has been examined and found to be
correctly printed and bound
in accordance with the provisions
of the laws of this State.

XIII

That a printed book of exercises
has been examined and found to be
correctly printed and bound
in accordance with the provisions
of the laws of this State.

Witness my hand and the seal of the
Department of Education at Albany
this 1st day of January 1900.

State Superintendent of Education
Albany, New York

