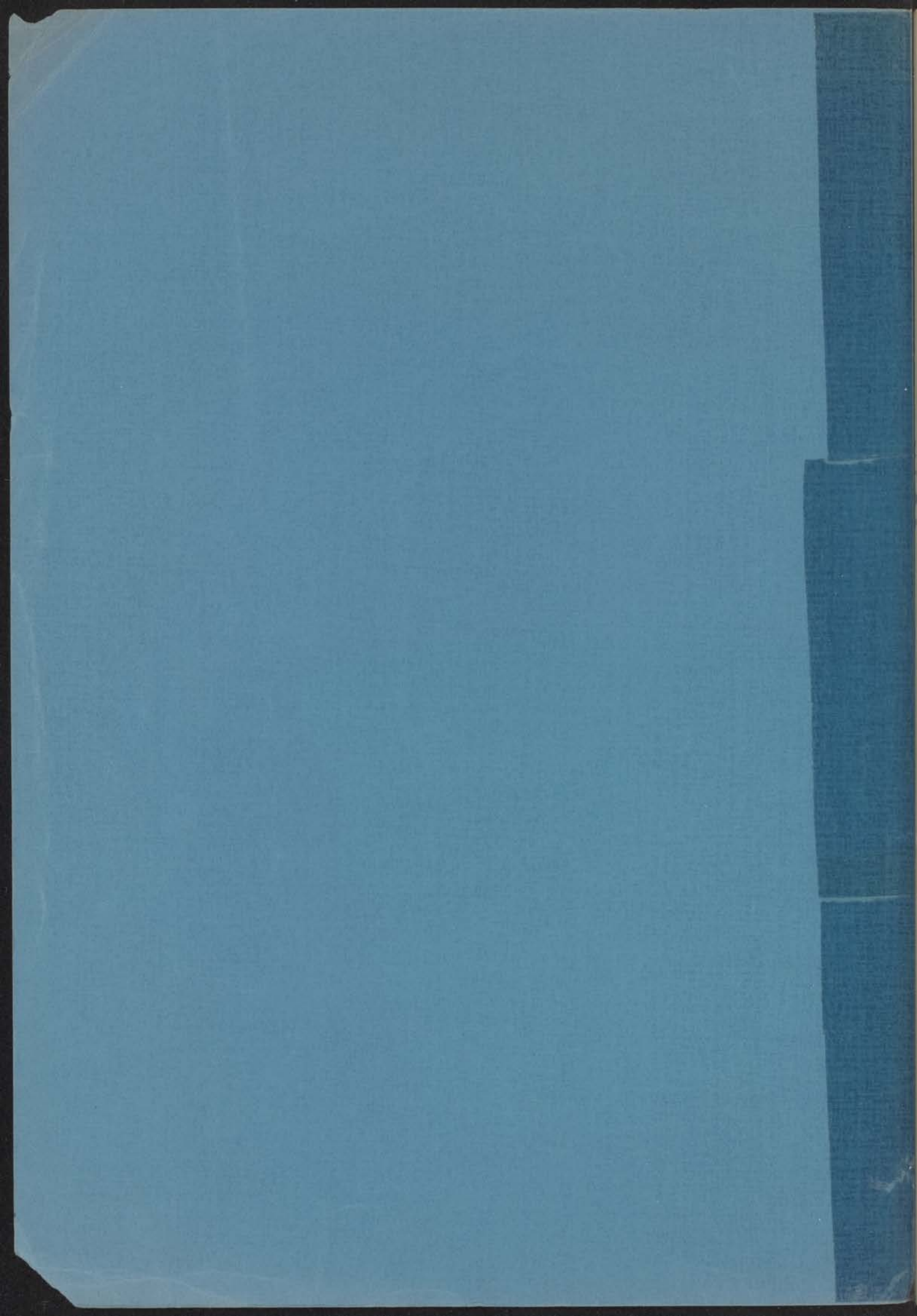


DE BEPALING VAN DIPOOLMOMENTEN

UIT METINGEN AAN VERDUNDE OPLOSSINGEN

O. C. VAN BELLE



# DE BEPALING VAN DIPOOLMOMENTEN

## UIT METINGEN AAN VERDUNDE OPLOSSINGEN

### PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRADE VAN DACTOR IN DE WETENSCHAP VAN  
NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE RIJSCHE UNIVERSITEIT TE ROTTERDAM  
VAN DE RACHTER MAARJHEIN DE. K. A. M. HEDENST, HOOGLERaar IN DE  
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, TEN OVERBLAAN VAN HEN JONKHEER  
LUT DE BISAAT TE VERDUNDE OPLOSSINGEN EN MET DE WETENSCAPEN

1906

GENES CHRISTOFFEL VAN BELLE

GEBOREN TE ROTTERDAM 1874

1 JANUARI 1906

REKERSMAAT - SCHOUWERINGEN

THE BEATING MAN DIRECTOR

THE BEATING MAN DIRECTOR

DE BEPALING VAN DIPOOLMOMENTEN

UIT METINGEN AAN VERDUNDE OPLOSSINGEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WISKUNDE EN  
NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG  
VAN DE RECTOR MAGNIFICUS DR. K. A. H. HIDDING, HOOGLERAAR IN DE  
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE  
UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 17 MEI 1967 TE 15 UUR

DOOR

OENES CHRISTOFFEL VAN BELLE

GEBOREN TE NIEUW-BEIJERLAND

3 JANUARI 1932

ELKERBOUT - SCHEVENINGEN

DE BEPALING VAN DIPOOLMOMENTEN  
UIT METINGEN AAN VERDUNDE OPLOSINGEN

PROEFSCHRIFT

Promotor: Prof. Dr. C. J. F. BÖTTCHER

OMENS CHRISTOPHEL VAN BELL

GEBOREN TE NIJMEGEN

1 JANUARI 1912

BRUNNEN

.....Die dir zugemessene Zeit ist so kurz, dass du, wenn du eine Sekunde verlierst, schon dein ganzes Leben verloren hast, denn es ist nicht länger, es ist immer nur so lang, wie die Zeit, die du verlierst. Hast du also einen Weg begonnen, setze ihn fort, unter allen Umständen, du kannst nur gewinnen, du läufst keine Gefahr, vielleicht wirst du am Ende abstürzen, hättest du aber schon nach den ersten Schritten dich zurückgewendet und wärest die Treppe hinuntergelaufen, wärest du gleich am Anfang abgestürzt und nicht vielleicht, sondern ganz gewiss. Findest du also nichts hier auf den Gängen, öffne die Türen, findest du nichts hinter diesen Türen, gibt es neue Stockwerke, findest du oben nichts, es ist keine Not, schwinge dich neue Treppen hinauf. Solange du nicht zu steigen aufhörst, hören die Stufen nicht auf, unter deinen steigenden Füßen wachsen sie aufwärts.

F. Kafka

*Aan mijn ouders*

*Aan Andrea*

1881  
The following is a list of the names of the persons who have been admitted to the office of Notary Public for the County of ... in the State of ...

BEHINGTON & J. D. ...

...

...



## I N H O U D

	Pag.
INLEIDING.	9
HOOFDSTUK I : BEPALINGSMETHODEN, GEBASEERD OP DE THEORIE VAN DEBIJE	11
1. Inductie- en oriëntatiepolarisatie.	13
2. Molaire refractie.	17
3. Atoompolarisatie.	18
4. Additiviteit van de molaire volumina.	19
HOOFDSTUK II : BEPALINGSMETHODEN, GEBASEERD OP DE THEORIE VAN ONSAGER.	21
1. De Onsager-modificatie.	23
2. De Böttcher-modificatie.	24
3. Electronenpolarisatie in de Böttcher- modificatie.	30
4. Verdunde oplossingen.	33
5. Anisotropie en afwijkingen van de bolvorm.	37
HOOFDSTUK III : APPARATUUR EN MEETMETHODEN.	43
1. Diëlectrische constante.	45
2. Brekingsindex.	45
3. Dichtheid.	45
HOOFDSTUK IV : EXPERIMENTELE RESULTATEN I.	46
(Oplossingen van chloroform, nitrobenzeen en chloorcyclohexaan in cyclohexaan, tetrachloorkoolstof, benzeen en 1,4-dioxaan.)	
1. Meetresultaten.	46
2. Toepassing van de berekeningsmethoden.	59
3. Correcties voor de atoompolarisatie.	67
4. Discussie van de resultaten.	69
a) Afhankelijkheid van de temperatuur.	69
b) De oplosmiddelen cyclohexaan, tetrachloorkoolstof en benzeen.	73
c) Het oplosmiddel 1,4-dioxaan.	75
d) Vergelijking met literatuurgegevens.	78
e) Conclusies.	79
HOOFDSTUK V : EXPERIMENTELE RESULTATEN II.	83
(metingen aan enige esters en aan een aantal paren van cis/trans- isomeren).	
1. Inleiding.	85
2. Esters van meerwaardige alcoholen.	85
a) Meetresultaten.	85
b) Discussie van de resultaten.	87

3. Cis/trans-isomeren.	90
a) Meetresultaten.	90
b) Discussie van de berekende momenten.	90
c) Structuur-analyse.	93

SUMMARY. 99

LITERATUURLIJST. 101

HOOFDSTUK I

HOOFDSTUK II

HOOFDSTUK III

HOOFDSTUK IV

HOOFDSTUK V

HOOFDSTUK VI

HOOFDSTUK VII

HOOFDSTUK VIII

HOOFDSTUK IX

HOOFDSTUK X

HOOFDSTUK XI

HOOFDSTUK XII

HOOFDSTUK XIII

HOOFDSTUK XIV

HOOFDSTUK XV

HOOFDSTUK XVI

HOOFDSTUK XVII

HOOFDSTUK XVIII

HOOFDSTUK XIX

HOOFDSTUK XX

HOOFDSTUK XXI

HOOFDSTUK XXII

HOOFDSTUK XXIII

HOOFDSTUK XXIV

HOOFDSTUK XXV

HOOFDSTUK XXVI

HOOFDSTUK XXVII

HOOFDSTUK XXVIII

HOOFDSTUK XXIX

HOOFDSTUK XXX

HOOFDSTUK XXXI

HOOFDSTUK XXXII

HOOFDSTUK XXXIII

HOOFDSTUK XXXIV

HOOFDSTUK XXXV

HOOFDSTUK XXXVI

HOOFDSTUK XXXVII

HOOFDSTUK XXXVIII

HOOFDSTUK XXXIX

HOOFDSTUK XL

HOOFDSTUK XLI

HOOFDSTUK XLII

HOOFDSTUK XLIII

HOOFDSTUK XLIV

HOOFDSTUK XLV

HOOFDSTUK XLVI

HOOFDSTUK XLVII

HOOFDSTUK XLVIII

HOOFDSTUK XLIX

HOOFDSTUK L

HOOFDSTUK LI

HOOFDSTUK LII

HOOFDSTUK LIII

HOOFDSTUK LIV

HOOFDSTUK LV

HOOFDSTUK LVI

HOOFDSTUK LVII

HOOFDSTUK LVIII

HOOFDSTUK LIX

HOOFDSTUK LX

HOOFDSTUK LXI

HOOFDSTUK LXII

HOOFDSTUK LXIII

HOOFDSTUK LXIV

HOOFDSTUK LXV

HOOFDSTUK LXVI

HOOFDSTUK LXVII

HOOFDSTUK LXVIII

HOOFDSTUK LXIX

HOOFDSTUK LXX

HOOFDSTUK LXXI

HOOFDSTUK LXXII

HOOFDSTUK LXXIII

HOOFDSTUK LXXIV

HOOFDSTUK LXXV

HOOFDSTUK LXXVI

HOOFDSTUK LXXVII

HOOFDSTUK LXXVIII

HOOFDSTUK LXXIX

HOOFDSTUK LXXX

HOOFDSTUK LXXXI

HOOFDSTUK LXXXII

HOOFDSTUK LXXXIII

HOOFDSTUK LXXXIV

HOOFDSTUK LXXXV

HOOFDSTUK LXXXVI

HOOFDSTUK LXXXVII

HOOFDSTUK LXXXVIII

HOOFDSTUK LXXXIX

HOOFDSTUK LXXXX

HOOFDSTUK LXXXXI

HOOFDSTUK LXXXXII

HOOFDSTUK LXXXXIII

HOOFDSTUK LXXXXIV

HOOFDSTUK LXXXXV

HOOFDSTUK LXXXXVI

HOOFDSTUK LXXXXVII

HOOFDSTUK LXXXXVIII

HOOFDSTUK LXXXXIX

HOOFDSTUK LXXXXX

HOOFDSTUK LXXXXXI

HOOFDSTUK LXXXXXII

HOOFDSTUK LXXXXXIII

HOOFDSTUK LXXXXXIV

HOOFDSTUK LXXXXXV

HOOFDSTUK LXXXXXVI

HOOFDSTUK LXXXXXVII

HOOFDSTUK LXXXXXVIII

HOOFDSTUK LXXXXXIX

HOOFDSTUK LXXXXXX

HOOFDSTUK LXXXXXXI

HOOFDSTUK LXXXXXXII

HOOFDSTUK LXXXXXXIII

HOOFDSTUK LXXXXXXIV

HOOFDSTUK LXXXXXXV

HOOFDSTUK LXXXXXXVI

HOOFDSTUK LXXXXXXVII

HOOFDSTUK LXXXXXXVIII

HOOFDSTUK LXXXXXXIX

HOOFDSTUK LXXXXXXX

HOOFDSTUK LXXXXXXXI

HOOFDSTUK LXXXXXXXII

HOOFDSTUK LXXXXXXXIII

HOOFDSTUK LXXXXXXXIV

HOOFDSTUK LXXXXXXXV

HOOFDSTUK LXXXXXXXVI

HOOFDSTUK LXXXXXXXVII

HOOFDSTUK LXXXXXXXVIII

HOOFDSTUK LXXXXXXXIX

HOOFDSTUK LXXXXXXX

## INLEIDING

In vele chemische en fysische beschouwingen spelen de elektrische dipoolmomenten van de moleculen een belangrijke rol. In verband hiermede is dit moment bij een groot aantal chemische verbindingen door uitgebreide experimentele onderzoeken bepaald. Dit blijkt uit de meer dan 2500 publicaties waarin de resultaten van deze experimenten zijn weergegeven.

Voor een nauwkeurige bepaling van een dipoolmoment is eigenlijk vereist dat de betreffende chemische verbinding in de gasfase wordt onderzocht. Het is dan mogelijk de meest nauwkeurige bepalingsmethode toe te passen: meting van het Stark-effect (microgolfspectroscopie). Tevens leveren dan de eenvoudiger bepalingsmethoden gebaseerd op metingen van de statische diëlectrische constante één-duidig gedefinieerde resultaten. Daar echter vele verbindingen niet met een zodanige dampdruk in de gasfase zijn te brengen als vereist wordt voor de genoemde metingen, zijn in verreweg de meeste gevallen (meer dan 90%) de bepalingen uitgevoerd met behulp van diëlectrische metingen aan verdunde oplossingen van polaire stoffen in niet-polaire oplosmiddelen. De op deze wijze verkregen dipoolmomenten zijn echter afhankelijk van de aard van het gebruikte oplosmiddel. De gevonden waarden kunnen aanzienlijk verschillen (zelfs tot 10%) van de waarden, die zijn te verkrijgen uit metingen in de gasfase. Dit "oplosmiddeleffect" kan zowel positief ( $\mu_{op1} > \mu_{gas}$ ) als negatief ( $\mu_{op1} < \mu_{gas}$ ) zijn, waarbij het laatste veel vaker voorkomt dan het eerste.

Deze complicerende omstandigheid geeft een zekere beperking in de bruikbaarheid voor verdere berekeningen van de uit metingen aan verdunde oplossingen verkregen momenten. Vele pogingen zijn dan ook ondernomen om de verwerking van de experimentele gegevens dusdanig te modificeren, dat uit de metingen aan oplossingen betere resultaten (meer in overeenstemming met de momenten in de gasfase) zouden kunnen worden verkregen. In het algemeen kan worden gesteld, dat deze pogingen slechts matige resultaten hebben opgeleverd. Zonder de introductie van nieuwe moleculaire parameters, die meestal moeilijk kwantitatief zijn te bepalen, is geen bevredigende verklaring te geven voor het verschijnsel, dat het oplosmiddeleffect soms positief en soms negatief is. Indien het moment in de gasfase bekend is, kunnen dergelijke parameters uit de experimentele resultaten worden berekend. Voor die gevallen echter waarin de waarde van dit moment niet bekend is hangen met deze parameters zoveel onzekerheden samen, dat deze niet geschikt zijn voor toepassing bij de berekening van het moment uit de metingen aan oplossingen.

Hoewel het een onbevredigende situatie is, dat met behulp van de metingen aan oplossingen een uitkomst voor het dipoolmoment wordt verkregen, die afwijkt van de waarde voor het moment bepaald in de gasfase, weerhoudt dit de onderzoekers er niet van veelvuldig op deze wijze dipoolmomenten te bepalen. Immers, met behulp van deze momenten kunnen toch vaak de problemen worden opgelost, die bijvoorbeeld rijzen bij de structuur- en conformatieanalyse van moleculen, bij het onderzoek naar resonantieverschijnselen in de moleculen en bij beschouwingen over moleculaire interacties, aangezien de kennis van de onderlinge verhouding in de grootte van de betrokken momenten daarvoor veelal voldoende is.

Daar de uit metingen aan oplossingen verkregen dipoolmomenten afhankelijk zijn van de berekeningsmethode die op de experimentele gegevens wordt toegepast kwam het ons gewenst voor een nader onderzoek in te stellen naar de betrouwbaarheid van de resultaten, die worden verkregen met de verschillende in gebruik zijnde berekeningsmethoden. Een criterium voor de kwaliteit van de methode zou kunnen worden gevonden in de mate waarin de verkregen resultaten onafhankelijk zijn van de temperatuur waarbij de experimenten zijn uitgevoerd en eventueel ook in de mate waarin dit verschijnsel onafhankelijk is van de aard van het oplosmiddel.

De meest gebruikte berekeningsmethoden zijn in principe gebaseerd op de theorie van Debye (1912) voor diëlectrica. In deze theorie wordt aangenomen dat het zogenaamde inwendige veld op de plaats van alle deeltjes gelijk is aan de waarde die dit veld gemiddeld in de stof heeft. In de theorie van Onsager (1936), die een aanzienlijke verbetering bracht ten opzichte van de theorie van Debye wordt deze simplificatie vermeden. Ook op deze theorie - zowel in de oorspronkelijke vorm waarin Onsager deze heeft gegeven, als in de vorm waarin deze is gebracht door de uitbreidingen van Böttcher (1942) en Scholte

(1949) - zijn een aantal berekeningsmethoden gebaseerd, waarmee uit metingen aan verdunde oplossingen dipoolmomenten kunnen worden berekend.

Toepassing van al deze berekeningsmethoden op de in de literatuur vermelde gegevens is in vele gevallen niet mogelijk. Ofwel zijn niet alle daarvoor benodigde gegevens bepaald, ofwel zijn deze slechts summier opgenomen in de vorm van tussenresultaten. Bovendien kunnen voor een dergelijk vergelijkend onderzoek bezwaarlijk de waarnemingen van verschillende auteurs worden gecombineerd. Immers, de te verwachten verschillen zijn klein en daardoor bijzonder gevoelig voor geringe variaties in de zuiverheid van de gebruikte stoffen. Een zelfde effect is te verwachten van eventuele systematische afwijkingen, van geval tot geval variërend met de gebruikte apparatuur en de overige experimentele omstandigheden.

Teneinde niet door de genoemde complicaties te worden gehinderd leek het ons aantrekkelijk voor enige polaire stoffen in een aantal niet-polaire oplosmiddelen onder zoveel mogelijk identieke omstandigheden alle benodigde meetgegevens te bepalen bij een drietal temperaturen (25, 35 en 45°C). Voor de dipoolmoleculen werden drie stoffen gekozen, respectievelijk met een groot positief oplosmiddeleffect (chloroform), met een groot negatief oplosmiddeleffect (nitrobenzeen) en met een oplosmiddeleffect waarvoor geen zekerheid bestaat omtrent het teken, omdat aan deze stof nog geen metingen in de gasfase zijn verricht (monochloorcyclohexaan). Voor de niet-polaire oplosmiddelen werd de keuze bepaald op cyclohexaan, tetrachloorkoolstof, benzeen en 1,4-dioxaan. De moleculen van deze stoffen zijn star en wijken niet al te zeer van de bolvorm af, waardoor extra complicaties, veroorzaakt door de oplosmiddelmoleculen, tot een minimum beperkt blijven.

Als doel van de metingen werd gesteld het aan de hand van de experimentele gegevens vergelijken van de resultaten, die worden verkregen met de verschillende berekeningsmethoden. Om de uit dit systematisch onderzoek volgende conclusies nader te toetsen leek het gewenst ook nog de dipoolmomenten te bepalen voor twee groepen van stoffen waarvan verwacht kon worden, dat met behulp van de bepaalde momenten enige conclusies zouden kunnen worden getrokken: voor de ene groep met betrekking tot de conformatiemogelijkheden binnen de moleculen (esters van meerwaardige alcoholen) en voor de andere groep met betrekking tot de structuur van de moleculen (paren van cis/trans-isomeren).

In de eerste twee hoofdstukken wordt een overzicht gegeven van die aspecten van de theorie voor de elektrische polarisatie welke relevant zijn voor het in dit proefschrift beschreven onderzoek. In hoofdstuk I worden de op de theorie van Debye gebaseerde berekeningsmethoden in het kort afgeleid. In hoofdstuk II wordt ingegaan op de theorie van Onsager-Böttcher. De uit deze beschouwingswijze voortvloeiende correcties op de resultaten volgens de theorie van Debye worden in een zodanig overzichtelijke vorm gebracht, dat de invloed van elk van de correctiefactoren direct is te zien.

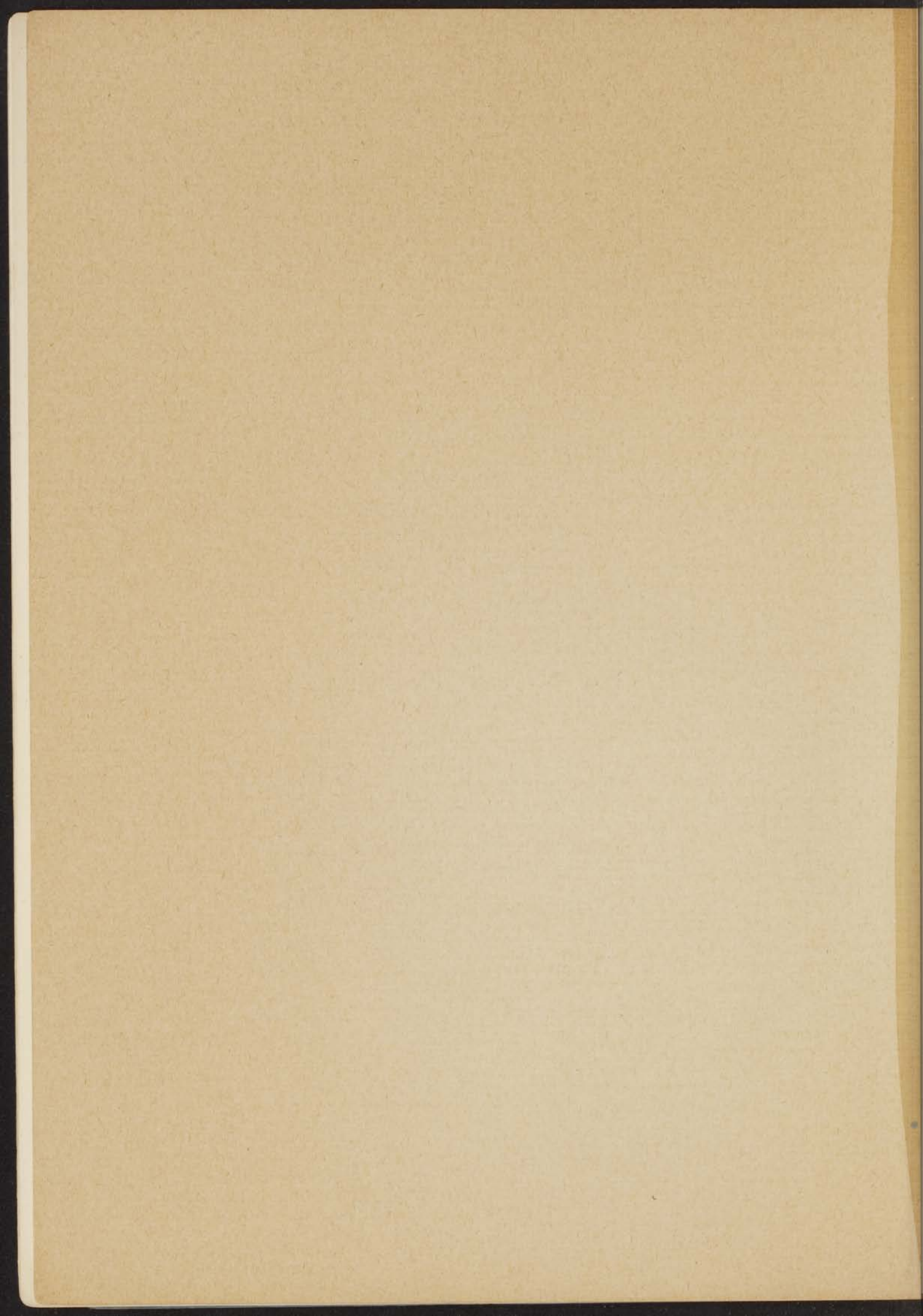
In hoofdstuk III wordt een beschrijving gegeven van de gebruikte apparatuur en de toegepaste meetmethoden.

In de beide laatste hoofdstukken worden de experimentele resultaten weergegeven. In hoofdstuk IV zijn opgenomen de metingen aan verdunde oplossingen van  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  en  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  en  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  bij de drie temperaturen. Aan de hand van deze waarnemingen worden de in de hoofdstukken I en II gegeven berekeningsmethoden voor de momenten op hun gebruikswaarde getoetst. In hoofdstuk V worden de resultaten vermeld van de bepaling van het dipoolmoment voor een aantal, voor het merendeel niet eerder onderzochte stoffen. Met behulp van deze gegevens worden de in hoofdstuk IV gegeven conclusies nader getoetst.

## HOOFDSTUK I

## BEPALINGSMETHODEN, GEBASEERD OP DE THEORIE VAN DEBIJE

1. Inductie- en oriëntatiepolarisatie.	13
2. Molaire refractie.	17
3. Atoompolarisatie.	18
4. Additiviteit van de molaire volumina.	19



I. 1. Inductie- en oriëntatiepolarisatie.

Bij de berekening van dipoolmomenten uit metingen van de diëlectrische constante van verdunde oplossingen van polaire stoffen in niet-polaire oplosmiddelen wordt meestal gebruik gemaakt van formules gebaseerd op de theorie van Debije<sup>1)</sup>, die berust op de veronderstellingen, dat:

- het gedrag van de moleculen ten opzichte van een electricch veld kan worden beschreven met behulp van een polariseerbaarheid  $\alpha$  en een permanent dipoolmoment  $\vec{\mu}$ , waarvan de waarde karakteristiek is voor een molecuulsoort en onafhankelijk van de omgeving waarin het molecuul zich bevindt,
- de totale polarisatie van een diëlectricum additief wordt samengesteld uit de bijdragen van de polariseerbaarheden van alle moleculen (geïnduceerde polarisatie) en de bijdrage veroorzaakt door de permanente momenten (oriëntatiepolarisatie),
- de oriëntatiepolarisatie tot stand komt tengevolge van een Boltzmann-distributie van de oriëntatie-energie van de permanente momenten ten opzichte van het gemiddelde ter plaatse van een molecuul werkende electricch veld,
- dit veld (het inwendige veld) gegeven wordt door de uitkomst, verkregen met de berekeningsmethode van Lorentz<sup>2)</sup>.

Voor één soort van moleculen leiden bovenstaande veronderstellingen tot de vergelijking van Debije:

$$(1) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} Mv,$$

waarin  $N_A$  het getal van Avogadro is en  $k$  de constante van Boltzmann;  $M$  het molecuulgewicht en  $\epsilon$  en  $v$  respectievelijk de statische diëlectrische constante en het specifiek volume, beide gemeten bij de temperatuur  $T$ .

De experimentele grootte  $P$ , gedefiniëerd als

$$(2) \quad P = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} Mv,$$

staat bekend als de molaire polarisatie. Definiëren wij de "ideale" molaire geïnduceerde polarisatie  $P_I$  en oriëntatiepolarisatie  $P_0$ , respectievelijk door:

$$(3) \quad P_I = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha,$$

$$(4) \quad P_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT},$$

dan kan (1) worden geschreven als:

$$(5) \quad P = P_I + P_0.$$

Een generalisatie van het bovenstaande voor het geval van een oplossing van moleculen met een permanent moment in een niet-polair oplosmiddel geeft voor (1):

$$(6) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left\{ (1-x)\alpha_1 + x \left( \alpha_2 + \frac{\mu_2^2}{3kT} \right) \right\} = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} v \{ (1-x)M_1 + xM_2 \},$$

waarin de index 1 verwijst naar het niet-polare oplosmiddel en de index 2 naar de polaire opgeloste stof.  $x$  is de molfractie van de polaire stof in de oplossing. Definiëren we het rechterlid van (6) als de molaire polarisatie van de oplossing:

$$(7) \quad P_{12} = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} v \{ (1-x)M_1 + xM_2 \},$$

dan is (6) met behulp van de in (3) en (4) gedefiniëerde grootheden te schrijven als:

$$(8) \quad P_{12} = (1-x) P_{I_1} + \left( x (P_{I_2} + P_{O_2}) \right).$$

Uit (8) wordt op eenvoudige wijze een differentiaalvergelijking afgeleid:

$$(9) \quad P_1 + \frac{\partial P_{12}}{\partial x} = P_{I_2} + P_{O_2} = P_2.$$

Daar de vergelijking van Debye slechts beperkte geldigheid bezit en zeker niet voldoet wanneer de permanente momenten onderlinge wisselwerking vertonen, is  $P_{12}$  slechts in een beperkt concentratiegebied lineair in  $x$ . In vele gevallen moet het differentiaalquotient in (9) worden geëxtrapoleerd naar een concentratie  $x = 0$ , zodat (9) overgaat in:

$$(10) \quad P_2 = P_1 + \left( \frac{\partial P_{12}}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

In verband hiermede zij opgemerkt, dat de in (9) gedefiniëerde "ideale molaire polarisatie"  $P_2$  wel moet worden onderscheiden van de in (2) gedefiniëerde molaire polarisatie, die voor polaire stoffen slechts van hypothetische betekenis is.

Uit (10) is nu op eenvoudige wijze  $P_2$  te berekenen. Een variatie op deze methode is ontwikkeld door Hedestränd<sup>3)</sup> (later gemodificeerd door Halverstadt-Kumler<sup>4)</sup>). Deze kan worden verkregen door (7) in (10) te substitueren en de differentiatie uit te voeren:

$$(11) \quad P_2 = \frac{3M_1 v_1}{(\epsilon_1+2)^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_1+2} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}.$$



Een combinatie van (11) en (18) geeft:

$$(19) \quad P_{0,2} = \frac{3M_1 v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left\{ \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} - \left( \frac{\partial \epsilon_{\infty}}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}.$$

Een nog verdergaande vereenvoudiging is voorgesteld door Higasi<sup>6)</sup>. Voor stoffen met een niet te klein dipoolmoment ( $\mu > 1D$  bijvoorbeeld) is in het algemeen  $(\partial \epsilon / \partial x)_{x=0}$  groot ten opzichte van  $(\partial \epsilon_{\infty} / \partial x)_{x=0}$ . Door verwaarlozing van de laatste grootheid krijgen we uit (19):

$$(20) \quad P_{0,2} = \frac{3M_1 v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

Een veelvuldig gebruikte berekeningsmethode, afkomstig van Guggenheim<sup>7)</sup>, kan, wanneer het gemiddeld molecuulgewicht van de oplossing wordt ingevoerd:

$$(21) \quad \bar{M} = (1-x)M_1 + x M_2.$$

worden afgeleid door vergelijking (14) af te trekken van (6), waaruit na een elementaire bewerking wordt verkregen:

$$(22) \quad \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{(\epsilon + 2)(\epsilon_{\infty} + 2)} = \frac{x}{3\bar{M}v} P_{0,2}.$$

$P_{0,2}$  is dan te berekenen als de helling van de functie  $(\epsilon - \epsilon_{\infty}) / (\epsilon + 2)(\epsilon_{\infty} + 2)$  versus  $x / \bar{M}v$ . Het voordeel van deze methode is, dat de waarde van de dichtheid direct wordt gecombineerd met de concentratie en daarom minder nauwkeurig behoeft te worden bepaald.

De vergelijking van Guggenheim (22) kan enigszins worden vereenvoudigd. In de vorm  $(\epsilon - \epsilon_{\infty}) / (\epsilon + 2)(\epsilon_{\infty} + 2)$  is de factor  $(\epsilon - \epsilon_{\infty})$  veel sterker afhankelijk van  $x / \bar{M}v$  dan de beide andere, zodat slechts een kleine afwijking wordt geïntroduceerd als hiervoor de waarden van het zuivere oplosmiddel worden genomen. Dit leidt dan tot:

$$(23) \quad \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{(\epsilon_1 + 2)(\epsilon_{\infty,1} + 2)} = \frac{x}{3\bar{M}v} P_{0,2}.$$

Alle voorgaande en ook de volgende vergelijkingen zijn te schrijven in een vorm waarbij de concentratie wordt uitgedrukt in de gewichtsfractie  $c$  in plaats van de molfractie  $x$ . Beide grootheden zijn verbonden door de betrekking  $c = M_2 x / \{M_1 + (M_2 - M_1)x\}$ . Aangezien in de door differentiatie verkregen vergelijkingen steeds naar een concentratie nul wordt geëxtrapoleerd betekent dit dat in deze betrekkingen  $\partial / \partial x$  dient te worden vervangen door  $(M_2 / M_1) \partial / \partial c$ . Van de op deze wijze te verkrijgen formules zal geen gebruik worden gemaakt, aangezien dit slechts tot een overbodige duplicering leidt.

Voor de berekening van het dipoolmoment uit  $P_2$  moet de geïnduceerde polarisatie worden afgescheiden. Indien  $\epsilon_\infty$  de diëlectrische constante voorstelt karakteristiek voor de geïnduceerde polarisatie (bij afwezigheid van het oriëntatie-effect van de permanente momenten) dan laat zich met behulp van de veronderstellingen, gegeven aan het begin van deze paragraaf, voor het geval  $\mu=0$  op analoge wijze de vergelijking van Clausius-Mossotti afleiden:

$$(12) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} Mv.$$

Het symbool  $\epsilon_\infty$  is in feite ontleend aan de theorie voor de diëlectrische relaxatie, waar het de hoogfrequent diëlectrische constante voorstelt. Om een zo groot mogelijke eenvormigheid en eenvoud in de notatie te bevorderen is het hier overgenomen. Voor niet-polaire stoffen ( $\mu=0$ ) geldt uiteraard  $\epsilon_\infty = \epsilon$ , zodat dan:

$$(13) \quad P_I = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} Mv.$$

Voor de hier behandelde oplossingen zijn de vergelijkingen (12) en (13) te generaliseren tot:

$$(14) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \{(1-x)\alpha_1 + x\alpha_2\} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} v \{(1-x)M_1 + xM_2\},$$

$$(15) \quad P_{I_{12}} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} v \{(1-x)M_1 + xM_2\},$$

waaruit volgt:

$$(16) \quad P_{I_{12}} = (1-x)P_{I_1} + xP_{I_2}.$$

Ook hier kan een eenvoudige differentiaalvergelijking worden gevormd:

$$(17) \quad P_{I_2} = P_1 + \left( \frac{\partial}{\partial x} P_{I_{12}} \right)_{x=0}.$$

In principe is nu zowel uit vergelijking (10) als (11) in combinatie met (17) het dipoolmoment te berekenen.

Een berekeningsmethode waarvoor geen dichtheidsmetingen nodig zijn is ontwikkeld door Cohen Henriquez<sup>5)</sup>. Wordt (15) gesubstitueerd in (17) en de differentiatie nader uitgewerkt dan ontstaat:

$$(18) \quad P_{I_2} = \frac{3M_1 v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left( \frac{\partial \epsilon_\infty}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}.$$

I. 2. Molaire refractie.

In de vorige paragraaf is regelmatig gebruik gemaakt van de theoretisch gedefinieerde grootheid  $\epsilon_{\infty}$ . Levert de bepaling hiervan voor niet-polaire stoffen geen problemen ( $\epsilon_{\infty} = \epsilon$ ), in het geval van de aanwezigheid van permanente momenten, zijn we aangewezen op benaderingsmethoden.

Daar bij voldoende hoge frequentie van het aangelegde veld ( $> 10^{12}$  Hz) de permanente dipolen tengevolge van hun groot traagheidsmoment de snelle veranderingen van het veld niet kunnen volgen, leveren zij dan geen bijdrage meer tot de optredende polarisatie. Op grond van de Maxwell-relatie  $\epsilon(\lambda) = n^2(\lambda)$  ( $n$  is de brekingsindex voor de golflengte  $\lambda$ ) laat zich derhalve voor gebieden waarin geen of nagenoeg geen absorptie optreedt in analogie met de vergelijking van Clausius-Mossotti de vergelijking van Lorentz-Lorenz afleiden:

$$(24) \quad \frac{n^2(\lambda) - 1}{n^2(\lambda) + 2} Mv = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha(\lambda) = R(\lambda).$$

Zowel  $n$  als  $\alpha$  zijn echter frequentie-afhankelijk evenals de molaire refractie  $R$ . Voor de berekening van de waarde van  $\alpha$  voor oneindige golflengte,  $\alpha(\infty)$ , als in feite voorkomend in de vergelijkingen van paragraaf I. 1, wordt gebruik gemaakt van een zogenaamde dispersieformule, waarmee  $n$ ,  $n^2$  of  $(n^2-1)/(n^2+2)$  kan worden geëxtrapoleerd vanuit het voor metingen toegankelijke gebied naar oneindige golflengte.

Een overzicht van de meest gebruikte extrapolatieformules voor een enkelvoudige stof wordt gegeven door Böttcher<sup>8)</sup> (blz. 253). Zij zijn alle gebaseerd op het model van een stelsel harmonische oscillatoren voor de moleculaire polariseerbaarheid en in principe terug te brengen tot een snel convergerende reeks in  $1/\lambda^2$ :

$$(25) \quad n = n_{\infty}^* + \frac{a}{\lambda^2} + o\left(\frac{1}{\lambda^4}\right), \quad \text{Vergelijking van Cauchy (1836)}$$

$$(26) \quad n^2 = (n^2)_{\infty}^* + \frac{b}{\lambda^2} + o\left(\frac{1}{\lambda^4}\right),$$

$$(27) \quad R = R_{\infty}^* + \frac{c}{\lambda^2} + o\left(\frac{1}{\lambda^4}\right).$$

In bovenstaande vergelijkingen is de \* gebruikt om aan te geven, dat de extrapolatie heeft plaatsgevonden vanuit het zichtbare frequentiegebied. Uit de door Böttcher gegeven voorbeelden blijkt dat voor het hier beoogde doel ruimschoots kan worden volstaan met vormen waarbij de term van de orde  $1/\lambda^4$  wordt verwaarloosd.

Voor een mengsel laten zich analoge betrekkingen voor de molaire refractie afleiden als voor de molaire geïnduceerde polarisatie. In plaats van (17):

$$(28) \quad R_2 = R_1 + \left(\frac{\partial R_{12}}{\partial x}\right)_{x=0},$$

en van (18):

$$(29) \quad R_2 = \frac{3M_1 v_1}{(n_1^2+2)^2} \left(\frac{\partial n^2}{\partial x}\right)_{x=0} + \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{x=0} \right\}.$$

Indien de molaire refractie van beide stoffen bevredigend wordt benaderd door een dispersieformule als (27) onder verwaarlozing van de termen van de orde  $1/\lambda^4$  en hoger, dan zal ook voor  $\partial R/\partial x$  en  $\partial n^2/\partial x$  een analoge dispersieformule bestaan:

$$(30) \quad \frac{\partial R}{\partial x} = \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_{\infty}^* + \frac{p}{\lambda^2} .$$

$$(31) \quad \frac{\partial n^2}{\partial x} = \left( \frac{\partial n^2}{\partial x} \right)_{\infty}^* + \frac{q}{\lambda^2} .$$

$R_{\infty}^*$  voor de polaire stof kan dan worden bepaald uit metingen aan de oplossingen door middel van de betrekkingen:

$$(32) \quad R_{\infty,2}^* = R_{\infty,1}^* + \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_{\infty}^*$$

$$(33) \quad R_{\infty,2}^* = \frac{3M_1 v_1}{\{(n^2)_{\infty,1}^* + 2\}^2} \left( \frac{\partial n^2}{\partial x} \right)_{\infty}^* + \frac{(n^2)_{\infty,1}^* - 1}{(n^2)_{\infty,1}^* + 2} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} .$$

De in paragraaf I. 1. voorgestelde methoden ter berekening van het dipoolmoment kunnen nu worden uitgevoerd indien de veronderstelling gerechtvaardigd is dat  $\epsilon_{\infty} = (n^2)_{\infty}^*$  en  $P_I = R_{\infty}^*$ .

### I. 3. Atoompolarisatie.

De laatste veronderstelling van de voorgaande paragraaf bevat een verwaarlozing. Ook voor niet-polaire stoffen is namelijk de statische diëlectrische constante groter dan  $(n^2)_{\infty}^*$ . Het onderscheid wordt veroorzaakt, doordat met de absorptiebanden in het infrarood (samenhangend met de vibraties van atomen en atoomgroepen in het molecuul) wel een bijdrage tot de statische diëlectrische constante samen gaat, echter niet of nagenoeg niet tot de brekingsindex in het frequentiegebied van het zichtbare licht. Het verschil tussen  $P$  en  $R_{\infty}^*$  voor niet-polaire stoffen staat bekend als de molaire atoompolarisatie  $P_A$ :

$$(34) \quad P_A = P - R_{\infty}^* = \left\{ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{(n^2)_{\infty}^* - 1}{(n^2)_{\infty}^* + 2} \right\} Mv .$$

Daar  $R_{\infty}^*$  samenhangt met de vibraties van de electronen in de moleculen wordt deze grootte in analogie met het voorgaande veelal aangeduid met  $P_E$ .

Ook voor polaire stoffen wordt door  $R_{\infty}^*$  niet de totale inductiepolarisatie voorgesteld, zoals blijkt bij de bepaling van dipoolmomenten uit metingen aan de gasfase (Maryott<sup>9)</sup>). Voor niet-polaire vloeistoffen is  $P_A$  met behulp van vergelijking (34) eenvoudig te bepalen. Door de invloed van de dipolen op de waarde van de statische diëlectrische constante is dat voor polaire stoffen niet het geval. Om dan de totale inductiepolarisatie (inclusief  $P_A$ ) te bepalen, moet de brekingsindex vanuit het infrarood naar oneindige golflengte worden geëxtrapoleerd. Echter, metingen van de brekingsindex in het infrarood zijn moeilijk uit te voeren en verre van nauwkeurig, waarbij dan nog het probleem rijst of het gebied waarin is gemeten wel aan de voorwaarden voldoet, dat een eenvoudige dispersieformule kan worden toegepast. Dergelijke metingen zijn dan ook slechts voor een zeer beperkt aantal stoffen uitgevoerd. (Lecomte<sup>10)</sup>).

In verband met de omstandigheid dat  $P_A$  veel kleiner is dan  $R_{\infty}^*$  wordt bij de berekening van het dipoolmoment  $P_A$  veelal verwaarloosd of gelijk genomen aan een bepaald percentage van  $R_{\infty}^*$  (10 à 15%). De laatste methode is vrij willekeurig, daar  $P_A$  in een homologe reeks weliswaar toeneemt met het aantal atomen in het molecuul (dus met  $R_{\infty}^*$ ), de grootte echter in hoofdzaak wordt bepaald door de aanwezigheid van de polaire groepen. (Maryott<sup>9)</sup>, Rao<sup>11)</sup>). Aangezien de in de vorige paragraaf beschreven extrapolatiemethode in het algemeen de molaire refractie slechts met enige procenten verlaagt (zie tabel XXV) is een redelijk nauwkeurige kennis van  $P_A$  noodzakelijk wil deze extrapolatiemethode zin hebben. In verband hiermede wordt ter vereenvoudiging van de berekeningen ook wel gebruikt gemaakt van een door Le Fèvre<sup>12)</sup> voorgestelde benadering: de totale gefinduceerde polarisatie wordt gegeven door de betrekking  $P_I = 1,05 R_D$ , waarin  $R_D$  de molaire refractie is voor geel natriumlicht ( $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ).

#### I. 4. Additiviteit van de molaire volumina.

Uit de voorgaande paragraaf blijkt hoe gevarieerd de mogelijkheden zijn, waarop de totale polariseerbaarheid der dipoolmoleculen kan worden benaderd en in de berekeningen verwerkt. In verband met enige in hoofdstuk II te ontwikkelen beschouwingen zal een formule worden afgeleid waarbij  $\epsilon_{\infty,2}$  als nader te bepalen parameter blijft gehandhaafd.

Uit vergelijking (14) volgt dat de molaire gefinduceerde polarisatie voor een mengsel een additieve grootheid is. Het is bekend, dat dit slechts een eerste benadering is, een benadering zoals Guggenheim<sup>7)</sup> opmerkt: "no more reliable than the rule of additivity for molar volumes". (Vergelijk tabel XXV en XXX van hoofdstuk IV). Voeren we nu deze laatste veronderstelling in ter vervanging van de additiviteit van de gefinduceerde polarisatie dan volgt uit:

$$(35) \quad \{(1-x) M_1 + x M_2\} v = (1-x) M_1 v_1 + x M_2 v_2$$

met behulp van de eerder toegepaste methode:

$$(36) \quad M_2 v_2 = M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Een eventueel bij het mengproces optredende contractie of dilatatie wordt dus verwaarloosd.

Gebruik makende van (36) kunnen we  $P_{I,2}$  schrijven als:

$$(37) \quad P_{I,2} = \frac{\epsilon_{\infty,2} - 1}{\epsilon_{\infty,2} + 2} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}$$

Combinatie van (37) met (11) geeft voor de oriënteringspolarisatie van de dipolen:

$$(38) \quad P_{O,2} = \frac{3M_1 v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{3(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2})}{(\epsilon_1 + 2)(\epsilon_{\infty,2} + 2)} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}$$

Aangezien  $\epsilon_{\infty}$  voor de meeste stoffen slechts varieert in een betrekkelijk klein gebied (evenals  $n^2$  en  $\epsilon$  voor niet-polaire stoffen van  $+1,8$  tot  $+2,5$ ) en de factoren  $M_1 v_1$  en  $\left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}$  van dezelfde orde van grootte zijn, levert de tweede term in (38) bij een niet te kleine waarde van  $\frac{\partial \epsilon}{\partial x}$

slechts een geringe bijdrage in  $P_{0,2}$ . Het berekende moment zal in het algemeen weinig verschillen van het moment verkregen met behulp van de formule van Higasi (vergelijking 20). De nauwkeurigheid van de aan te brengen correctie op de waarde berekend met de Higasi-formule, in casu de tweede term in het rechterlid van (38) wordt in hoofdzaak bepaald door de nauwkeurigheid waarmee  $\epsilon_{\infty,2}$  bekend is. Een onzekerheid van enige procenten in  $\epsilon_{\infty,2}$ , inherent aan het bestaan van de atoompolarisatie, veroorzaakt in  $(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2})$  een minstens vijfmaal en soms tientallen malen zo grote onnauwkeurigheid. In dit licht is de kleine fout (hoogstens enige procenten), samenhangend met de benadering in (36), verwaarloosbaar klein.

Indien correcties van hoger dan de eerste orde in  $(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2})/(\epsilon_1 + 2)$  buiten beschouwing worden gelaten (in verband met de nauwkeurigheid waarmee  $\epsilon_{\infty,2}$  bekend is, alleszins gerechtvaardigd) dan kan (38) worden vereenvoudigd tot:

$$(39) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu_{op1}^2}{3kT} = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left[ M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right].$$

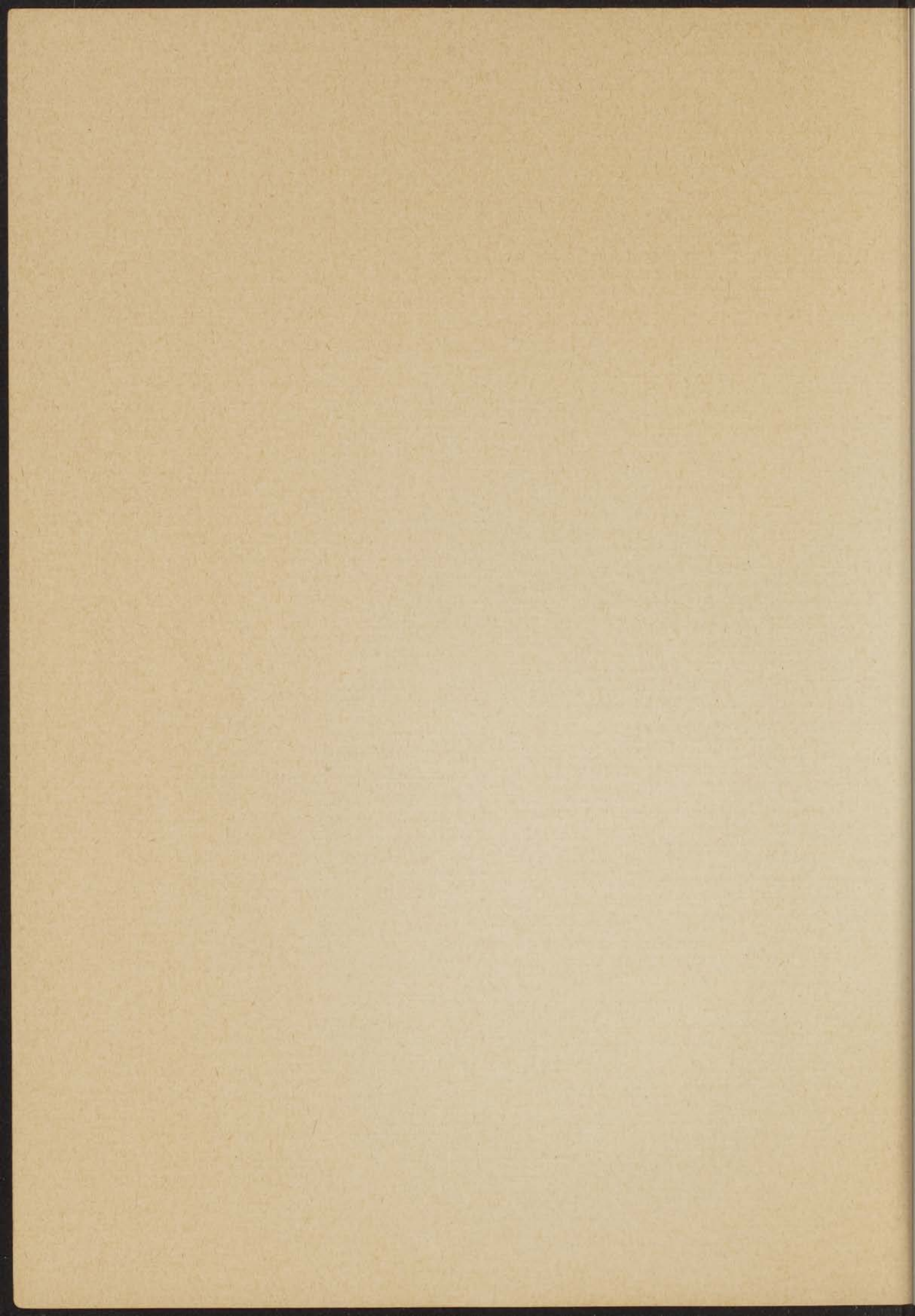
Zou de theorie van Debye exacte geldigheid bezitten, dan zou uit de resultaten van metingen, waarbij gebruik wordt gemaakt van verschillende oplosmiddelen,  $\epsilon_{\infty,2}$  in ieder geval ten naaste bij kunnen worden bepaald, want  $(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2})$  is zeer gevoelig voor variatie in  $\epsilon_1$ . Dat dit in de praktijk minder goed of liever helemaal niet uitvoerbaar is, berust op tekortkomingen van de theorie, waardoor het linkerlid van (39) niet als een constante mag worden beschouwd, maar afhankelijk is - zij het in geringe mate - van het gebruikte oplosmiddel. Dit laatste geldt evenzeer voor de momenten berekend met de andere in het voorgaande beschreven methoden.

In verband met de in hoofdstuk II te ontwikkelen beschouwingen en de daaruit voortvloeiende betrekkingen zal (39) worden opgevat als de vergelijking waaruit het dipoolmoment in afhankelijkheid van het gebruikte oplosmiddel op grond van de theorie van Debye wordt berekend.

## HOOFDSTUK II

## BEPALINGSMETHODEN, GEBASEERD OP DE THEORIE VAN ONSAGER.

1. De Onsager-modificatie.	23
2. De Böttcher-modificatie.	24
3. Electronenpolarisatie in de Böttcher-modificatie.	30
4. Verdunde oplossingen.	33
5. Anisotropie en afwijkingen van de bolvorm.	37





## II. 1. De Onsager-modificatie.

De met behulp van de formules van hoofdstuk I berekende dipoolmomenten zijn, zoals reeds opgemerkt, afhankelijk van het gebruikte oplosmiddel en vaak sterk afwijkend van de waarden volgend uit metingen in de gasfase. Voor verdunde gassen heeft de vergelijking van Debije (1) nagenoeg exacte geldigheid, zodat het moment bepaald uit de variatie van  $\epsilon$  en  $\nu$  met de temperatuur voor de gasfase inderdaad een voor een molecuul karakteristieke grootte is. De onderlinge verschillen in de met de diverse methoden berekende momenten zijn echter in vele gevallen klein ten opzichte van het verschil tussen het moment bepaald uit metingen aan oplossingen en dat bepaald uit metingen aan de gasfase. Hetzelfde geldt voor de deviaties samenhangend met de verschillende benaderingsmogelijkheden voor de atoompolarisatie.

Vele pogingen zijn ondernomen om een methode te ontwikkelen waarmee uit de resultaten van metingen aan verdunde oplossingen toch de waarde van het permanente moment voor de gasfase zou kunnen worden berekend. Hierbij kunnen twee groepen onderzoekers worden onderscheiden. De ene groep aanvaardt het gebruik van het Lorentz-veld als het inwendige veld en brengt achteraf enige aanvullende correcties aan op de verkregen resultaten. (Raman en Krishnan<sup>13)</sup>, Frank<sup>14)</sup>, Higasi<sup>15)</sup>). De andere groep maakt geen a priori gebruik van het Lorentz-veld maar berekent de diëlectrische polarisatie met behulp van andere fundamentele principia, in casu: de Onsager-theorie of één of andere modificatie hiervan.

In laatste instantie is een beschouwingswijze berustend op de methoden van de statistische mechanica natuurlijk te prefereren. De voor de toepassing van deze methode benodigde gedetailleerde kennis van de vloeistofstructuur is echter - zeker voor de in dit opzicht gecompliceerde systemen, die hier worden beschouwd - niet aanwezig. Hierdoor moeten noodzakelijkerwijs verregaande simplificaties voor de moleculaire distributiefuncties worden ingevoerd. Indien dit echter wordt gedaan worden helaas geen betere resultaten verkregen, dan die volgend uit het zoveel eenvoudiger model van Onsager. (Harris en Brush<sup>16)</sup>, Buckingham<sup>17)</sup>).

Voor de hier behandelde oplossingen volgen uit de theorie van Onsager-Böttcher enige correcties ten opzichte van het bereikte met behulp van de theorie van Debije. Voor een gedeelte vertonen deze correcties een grote overeenkomst met de resultaten, die zijn verkregen door de bovengenoemde groep van onderzoekers (Raman, Frank, Higasi<sup>13-15)</sup>), die gebruik blijft maken van het Lorentz-veld. Voor een gedeelte zijn deze correcties echter afwijkend van hetgeen door de laatsten is gevonden.

Bij de uitwerking van de theorie worden door de verschillende auteurs zeer gevarieerde wegen gevolgd. Benaderingen worden soms slechts impliciet geïntroduceerd en niet consequent doorgevoerd. Bovendien worden de eindresultaten van hun beschouwingen gegeven in zeer uiteenlopende vormen. Soms wordt een algemene relatie gegeven voor de verhouding van de waarden van het dipoolmoment gemeten in de gasfase en in verdunde oplossingen, zonder dat nauwkeurig gedefinieerd wordt wat onder het laatste moet worden verstaan (zie hoofdstuk I en IV) of ook wel worden onzekere microscopische parameters op een dusdanig gecompliceerde manier in de vergelijkingen gehandhaafd, dat niet op eenvoudige wijze is in te zien welk effect op het uiteindelijk te berekenen moment met deze grootheden samenhangt.

Om de resultaten verkregen door de verschillende auteurs beter te kunnen vergelijken - zowel onderling als ten opzichte van de theorie van Debije - leek het ons noodzakelijk de consequenties van de theorie van Onsager-Böttcher voor de hier behandelde oplossingen opnieuw na te gaan. Hierbij zal gebruik worden gemaakt van een in principe door Scholte<sup>18, 19)</sup> aangegeven methode, aangezien deze het voordeel heeft, dat de werkwijze analoog is aan die, gebruikt voor de afleiding van de vergelijkingen van hoofdstuk I en derhalve tot overeenkomstige betrekkingen leidt. De te volgen procedure geeft een modificatie op en een correctie van bovengenoemde methode, waardoor de consequenties van de diverse benaderingsmogelijkheden in een meer overzichtelijke vorm tot uitdrukking worden gebracht.

In de theorie van Onsager<sup>20)</sup>, die als uitgangspunt voor onze beschouwingen dient, wordt een molecuul - representatief voor alle gelijke moleculen in de vloeistof - opgevat als een puntvormige polariseerbare dipool in het centrum van een holte (van nog nader te definiëren vorm) binnen een continuüm dat

wordt gekarakteriseerd door de macroscopische diëlectrische constante van de vloeistof. Het elektrische veld werkend op een molecuul in een gepolariseerd diëlectricum is dan te splitsen in twee delen:

- a) het holteveld, afhankelijk van de vorm van de holte en evenredig met het uitwendig aangelegde veld
- b) het reactieveld, evenredig met het elektrisch moment van het molecuul en steeds in dezelfde richting als dit moment, zodat hierdoor geen invloed op de oriëntatie van het molecuul ten opzichte van het elektrisch veld zal worden uitgeoefend.

Indien - evenals Onsager in zijn oorspronkelijke publicatie heeft gedaan - wordt uitgegaan van een bolvormige holte, dan laat zich voor een enkelvoudige polaire stof de volgende relatie afleiden:

$$(40) \quad \frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{9\epsilon} Mv = \frac{4\pi}{3} N_A \left( \frac{\alpha}{1-f\alpha} + \frac{1}{(1-f\alpha)^2} \frac{\mu^2}{3kT} \right),$$

waarin de gebruikte symbolen dezelfde betekenis hebben als in hoofdstuk I en  $f$  de bekende reactieveld-factor is, in dit geval gegeven door

$$(41) \quad f = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{1}{r^3}.$$

$r$  is de straal van de bolvormige holte. Ten aanzien van  $r$  voert Onsager de veronderstelling in, dat de moleculen (de holten) de gehele beschikbare ruimte vullen, wat in de hier gebruikte grootheden is te schrijven als:

$$(42) \quad \frac{4\pi}{3} N_A r^3 = Mv. \quad (\text{Onsager-relatie}).$$

Voor stoffen waarvoor  $\vec{\mu} = 0$  doet dat vergelijking (40) overgaan in de vergelijking van Clausius-Mossotti (vergelijking van Debye voor niet-polaire stoffen):

$$(43) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} Mv.$$

Impliciet wordt dus aangenomen dat voor niet-polaire stoffen het gemiddelde inwendige veld gelijk is aan het Lorentz-veld. Expliciet is dit aangetoond door Böttcher<sup>21) 22)</sup>. Voor de verklaring van het diëlectrisch gedrag van polaire stoffen is deze benadering alleszins redelijk, daar de afwijkingen van de vergelijking van Clausius-Mossotti voor de polariseerbaarheid veel kleiner zijn dan de invloed van andere in de Onsager-theorie verwaarloosde effecten.

## II. 2. De Böttcher-modificatie.

Böttcher<sup>23)</sup> constateerde, dat voor niet-polaire stoffen de vergelijking van Clausius-Mossotti niet geheel correct is en verving (42), waarin  $r$  een functie van de dichtheid is, door de veronderstelling, dat  $r$  een moleculaire constante is, onafhankelijk van de omgeving waarin het molecuul zich bevindt. Met behulp van deze veronderstelling konden een aantal afwijkingen van de vergelijking van Clausius-Mossotti worden verklaard. (zie ref. 8, blz. 205-212). Een methode om zowel  $\alpha$  als  $r$  te bepalen uit metingen van

de diëlectrische constante en de dichtheid bij verschillende temperatuur is ontwikkeld door dezelfde auteur<sup>24)</sup>. Voor  $\mu = 0$  volgt uit (40) op eenvoudige wijze:

$$(44) \quad \frac{1}{a^*} = \frac{1}{a} - \frac{1}{r^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}$$

indien  $a^*$  wordt geschreven voor

$$(45) \quad a^* = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{12\pi N_A \epsilon} Mv.$$

Voor een aantal niet-polaire vloeistoffen is deze methode onder andere toegepast door Pijpers<sup>25)</sup>. Enige uit zijn berekeningen resulterende waarden voor  $a/r^3$  - zijnde de grootheid waarvan in de volgende paragrafen speciaal gebruik zal worden gemaakt - worden gegeven in tabel I. De Onsager-relatie leidt tot de betrekking:

$$(46) \quad \frac{a}{r^3} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}.$$

Voor twee temperaturen is deze laatste grootheid ter vergelijking eveneens opgenomen in tabel I.

Tabel I  
Verhouding  $a/r^3$ .

	Böttcher	Onsager	
		25°C	45°C
cyclohexaan	0,291	0,253	0,248
tetrachloorkoolstof	0,424	0,290	0,284
benzeen	0,380	0,298	0,291

Uit deze tabel blijkt dat de waarde voor  $a/r^3$  volgend uit de Böttcher-modificatie van de Onsager-theorie groter en soms zelfs aanzienlijk groter is dan de waarde volgend uit de Onsager-relatie. Dat dit in het algemeen geldt, kan eenvoudig worden aangetoond (zie vergelijking 58). De hierbij te volgen procedure geeft, zoals zal blijken, tevens een inzicht in hoeverre de waarden in de linkerkolom zinvol en betrouwbaar zijn.

Voor niet-polaire stoffen gaat (40) over in:

$$(47) \quad \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} Mv = \frac{4\pi}{3} N_A \frac{a}{1 - fa}.$$

Beschouwen we  $r$  als een moleculaire constante, dan zijn  $\epsilon$  en  $v$  in deze betrekking de enige grootheden afhankelijk van de temperatuur. Differentiatie naar de temperatuur levert een differentiaalvergelijking waaruit met behulp van (47) zowel  $r^3$  als  $a$  kan worden opgelost, welke oplossingen in de volgende vorm

kunnen worden geschreven:

$$(48) \quad \frac{4\pi}{3} N_A r^3 = \frac{2}{3} Mv \frac{v(\epsilon-1)^2 (\partial v / \partial T)}{v(2\epsilon^2+1)(\partial \epsilon / \partial T) + \epsilon(\epsilon-1)(2\epsilon+1) (\partial v / \partial T)},$$

$$(49) \quad \frac{4\pi}{3} N_A a = \frac{1}{3} Mv \frac{v(\epsilon-1)(\partial v / \partial T)}{v(\epsilon+1)(\partial \epsilon / \partial T) + \epsilon(\epsilon-1)(\partial v / \partial T)}.$$

Voor  $(a/r^3)$  volgt hieruit:

$$(50) \quad \frac{a}{r^3} = \frac{\epsilon(\epsilon-1)(2\epsilon+1) (\partial v / \partial T) + v(2\epsilon^2+1) (\partial \epsilon / \partial T)}{2(\epsilon-1)\{\epsilon(\epsilon-1)(\partial v / \partial T) + v(\epsilon+1)(\partial \epsilon / \partial T)\}}.$$

(42) en (48) kunnen worden gecombineerd tot:

$$(51) \quad \left(\frac{1}{r^3}\right)_{B\ddot{o}} = \left(\frac{1}{r^3}\right)_{O_n} \left[ 1 + \frac{3\epsilon(2\epsilon+1)}{2(\epsilon-1)} \left\{ \frac{\partial v / \partial T}{v(\partial \epsilon / \partial T)} + \frac{2\epsilon+1}{3\epsilon(\epsilon-1)} \right\} \right],$$

als met de indices  $O_n$  en  $B\ddot{o}$  wordt aangegeven dat de grootheid overeenkomstig de oorspronkelijke theorie van Onsager of de door Böttcher gegeven modificatie is genomen. Om redenen van symmetrie en met het oog op enige uit te voeren berekeningen kan (51) worden omgevormd tot:

$$(52) \quad \left(\frac{1}{r^3}\right)_{B\ddot{o}} = \left(\frac{1}{r^3}\right)_{O_n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2\epsilon+1}{\epsilon-1}\right)^2 \phi \right\},$$

indien  $\phi$  wordt gedefinieerd als:

$$(53) \quad \phi = 1 + \frac{3\epsilon(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{\partial \ln v / \partial T}{\partial \epsilon / \partial T}.$$

In feite geeft (51) en dus ook (52) de zogenaamde "Böttcher-straal" als een correctie op de "Onsager-straal". Het is duidelijk dat (52) slechts dan fysisch zinvol is indien  $\phi$  positief is. Indien het laatste namelijk niet het geval zou zijn, dan zou gelden  $r_{B\ddot{o}} > r_{O_n}$ , wat impliceert dat de moleculen gezamenlijk meer ruimte in beslag nemen dan in totaal ter beschikking is.

De tweede term in het rechterlid van (52) kan op eenvoudige wijze in verband worden gebracht met het vrije volume, d. w. z. dat deel van het vloeistofvolume, dat niet door de moleculen wordt opgevuld, zoals dat in vele fysisch-chemische beschouwingen voorkomt (zie b. v. Hirschfelder, Curtiss, Bird<sup>25a</sup>).

De nauwkeurigheid van de in het kader van de Böttcher-modificatie aan te brengen correctie in de vergelijking overeenkomstig het oorspronkelijke Onsager-model hangt hoofdzakelijk af van de nauwkeurigheid waarmee de grootheid  $\phi$  is te bepalen. In deze grootheid zijn, zoals zal blijken, de beide samenstellende termen (vergelijking 53) nagenoeg even groot en tegengesteld van teken. Een verificatie van de toepasbaarheid van deze correctie op de Onsager-theorie wordt derhalve gevonden in een onderzoek naar de mogelijke nauwkeurigheid in  $\partial \epsilon / \partial T$  en in de uitzettingscoëfficiënt  $(1/v) \partial v / \partial T$ .

Ten aanzien van de eerste grootte kan worden opgemerkt, dat uit de metingen van Hartshorn, Parry en Essen <sup>26)</sup> aan benzeen en cyclohexaan - metingen behorend tot de meest nauwkeurige op dit gebied - kan worden geconcludeerd, dat in een temperatuurtraject van tien graden (20 - 30°C)  $\epsilon$  bevredigend wordt weergegeven door een lineaire functie van de temperatuur. Maryott en Smith <sup>27)</sup> vonden bij een vergelijkend onderzoek naar de resultaten van diverse auteurs hetzelfde resultaat, met dien verstande dat het temperatuurtraject waarvoor de lineaire betrekking tussen  $\epsilon$  en T geldigheid bezit enige malen groter genomen kan worden dan boven is gesteld. Tabel II geeft een overzicht van deze gegevens voor enige stoffen. Ter vergelijking zijn de uit de metingen van Pijpers te berekenen waarden in de derde kolom opgenomen.

Tabel II  
Literatuur waarden voor  $\partial\epsilon/\partial T$ .

	Hartshorn <sup>26)</sup>	Maryott <sup>27)</sup>	Pijpers <sup>25)</sup>
cyclohexaan	-0,00155	-0,00160	-0,00152
tetrachloorkoolstof	--	-0,00200	-0,00195
benzeen	-0,00190	-0,00200	-0,00197

$\partial\epsilon/\partial T$  vertoont voor de diverse auteurs variaties van enkele procenten, ongetwijfeld samenhangend met de grote gevoeligheid van deze grootte voor kleine verontreinigingen met polaire stoffen en met de omstandigheid dat elke verborgen temperatuurafhankelijkheid van de gebruikte apparatuur (bijvoorbeeld van de meetcel) in deze grootte wordt opgenomen.

Ten aanzien van de relatieve uitzettingscoëfficiënt kan worden opgemerkt dat deze in het algemeen een sterke temperatuurafhankelijkheid vertoont. Dit is bijvoorbeeld eenvoudig in te zien op grond van de gegevens die zijn opgenomen in de International Critical Tables <sup>28)</sup> waar de dichtheid voor een aantal zuivere stoffen wordt gegeven als een machtreeks in de temperatuur om het punt  $T = 273^{\circ}\text{K}$ . Uit de ter plaatse vermelde gegevens voor  $\text{CCl}_4$  en  $\text{C}_6\text{H}_6$  is de uitzettingscoëfficiënt berekend voor enige temperaturen (tabel III resp. IV). In combinatie met de resultaten van de dielectrische metingen van Pijpers is  $\phi$  als gedefinieerd in (53) bepaald.

Tabel III  
Berekening van  $\phi$  voor tetrachloorkoolstof.  
( $\partial\epsilon/\partial T = -0,00195$ )

T(°C)	$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} 10^3$	$\epsilon$	$\frac{2\epsilon + 1}{3\epsilon(\epsilon - 1)} \frac{\partial\epsilon}{\partial T} 10^3$	$\phi$
20	1,217	2,2383	-1,285	0,0529
25	1,228	2,2285	-1,295	0,0517
30	1,239	2,2188	-1,307	0,0520
35	1,250	2,2090	-1,319	0,0523
40	1,261	2,1993	-1,330	0,0519
45	1,272	2,1895	-1,342	0,0522
				$\bar{\phi} = 0,052$

Tabel IV

Berekening van  $\phi$  voor benzeen.

$$(\partial\epsilon/\partial T = -0,00197)$$

T(°C)	$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} 10^3$	$\epsilon$	$\frac{2\epsilon + 1}{3\epsilon(\epsilon-1)} \frac{\partial\epsilon}{\partial T} 10^3$	$\phi$
20	1,216	2,2842	-1,247	0,0249
25	1,225	2,2744	-1,257	0,0255
30	1,234	2,2645	-1,268	0,0268
35	1,245	2,2546	-1,279	0,0266
40	1,256	2,2497	-1,290	0,0264
45	1,268	2,2349	-1,301	0,0254
				$\bar{\phi} = 0,026$

Uit de berekeningen blijkt, dat  $\phi$  met behulp van de gebruikte gegevens in deze gevallen redelijk wel is te bepalen als een constante grootte. De betrekkelijk kleine spreiding tussen de verschillende uitkomsten is echter geenszins een maat voor de nauwkeurigheid in het uiteindelijk resultaat. Een kleine fout in de variabele term in  $\phi$  (vergelijking 53) heeft een zeer grote invloed op de berekende waarde: voor bijvoorbeeld  $\partial\epsilon/\partial T = -0,002$  (overeenkomstig Maryott zowel voor  $\text{CCl}_4$  en  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) resulteert voor  $\phi$  een bedrag van gemiddeld 0,076 resp. 0,041 met een analoge spreiding voor de verschillende temperaturen. Een zelfde resultaat is te verwachten bij een geringe variatie in de uitzettingscoëfficiënt. De samenstellers van de uit de I. C. T. <sup>28)</sup> gebruikte tabel constateren: "It cannot be safely assumed, that specimens of a substance differing even slightly in purity will give parallel density-temperature curves". A fortiori geldt dit voor de kromme van de uitzettingscoëfficiënt versus de temperatuur. Redelijke gronden voor een veronderstelling dat de afwijkingen in de diverse grootheden veroorzaakt door kleine hoeveelheden verontreiniging elkaar in het eindresultaat wederzijds zullen compenseren zijn niet aanwezig, zodat  $\phi$  in sterke mate afhankelijk zal zijn van de zuiverheid van de gebruikte stoffen.

Dat de gegeven berekeningsmethode in vele gevallen niet tot bevredigende resultaten leidt kan zijn oorzaak vinden in de ontoereikendheid van het gebruikte molecuulmodel (zie bijvoorbeeld W. F. Brown <sup>29)</sup>), dan wel samenhangen met bovenstaande beschouwingen over de nauwkeurigheid in de experimentele gegevens. De berekeningen voor cyclohexaan bijvoorbeeld, leiden over een temperatuurtraject van 25°C tot 45°C bij gebruik van dezelfde bronnen voor het cijfermateriaal tot waarden van  $\phi$  monotoon variërend met T van 0,030 tot 0,003. Wordt gebruik gemaakt van de dichtheid-temperatuur-kromme als bepaald door L. Rotinjanz <sup>30)</sup> (van later datum dan die uit de I. C. T. en waarschijnlijk beter) dan wordt dit: 0,024 - 0,010, wat een aanzienlijke verbetering is maar nog geenszins kan worden opgevat als een éénduidige bepaling van  $\phi$ .

Een mogelijkheid op eenvoudige wijze gebruik te maken van de dichtheidsmetingen van Pijpers <sup>25)</sup> (evenals de dielectricische constante wordt de dichtheid voor een aantal temperaturen opgegeven) wordt verkregen, door (53) te vervangen door:

$$(54) \quad \phi = 1 - \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \frac{\Delta \ln d}{\Delta \ln(\epsilon - 1)},$$

waarin de dichtheid  $d$  bepaald is door  $d=1/v$  en  $\Delta$  de gebruikelijke betekenis van een differentie heeft. In tabel V zijn enige van de bedoelde gegevens verwerkt door de differenties van de betrokken grootheden

te nemen voor een temperatuurtraject van 10 centigraden symmetrisch om de aangegeven temperatuur.

Tabel V

Berekening van  $\phi$  uit gegevens van Pijpers<sup>25)</sup>.

	T(°C)	$10^2 \Delta^{10} \ln d$	$10^2 \Delta^{10} \ln(\epsilon-1)$	$\phi$
CCl <sub>4</sub>	30	0,5384	0,6949	0,0515
	35	0,5462	0,7004	0,0462
	40	0,5463	0,7062	0,0545
				$\bar{\phi} = 0,051$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	30	0,5328	0,6801	0,0375
	35	0,5365	0,6854	0,0389
	40	0,5393	0,6873	0,0374
				$\bar{\phi} = 0,038$
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	30	0,5326	0,6495	0,0150
	35	0,5393	0,6543	0,0108
	40	0,5454	0,6593	0,0090
				$\bar{\phi} = 0,012$

Er valt op te merken, dat voor CCl<sub>4</sub> de gemiddelde waarde gevonden voor  $\phi$  nagenoeg gelijk is aan de eerder bepaalde, terwijl voor C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> een ongeveer anderhalf maal zo groot bedrag wordt gevonden. In beide gevallen is niet te spreken van een éénduidige temperatuurafhankelijkheid. Dit laatste is wel het geval voor C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, zoals ook reeds eerder is gevonden.

Bij toepassing van de door Böttcher voorgestelde methode (formule 44) wordt deze temperatuurafhankelijkheid in de te berekenen holtestraal niet opgemerkt, omdat slechts een gemiddelde waarde over het gehele gebruikte temperatuurtraject wordt bepaald. Bedoelde werkwijze zal derhalve in het algemeen deze afwijkingen in de resultaten camoufleren. Het lijkt niet onredelijk uit het voorgaande te concluderen, dat de toepasbaarheid van de Böttcher-modificatie van de Onsager-theorie op de diëlectrische polarisatie van niet-polaire vloeistoffen slechts een beperkte geldigheid bezit, variërend van geval tot geval. De berekening van een moleculaire straal op grond van experimentele gegevens, die alleen diëlectrische constanten en dichtheden omvatten, zal slechts mogelijk zijn voor zeer nauwkeurige bepalingen en zelfs dan zal het resultaat nog van betrekkelijke waarde zijn, gezien de grote invloed van kleine fouten in de bepaalde temperatuurafhankelijkheden.

Om het effect van de conceptie van een constante straal nader na te gaan - speciaal op de te berekenen dipoolmomenten - zal in het volgende, ondanks het ontbreken van een evidentie op grond van experimentele gegevens, worden verondersteld, dat voor elke niet-polaire stof de grootte  $\phi$  als gedefinieerd in (53) een éénduidige betekenis heeft in de orde van grootte als bij de gegeven voorbeelden. In dat geval heeft het zin in analogie met de afleiding van formule (52) de vergelijkingen (43) en (49) respectievelijk (46) en (50) te combineren tot:

$$(55) \quad \alpha_{B\ddot{o}} = \alpha_{0n} \left( 1 + \frac{\phi}{\epsilon + 2} \right) \cdot \frac{\phi + \frac{\epsilon + 2}{2\epsilon + 1}}{\phi + \frac{\epsilon + 2}{2\epsilon + 1}}$$

$$(56) \quad \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)_{B\ddot{o}} = \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)_{0n} \left( 1 + \frac{9\epsilon}{2(\epsilon-1)^2} \frac{\phi}{\phi + \frac{\epsilon + 2}{2\epsilon + 1}} \right) \cdot \frac{\phi + \frac{\epsilon + 2}{2\epsilon + 1}}{\phi + \frac{\epsilon + 2}{2\epsilon + 1}}$$

Daar  $\phi$  klein is ten opzichte van  $(\epsilon + 2)/(2\epsilon + 1)$  en in het vervolg slechts eerste orde benaderingen in  $\phi$  zullen worden beschouwd is dit te vereenvoudigen tot:

$$(57) \quad \alpha_{B\ddot{o}} = \alpha_{0n} \left( 1 - \frac{2\epsilon + 1}{\epsilon + 2} \phi \right),$$

$$(58) \quad \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)_{B\ddot{o}} = \left( \frac{\alpha}{r^3} \right)_{0n} \left( 1 + \frac{9\epsilon(2\epsilon + 1)}{2(\epsilon - 1)^2(\epsilon + 2)} \phi \right).$$

Aangezien  $\phi$  positief is volgt uit (57) dat in het algemeen  $\alpha_{B\ddot{o}} < \alpha_{0n}$ , waar  $\alpha_{0n}$  in feite de moleculaire polariseerbaarheid volgens de vergelijking van Clausius-Mossotti voorstelt. Voor  $\phi$  van de orde van grootte als verondersteld, zal het verschil tussen beide grootheden enige procenten bedragen.

De op bovenstaande wijze berekende moleculaire polariseerbaarheden leiden niet tot waarden, die worden gevonden uit metingen aan verdunde gassen. Immers de ongecorrigeerde vergelijking van Clausius-Mossotti toegepast op vloeistoffen geeft in het algemeen reeds lagere waarden voor  $\alpha$  dan die, welke zijn bepaald uit de gasfase. Door de aangebrachte correctie wordt deze discrepantie nog vergroot.

Dit verschil hangt ongetwijfeld samen met de moleculaire interacties, die in vloeistoffen zoveel sterker zijn dan in gassen. Over het algemeen ontbreekt echter voldoende kennis om het effect van deze interacties nauwkeurig te kunnen berekenen. Gesteld kan worden dat het optredende verschil in ieder geval in overeenstemming is met de quantummechanische berekeningen van de Groot en Ten Seldam<sup>31) 32)</sup> betreffende de invloed van toenemende dichtheid op de moleculaire polariseerbaarheid. Deze berekeningen (slechts uitgevoerd voor helium- en argonatomen) zijn gebaseerd op het model van een atoom in doos. Deze verregaand vereenvoudigde voorstelling van de repulsiekrachten is door zijn eenvoud gemakkelijk in te voegen in de Onsager-theorie. De grootte van de Onsager-holte voor een molecuul in een vloeistof is slechts in zeer beperkte mate afhankelijk van de aard en de samenstelling van de het molecuul omgevende vloeistofmassa en in de Böttcher-modificatie daarvan zelfs geheel onafhankelijk.

Uit het voorgaande volgt dan ook dat indien al voor vloeistoffen van verschillende samenstelling in het kader van de Onsager-theorie met constante moleculaire polariseerbaarheden kan worden gerekend, deze waarden geenszins identiek zullen zijn aan de waarden die kunnen worden bepaald uit metingen aan de zuivere stoffen in de gasfase.

### II. 3. Electronenpolarisatie in de Böttcher-modificatie.

Alle in de vorige paragraaf afgeleide vergelijkingen zijn onverminderd van toepassing op de frequentie-afhankelijke electronenpolarisatie, indien slechts overal  $\epsilon$  wordt vervangen door  $n^2$ . (52) en (53) bijvoorbeeld gaan dan over in:

$$(59) \quad \left( \frac{1}{r^3} \right)_{B\ddot{o}} = \left( \frac{1}{r^3} \right)_{0n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{2n^2 + 1}{n^2 - 1} \right) \phi(n^2) \right\},$$

$$(60) \quad \phi(n^2) = 1 + \frac{3n^2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \frac{\partial \ln v / \partial T}{\partial n^2 / \partial T}.$$

Een criterium voor de "fysische" zin van de aldus bepaalde molecuulstraal (of eigenlijk beter: het molecuulvolume) - anders dan als mathematische parameter ter eliminering van de temperatuurafhankelijkheid van de moleculaire polariseerbaarheid in de betrekking van Lorentz-Lorenz en Clausius-



Mossotti - is gelegen in het antwoord op de vraag in hoeverre deze grootheid (bepaald volgens (59)) onafhankelijk is van de frequentie en identiek met die bepaald volgens (52). Aangezien de frequentie-afhankelijkheid van de brekingsindex slechts gering is en het kwadraat hiervan voor niet-polaire stoffen nagenoeg gelijk is aan de statische diëlectrische constante zal dit hoofdzakelijk worden bepaald door het gedrag van  $\phi(n^2)$  in vergelijking met  $\phi(\epsilon)$ . Uit (60) en (53) blijkt dat de functies  $\frac{3n^2(n^2-1)}{2n^2+1} \cdot \frac{1}{\partial n^2/\partial T}$  respectievelijk  $\frac{3\epsilon(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \cdot \frac{1}{\partial \epsilon/\partial T}$  daarbij van doorslaggevende betekenis zijn.

Voor een aantal niet-polaire stoffen zijn de benodigde gegevens voor een vergelijking van beide bovenstaande vormen in de literatuur aanwezig. Voor de diëlectrische grootheden zij verwezen naar de reeds vermelde verzameling van Maryott en Smith<sup>27)</sup>; de optische gegevens zijn uitgebreid opgenomen in o. a. Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen<sup>33)</sup> en in Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds van Timmermans<sup>34)</sup> (gegeven in de vorm van  $n$  en  $\partial n/\partial T$ ). Een vergelijking van de waarden door diverse auteurs bepaald voor de laatste grootheid leert, dat de onderlinge verschillen evenals voor  $\partial \epsilon/\partial T$  van de orde van enige procenten zijn.

Een éénduidige afhankelijkheid voor  $\partial n/\partial T$  van de frequentie is niet met zekerheid aan te geven. Hoogstens kan worden gesteld, dat er een zwakke tendens is, dat  $\partial n/\partial T$  (evenals  $n$ ) iets toeneemt met toenemende frequentie. Aangezien beide tendenzen elkaar in  $\frac{n^2-1}{\partial n^2/\partial T}$  grotendeels neutraliseren is niet te verwachten dat de met behulp van (59) bepaalde molecuulstraal anders dan at random met de frequentie zal variëren (variatiës veroorzaakt door onnauwkeurigheden in de metingen en door verschillen in de zuiverheidsgraad). Voor een vergelijking van  $\phi(\epsilon)$  en  $\phi(n^2)$  kan op grond van deze overwegingen voor de laatste worden volstaan met de waarde bij één frequentie. In verband met het groter aantal beschikbare gegevens is de  $Na_p$ -lijn hiervoor dan het meest geschikt.

In tabel VI en VII zijn voor een aantal stoffen de benodigde gegevens systematisch opgenomen. Daarbij is getracht de waarden van  $\partial n/\partial T$  voor de verschillende stoffen van een zo beperkt mogelijk aantal auteurs te betrekken. De opgegeven waarden zijn - indien niet anders aangegeven - voor 20°C.

Volledigheidshalve zijn de beschikbare uitzettingscoëfficiënten eveneens opgenomen. De experimentele gegevens zijn inderdaad niet voldoende nauwkeurig voor een werkelijke berekening van  $\phi$  en van de daarmee samenhangende holtestraal. Voor  $\phi$  worden zelfs een aantal negatieve waarden gevonden. Nochtans kunnen enige algemene conclusies worden getrokken. Uit de tabel blijkt dat voor de koolwaterstoffen - waarvoor  $\epsilon$  en  $n_p^2$  nagenoeg identiek zijn - ook  $\partial \epsilon/\partial T$  en  $\partial n^2/\partial T$  slechts weinig verschillen. In de meeste gevallen is de laatste iets kleiner dan de eerste en waarschijnlijk kan dit wel als algemene regel worden gesteld. De gebruikte waarden van  $|\partial n/\partial T|$  zijn groter dan die van de overige in referentie 34 opgenomen auteurs. Deze kleine verschillen tussen  $\partial \epsilon/\partial T$  en  $\partial n^2/\partial T$  zullen zoals in de vorige paragraaf is aangetoond een belangrijke invloed hebben op het te berekenen moleculaire volume. Voor  $\epsilon = n^2$  en  $|\partial \epsilon/\partial T| > |\partial n^2/\partial T|$  zal dan de waarde voor  $r^3$  volgend uit (59) in vergelijking met die uit (52) groter en soms aanzienlijk groter zijn.

Een verklaring voor dit verschil kan in het kader van de hier behandelde theorie niet worden gegeven. Het is echter een duidelijke aanwijzing, dat ook andere oorzaken dan een niet juiste molecuulstraal leiden tot afwijkingen in de vergelijking van Lorentz-Lorenz en Clausius-Mossotti. Een voor de hand liggende verklaring wordt gegeven door de reeds vermelde omstandigheid dat de moleculaire polariseerbaarheid beïnvloed wordt door alle interacties tussen de moleculen, waardoor deze grootheid een gecompliceerde functie wordt - zij het met een zwakke afhankelijkheid - van de dichtheid en de temperatuur. (Zelfs voor zo veel éénevoudiger systemen als edelgassen bij lage druk is dit uitvoerig aangetoond door Jansen en Mazur<sup>35) 36) 37)</sup>). Het is daarbij niet uitgesloten dat de laag- en hoogfrequente moleculaire polariseerbaarheid - en bovenstaande resultaten wijzen in die richting - op verschillende wijze worden beïnvloed.

In tabel VII zijn een aantal stoffen opgenomen met sterk polaire bindingen in het molecuul, die nochtans tengevolge van een optredend centrum van symmetrie geen permanent dipoolmoment bezitten. De hierbij voorkomende verschillen tussen  $\partial \epsilon/\partial T$  en  $\partial n^2/\partial T$  - evenals tussen  $\epsilon$  en  $n_p^2$  - zijn aanzienlijk

Tabel VI

Vergelijking van diëlectrische en optische grootheden voor niet-polaire stoffen met kleine atoompolarisatie.

	$\epsilon$	$n_D^2$	$10^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$	$10^2 \frac{\partial n^2}{\partial T}$	$10^2 \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$	Lit.
n-pentaaan	1,844	1,843	-0,160	-0,153	0,154	(a, b)
n-hexaaan	1,890	1,891	-0,155	-0,150	0,137	(a, b)
n-heptaaan	1,924	1,926	-0,140	-0,141	0,124	(a, c)
2-methylhexaaan	1,919	1,918	-0,14	-0,142	0,127	(a, d)
3-methylhexaaan	1,927	1,928	-0,14	-0,142	(0,119)	(d)
3-ethylpentaan	1,939	1,942	-0,146	-0,142	0,126	(c, d)
2,2-dimethylpentaan	1,912	1,910	-0,146	-0,144	0,129	(a, d)
2,3-dimethylpentaan	1,939	1,938	-0,15	-0,140	0,123	(a, d)
2,4-dimethylpentaan	1,914	1,909	-0,15	-0,145	0,130	(a, d)
3,3-dimethylpentaan	1,937	1,935	-0,15	-0,139	0,121	(a, d)
2,2,3-trimethylbutaan	1,927	1,930	-0,13	-0,140	0,123	(a, d)
n-octaaan	1,948	1,954	-0,130	-0,130	0,114	(a, b)
2,2,4-trimethylpentaan	1,940	1,936	-0,142	-0,135	0,119	(a, c)
n-nonaan	1,972	1,976	-0,135	-0,125	0,106	(b)
n-decaan	1,991	1,994	-0,130	-0,122	0,103	(b)
n-undecaan	2,005	2,009	-0,125	-0,120	0,097	(b)
n-dodecaan	2,014	2,021	-0,120	-0,120	0,097	(d)
cyclohexaaan	2,023	2,034	-0,160	-0,155	0,119	(a, e)
benzeen	2,284	2,253	-0,200	-0,192	0,122	(e)
p-xyleen	2,270	2,238	-0,160	-0,156	0,101	(e)

a) J. P. Wibaut et al. Rec. Trav. Chim. 58 (1939) 329b) A. F. Shepard et al. J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 1948c) D. B. Brooks et al. J. Res. N. B. S. 24 (1940) 33

d) F. B. Rossini et al. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh 1953

e) A. F. Forziati et al. J. Res. N. B. S. 36 (1946) 129.

Tabel VII

Vergelijking van diëlectrische en optische grootheden voor niet-polaire stoffen met grote atoompolarisatie.

	$\epsilon$	$n_D^2$	$10^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$	$10^2 \frac{\partial n^2}{\partial T}$	$10^2 \frac{2\epsilon+1}{3\epsilon(\epsilon-1)} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$	$10^2 \frac{2n^2+1}{3n^2(n^2-1)} \frac{\partial n^2}{\partial T}$	$10^2 \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$	Lit.
p-dichloorbenzeen *)	2,41	2,330	-0,18	-0,154	-0,103	-0,094	0,094	(a, b)
tetrachloorkoolstof	2,238	2,130	-0,200	-0,166	-0,132	-0,121	0,121	(c)
tetrachloorethyleen	2,30	2,190	-0,20	-0,16	-0,125	-0,110	0,101	(d)
1,4-dioxaan	2,200	2,028	-0,170	-0,120	-0,116	-0,097	0,110	(d)

\*) T = 50°C.

a) J. Kalff, Dissertatie, Amsterdam 1924

b) H. Perkin, J. Chem. Soc. 69 (1896) 1025c) M. A. Zmaczynski, Roczniki Chem. 16 (1936) 486d) J. Timmermans, J. Chim. Phys. 27 (1930) 401J. Chim. Phys. 34 (1937) 693

groter, dan in het vorige geval. In verband hiermede kan nu niet worden volstaan met een vergelijking van beide eerstgenoemde grootheden alleen, maar moeten deze worden beschouwd in samenhang met de andere factoren in  $\epsilon$  en  $n^2$  in combinatie waarmee deze grootheden in de vergelijkingen voorkomen (kolom 6 en 7). Nog duidelijker dan in het geval van de koolwaterstoffen blijkt hier  $\phi(n^2) < \phi(\epsilon)$ . Het hierdoor veroorzaakte verschil in de met beide methoden te berekenen "molecuulstraal" zal slechts in zeer beperkte mate worden gecompenseerd door de met  $\phi$  verbonden factoren  $\{(2n^2+1)/(n^2-1)\}^2$  resp.  $\{(2\epsilon+1)/(\epsilon-1)\}^2$  zodat in deze gevallen nog sterker dan bij de koolwaterstoffen de "optische holtestraal" groter is dan de "diëlectrische holtestraal".

De door Pijpers<sup>25)</sup> op basis van zijn experimentele gegevens uitgevoerde berekeningen leidden tot resultaten, die - afgezien van die voor n-hexaan - in overeenstemming zijn met de op grond van het bovenstaande te verwachten algemene tendenzen:

- een "holtestraal" berekend uit optische gegevens leidt tot grotere waarde dan wanneer de berekeningen worden gebaseerd op diëlectrische gegevens.
- het verschil tussen beide waarden zal des te groter zijn naarmate  $\epsilon$  en  $n^2$  meer verschillen, dat wil zeggen naarmate de infrarood adsorptie (atoompolarisatie) groter is.

In het kader van de reeds aangegeven oorzaken voor de geconstateerde discrepantie kan nog worden opgemerkt dat geenszins bekend is in hoeverre de atoompolarisatie een eigenschap is van een individueel molecuul en in hoeverre het resultaat van een coöperatief proces van meerdere moleculen. Mocht het laatste voor een belangrijk deel het geval zijn dan is in de atoompolarisatie een afhankelijkheid van de temperatuur te verwachten, die in feite de oorzaak voor het verschillend gedrag bij temperatuurvariatie van de hoog- en laagfrequent polariseerbaarheid zou kunnen zijn. In het algemeen ontbreken voldoende nauwkeurige gegevens voor gas- en vloeistoffase, nodig om dit na te gaan.

Uit het voorgaande is duidelijk gebleken, dat de veronderstelling van een voor een molecuul karakteristieke molecuulstraal binnen het kader van de Onsager-theorie slechts op beperkte wijze in overeenstemming kan worden gebracht met de experimentele resultaten voor niet-polaire vloeistoffen. De afwijkingen van de vergelijkingen van Clausius-Mossotti en Lorentz-Lorenz zijn niet dusdanig éénduidig samenhangend met deze conceptie en bovendien niet zo nauwkeurig te bepalen, dat uit deze afwijkingen een betrouwbare waarde voor de molecuulstraal zou kunnen worden berekend. De invloed van andere oorzaken die tot afwijkingen in deze betrekkingen leiden is daarvoor vaak te groot. Dat dit ook het geval is voor polaire stoffen, blijkt uit de dissertaties van van Velden<sup>38)</sup> en van Meurs<sup>39)</sup>, waar hoogst onwaarschijnlijke waarden voor deze molecuulstralen worden vermeld.

Gezien de regelmatig terugkerende suggestie (bijvoorbeeld door Work<sup>40)</sup>) dat een juiste invoering van deze grootheden bij de berekening van dipoolmomenten uit de experimentele gegevens van vloeistoffen zou leiden tot waarden, meer in overeenstemming met die verkregen uit metingen aan de gasfase, zal in de volgende paragrafen het effect van deze veronderstelling nader worden onderzocht, mede in vergelijking met andere verschijnselen waardoor afwijkingen worden veroorzaakt. Voor het verkrijgen van een globaal inzicht zal het nuttig blijken te zijn gebruik te maken van de reeds afgeleide betrekkingen. Ondanks de reeds aangevoerde bedenkingen zal daarbij worden verondersteld dat de grootheid  $\phi$  gegeven door (53) en/of (60) voor elke stof éénduidig bepaald is.

#### II. 4. Verdunde oplossingen.

Voor verdunde oplossingen van polaire moleculen in niet-polaire oplosmiddelen kan (40) worden generaliseerd tot:

$$(61) \quad \frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{9\epsilon} \left\{ (1-x)M_1 + x M_2 \right\} v = \frac{4\pi}{3} N_A \left\{ (1-x) \frac{\alpha_1}{1-f_1\alpha_1} + x \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + x \frac{1}{(1-f_2\alpha_2)^2} \frac{\mu^2}{3kT} \right\},$$

waarin de symbolen dezelfde betekenis hebben als in de gegeneraliseerde Debije-vergelijking (6) en de reactieveld-factoren gegeven worden door:

$$(62) \quad f_1 = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{1}{r_1^3},$$

$$(63) \quad f_2 = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{1}{r_2^3}.$$

Een analoog procedé als toegepast op de Debije-vergelijking (differentiëren naar  $x$  en overgaan naar de limiet  $x=0$ ) levert:

$$(64) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left\{ \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + \frac{1}{(1-f_2\alpha_2)^2} \frac{\mu^2}{3kT} \right\}_{x=0} =$$

$$= \frac{2\epsilon_1^2+1}{9\epsilon_1^2} M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{(\epsilon_1-1)(2\epsilon_1+1)}{9\epsilon_1} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} - \frac{(\epsilon_1-1)(2\epsilon_1+1)}{9\epsilon_1} M_1 v_1 \frac{\alpha_1}{1-f_1\alpha_1} \left( \frac{\partial f_1}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

Deze vergelijking, door Scholte<sup>18)19)</sup> reeds afgeleid, wordt door hem vereenvoudigd door het invoeren van de veronderstelling, dat de laatste term in het rechterlid klein is ten opzichte van de som van de beide voorafgaande termen (geschatte waarde 1 à 1/4%), zodat deze term kan worden verwaarloosd. Daarmede is dan de in de oorspronkelijke vergelijking geïntroduceerde extra parameter  $r_1$  op eenvoudige wijze geëlimineerd. Aangezien echter de eerste term in het rechterlid van (64) in hoofdzaak alléén bepalend is voor de grootte van het te berekenen dipoolmoment (zoals zal worden aangetoond is deze term het equivalent van de Higasi-benadering) is een vereenvoudiging op deze wijze in het algemeen echter niet geoorloofd. Enige voorbeelden waar verwaarlozing van deze term tot afwijkende resultaten leidt, zijn te vinden in de dissertatie van Béguin<sup>41)</sup> (blz. 50).

Een andere mogelijkheid  $r_1$  te elimineren wordt gegeven door het introduceren van de Onsager-relatie in de vorm van vergelijking (46) voor het zuivere oplosmiddel. Eenvoudigheidshalve wordt daarbij verondersteld, dat  $r_1$  niet afhankelijk is van de aanwezigheid en de concentratie van de opgeloste stof. De laatste term in (64) is dan te schrijven als:

$$- \frac{2(\epsilon_1-1)^2}{27\epsilon_1^2} M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

Voor  $\epsilon_1 = 2$  is dit ongeveer 7.5% van de eerste term. Het bovenstaande ingevoerd in (64) geeft:

$$(65) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left\{ \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + \frac{1}{(1-f_2\alpha_2)^2} \frac{\mu^2}{3kT} \right\}_{x=0} =$$

$$= \frac{1}{3} \left( \frac{2\epsilon_1+1}{3\epsilon_1} \right)^2 M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{(\epsilon_1-1)(2\epsilon_1+1)}{9\epsilon_1} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}.$$

Wordt in één of andere vorm gebruik gemaakt van de Böttcher-modificatie, dan is de bedoelde term in absolute waarde nog groter dan boven aangegeven -  $\alpha_1/r_1^3$  is in dat geval zoals aangetoond groter dan volgend uit de Onsager-relatie - en verwaarlozing is nog minder gerechtvaardigd. De Böttcher-modificatie kan worden ingevoerd met behulp van vergelijking (58). De laatste term in (64) kan dan worden geschreven, bij verwaarlozing van hogere machten in  $\phi_1$ , als:

$$-\frac{2(\epsilon_1-1)^2}{27\epsilon_1^2} M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{2\epsilon_1+1}{\epsilon_1-1} \right)^2 \phi_1 \right\}$$

wat leidt tot een eenvoudige correctiefactor in de eerste term van (65):

$$(66) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left\{ \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + \frac{1}{(1-f_2\alpha_2)^2} \frac{\mu^2}{3kT} \right\}_{x=0} = (1-\phi_1) \frac{1}{3} \left( \frac{2\epsilon_1+1}{3\epsilon_1} \right)^2 M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{(\epsilon_1-1)(2\epsilon_1+1)}{9\epsilon_1} \left\{ M_2 v_1 + M_2 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}.$$

De in deze vergelijking voorkomende microscopische grootheden  $\alpha_2$  en  $r_2$  laten zich op eenvoudige wijze vervangen door enige macroscopische grootheden kenmerkend voor de zuivere opgeloste stof, zoals het specifiek volume  $v_2$ , de hoogfrequent diëlectrische constante  $\epsilon_{\infty,2}$  en de correctiegrootheid samenhangend met het constant zijn van de "straal" der opgeloste moleculen:

$$(67) \quad \phi_2 = 1 + \frac{3\epsilon_{\infty,2}(\epsilon_{\infty,2}-1)}{2\epsilon_{\infty,2}+1} \frac{\partial \ln v_2 / \partial T}{\partial \epsilon_{\infty,2} / \partial T}.$$

Dit kan worden gedaan met behulp van de volgende betrekkingen, die uit de voorgaande resultaten zijn af te leiden indien de termen van hogere orde in  $\phi_2$  worden weggelaten.

$$(68) \quad (1-f_2\alpha_2)_{x=0} = \frac{3(2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2})}{(2\epsilon_1+1)(\epsilon_{\infty,2}+2)} \left( 1 - \frac{3\epsilon_{\infty,2}}{2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2}} \cdot \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_{\infty,2}-1} \cdot \frac{2\epsilon_{\infty,2}+1}{\epsilon_{\infty,2}+2} \phi_2 \right).$$

$$(69) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left( \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} \right)_{x=0} = \frac{(\epsilon_{\infty,2}-1)(2\epsilon_1+1)}{3(2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2})} \left\{ 1 + \frac{\epsilon_{\infty,2}+1}{(2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2})(\epsilon_{\infty,2}-1)} (\epsilon_1-\epsilon_{\infty,2}) \phi_2 \right\} M_2 v_2.$$

Daar zowel  $(\epsilon_1-\epsilon_{\infty,2})$  als  $\phi_2$  klein zijn ten opzichte van 1 kunnen termen waarin beide factoren voorkomen in eerste benadering worden verwaarloosd. De betrekkingen (68) en (69) worden daardoor vereenvoudigd tot:

$$(70) \quad (1-f_2\alpha_2)_{x=0} = \frac{3(2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2})}{(2\epsilon_1+1)(\epsilon_{\infty,2}+2)} \left( 1 - \frac{2\epsilon_1+1}{\epsilon_1+2} \phi_2 \right),$$

$$(71) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left( \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} \right)_{x=0} = \frac{(\epsilon_{\infty,2}-1)(2\epsilon_1+1)}{3(2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2})} M_2 v_2.$$

Vergelijking (71) is ook af te leiden door rechtstreeks gebruik te maken van de Onsager-relatie voor de zuivere opgeloste stof:  $\alpha_2/r_2^3 = (\epsilon_{\infty,2}-1)/(\epsilon_{\infty,2}+2)$ , waaruit blijkt dat het toepassen van de Böttcher-modificatie in deze term slechts correcties van de tweede orde veroorzaakt.

Een aanmerkelijke vereenvoudiging kan nog worden verkregen indien gebruik wordt gemaakt van de veronderstelling dat de molaire volumina additief zijn (evenals in hoofdstuk I. 4.). Uit (71) en (36) volgt dan:

$$(72) \quad \frac{4\pi}{3} N_A \left( \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} \right)_{x=0} = \frac{(\epsilon_{\infty,2}-1)(2\epsilon_1+1)}{3(2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2})} \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\}.$$

Gecombineerd met (61) onder verwaarlozing van termen met hogere machten dan de eerste in  $(\epsilon_1-\epsilon_{\infty,2})$  geeft dit:

$$(73) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT} \frac{1}{(1-f_2\alpha_2)_{x=0}^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{2\epsilon_1+1}{3\epsilon_1} \right)^2 \left[ (1-\phi_1) M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1-\epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right].$$

Met behulp van (70) is dit om te vormen tot:

$$(74) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT} = 3 \left( 1 - \frac{2\epsilon_1+1}{\epsilon_1+2} \phi_2 \right)^2 \left( \frac{2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2}}{3\epsilon_1(\epsilon_{\infty,2}+2)} \right)^2 \left[ (1-\phi_1) M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1-\epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right].$$

een vergelijking waarin behoudens  $\mu$  geen onbekende microscopische parameters meer voorkomen.

Een betrekking overeenkomstig de oorspronkelijke theorie van Onsager is hieruit eenvoudig te verkrijgen door te stellen  $\phi_1 = \phi_2 = 0$ :

$$(75) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT} = 3 \left( \frac{2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2}}{3\epsilon_1(\epsilon_{\infty,2}+2)} \right)^2 \left[ M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1-\epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right].$$

Zou (75) een goede formule zijn om het gasfase-dipoolmoment te bepalen, dan volgt in combinatie met (39) hieruit direct:

$$(76) \quad \frac{\mu_{opl}}{\mu_{gas}} = \frac{3\epsilon_1(\epsilon_{\infty,2}+2)}{(2\epsilon_1+\epsilon_{\infty,2})(\epsilon_1+2)},$$

een reeds door Onsager<sup>20)</sup> afgeleide betrekking. De in (76) gegeven relatie is slechts van historische betekenis. Zij impliceert namelijk dat een negatief oplosmideleffect ( $\mu_{opl} < \mu_{gas}$ ) slechts mogelijk zou zijn voor die stoffen waarvan de hoogfrequent diëlectrische constante kleiner is dan de statische diëlectrische constante van het oplosmiddel ( $\epsilon_{\infty,2} < \epsilon_1$ ), hetgeen geenszins overeenstemt met de experimentele resultaten waarin negatieve oplosmideleffecten het meest voorkomende verschijnsel zijn, ook voor die stoffen, waarvoor reeds geldt  $(n^2)_{\infty}^* > \epsilon_1$ .

Levert de oorspronkelijke Onsager-theorie slechts negatieve oplosmideleffecten voor het geval  $\epsilon_1-\epsilon_{\infty,2} > 0$ , toepassing van de Böttcher-modificatie voorspelt een nog geringer voorkomen van dit ver-

schijnsel. Verwaarlozen we in (74), zoals reeds eerder gedaan, hogere orde correcties dan ontstaat:

$$(77) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT} = \frac{3}{(\epsilon_1+2)^2} \left[ M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right] \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{2\epsilon_1+1}{\epsilon_1+2} \phi_2 \right\}^2 \left\{ 1 + \frac{2(\epsilon_1-1)}{3\epsilon_1(\epsilon_1+2)} (\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}) \right\}^2.$$

Hierdoor wordt een vergelijking verkregen, die kan worden gezien als een modificatie van (39). Een negatief oplosmideleffect kan daarom nu slechts worden verwacht indien  $\epsilon_{\infty,2}$  zo klein zou zijn, dat zou gelden:

$$(78) \quad \epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2} > \frac{3\epsilon_1(\epsilon_1+2)}{2(\epsilon_1-1)} \left( \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{2\epsilon_1+1}{\epsilon_1+2} \phi_2 \right),$$

waarbij de grootheden  $\phi_1$  en  $\phi_2$  in het rechterlid overeenkomstig hun aard positieve grootheden zijn.

Verwaarlozing van de correctiefactoren in (77) geeft vergelijking (39). Dit betekent in feite dat (39) kan worden beschouwd als te zijn gebaseerd op de Onsager-theorie. Hetzelfde geldt voor de vergelijkingen van Hedestrand (11) en Cohen Henriquez (19), die eveneens met enige geringe wijzigingen in de benaderingen uit (61) zijn te verkrijgen. Voor de vergelijking van Debije (10) geldt dit in veel mindere mate. Voor toepassing van deze berekeningsmethode moet in het algemeen dan ook gebruik worden gemaakt van kleinere concentraties dan voor de andere methoden (zie hoofdstuk IV. 2).

Er kan nog worden opgemerkt, dat verwaarlozing van alle correcties,  $\phi_1 = \phi_2 = \epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2} = 0$ , vergelijking (77) doet overgaan in de door Higasi voorgestelde simplificatie (vergelijking 20). De door Scholte aangegeven methode om  $r_1$  te elimineren geeft een extra factor  $3(2\epsilon_1^2+1)/(2\epsilon_1+1)^2$  in deze betrekking, die, doordat hij groter is dan 1, negatieve oplosmideleffecten zal compenseren, maar waarvoor echter geen steekhoudende theoretische rechtvaardiging is te geven.

Het is duidelijk, dat bovenstaande beschouwingen niet leiden tot ook maar een globale beschrijving van het oplosmideleffect zoals dat uit vele experimentele resultaten bekend is, en dat andere oorzaken dan alleen het "reactieveld" en een "constante molecuulstraal" voor de waargenomen verschillen verantwoordelijk zullen zijn.

## II. 5. Anisotropie en afwijkingen van de bolvorm.

Bij de pogingen om voor het oplosmideleffect een nadere verklaring te vinden in overeenstemming met de experimentele resultaten is veel aandacht besteed aan de anisotropie in de polariseerbaarheid van de moleculen samenhangend met de omstandigheid, dat de moleculen in het algemeen niet bolvormig zijn. Aanvankelijk binnen het kader van de theorie van Debije (zie bijvoorbeeld Raman en Krishnan<sup>13</sup>), Frank<sup>14</sup>, Higasi<sup>15</sup>), later in combinatie met de theorie van het reactieveld volgens Onsager (Ross en Sack<sup>42</sup>, Scholte<sup>18</sup> 43).

Teneinde onoverkomelijke mathematische problemen te vermijden worden de moleculen in het algemeen gidealiseerd tot ellipsoïden, waarvan de afmetingen zo nauw mogelijk aansluiten aan de werkelijke vorm van het molecuul. De door Scholte op deze basis gegeven methode voor de berekening van dipoolmomenten is geheel analoog aan die voor bolvormige moleculen als behandeld in de voorgaande paragraaf. De daar gegeven nadere analyse kan dan ook zonder meer op het onderhavige geval worden overgebracht. Zich beperkende tot die moleculen, waarbij het dipoolmoment is gelegen in één van de hoofdasen van de

ellipsoïde, wordt op grond van energiebeschouwingen aangetoond, dat (61) dan kan worden gegeneraliseerd tot:

$$(79) \quad \frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{9\epsilon} \{(1-x)M_1 + xM_2\} v = \frac{4\pi}{3} N_A \left[ (1-x) \frac{\alpha_1}{1-f_1\alpha_1} + x \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + x \frac{2\epsilon+1}{3\{\epsilon-(\epsilon-1)A_\mu\}} \frac{1}{(1-f_\mu\alpha_\mu)^2} \frac{\mu^2}{3kT} \right].$$

Hierin is  $\alpha_\mu$  de polariseerbaarheid van het molecuul in de richting van de dipool, en hebben de overige symbolen de volgende betekenis:

$$(80) \quad f_1 = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{1}{r_1^3},$$

$$(81) \quad f_2 = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{1}{abc}, \quad (\text{a, b en c zijn de halve hoofdassen van de ellipsoïde}).$$

$$(82) \quad f_\mu = \frac{3A_\mu(1-A_\mu)(\epsilon-1)}{\epsilon-(\epsilon-1)A_\mu} \frac{1}{abc},$$

$$(83) \quad A_\mu = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)^{3/2}(s+b^2)^{1/2}(s+c^2)^{1/2}}. \quad (\mu \text{ in de richting van a}).$$

De depolariserende factor  $A_\mu$  hangt slechts af van de onderlinge verhoudingen van a, b en c en niet van de absolute waarden van deze grootheden. In het algemeen behoort bij elke hoofdas een depolariserende factor, waarvoor dan geldt:

$$(84) \quad \sum_{i=1}^3 A_i = 1.$$

Deze depolariserende factoren zijn analoog aan de uit de theorie der magnetische verschijnselen bekende demagnetiserende factoren en als zodanig uitgebreid getabelleerd door Osborn<sup>44)</sup> en Stoner<sup>45)</sup>.

In feite treden ook anisotropie-effecten op in de termen voor de inductiepolarisatie. Met behulp van vergelijking (84) kan worden aangetoond dat deze afwijkingen klein zijn in vergelijking met het effect in de oriëntatiepolarisatie. Zelfs voor moleculen met een grote anisotropie komt Böttcher<sup>46)</sup> op grond van enigszins andere overwegingen tot dezelfde conclusie.

Analoog aan de in de vorige paragraaf gebruikte procedure en met behulp van de daar gemaakte veronderstellingen kan uit (79) een vergelijking overeenkomende met (73) worden afgeleid:

$$(85) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT} \frac{1}{(1-f_\mu\alpha_\mu)_{x=0}^2} \frac{2\epsilon+1}{3\{\epsilon-(\epsilon-1)A_\mu\}} = \frac{1}{3} \left( \frac{2\epsilon+1}{3\epsilon} \right)^2 \left[ (1-\phi_1)M_1v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right].$$



Ten aanzien van de in bovenstaande vergelijking voorkomende parameters  $\alpha_\mu$  en  $A_\mu$  kan worden opgemerkt dat deze in het door Scholte gebruikte model (een ellipsofde met een over het gehele volume uitgespreide homogene polariseerbaarheid) niet onafhankelijk zijn. Indien  $\epsilon_1$  de diëlectrische constante is karakteristiek voor de ellipsofde, dan wordt  $\alpha_\mu$  gegeven door:

$$(86) \quad \alpha_\mu = \frac{\epsilon_1 - 1}{3\{1 + (\epsilon_1 - 1)A_\mu\}} \text{ abc.}$$

$\epsilon_1$  is een soort "interne" diëlectrische constante, niet noodzakelijkerwijs identiek aan de macroscopische grootheid  $\epsilon_{\infty,2}$ . Het laatste is alleen het geval indien de Onsager-relatie als geldend wordt beschouwd voor de zuivere opgeloste stof. Met behulp van de veronderstelling dat het volume van het ellipsofdale molecuul uit de theorie van Scholte gelijk is aan die van het bolvormige molecuul uit de theorie van Onsager (gelijkblijvend "vrij-volume"), is op grond van (58) eenvoudig in te zien dat de volgende relatie zal gelden:

$$(87) \quad \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = \frac{\epsilon_{\infty,2} - 1}{\epsilon_{\infty,2} + 2} \left\{ 1 + \frac{9\epsilon_{\infty,2}(2\epsilon_{\infty,2} + 1)}{2(\epsilon_{\infty,2} + 2)(\epsilon_{\infty,2} - 1)^2} \phi_2 \right\}.$$

Introductie van het bovenstaande en verwaarlozing van correcties van hogere orde doet (85) overgaan in:

$$(88) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT} = \frac{\epsilon_1 + 2}{3\epsilon_1} \cdot \frac{\epsilon_1 + (\epsilon_{\infty,2} - \epsilon_1)A}{1 + (\epsilon_{\infty,2} - 1)A} \left\{ \frac{2\epsilon_1 + 1}{3\{\epsilon_1 - (\epsilon_1 - 1)A\}} \right\} \left\{ 1 - \frac{2\epsilon_1 + 1}{\epsilon_1 + 2} \phi_2 \right\}^2 \times$$

$$\times \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left[ (1 - \phi_1) M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right].$$

In (88) is de eerste factor in het rechterlid identiek met de door Ross en Sack<sup>42)</sup> afgeleide verhouding  $\mu_{\text{gas}}^2 / \mu_{\text{opl}}^2$ , (vergelijking 93), terwijl de tweede factor, eveneens afhankelijk van  $A = A_\mu$ , bij genoemde auteurs ontbreekt. Dit laatste wordt veroorzaakt doordat door deze auteurs impliciet als resultaat van een middelingsproces het oriënterende veld genomen wordt voor een bolvormige holte. Voor de bol geldt  $A = 1/3$  en in dat geval reduceert deze factor tot 1. In de door W. F. Brown<sup>47)</sup> gegeven afleiding voor de betrekking van Ross en Sack wordt dit middelingsprocedé, zij het niet nadrukkelijk, toch meer expliciet geïntroduceerd.

Ten aanzien van de factoren betrekking hebbend op het constant zijn van de molecuulstraal kan worden opgemerkt dat deze analoog zijn aan die afgeleid voor bolvormige moleculen (vergelijking 74). In het algemeen zullen zij dus in het te berekenen moment een negatieve bijdrage leveren. De aanwezigheid van de factor met  $\phi_2$  wijst erop dat de formule van Ross en Sack afhankelijk is van de Onsager-relatie, dit in tegenstelling tot de door Brown<sup>47)</sup> gedane suggestie van het tegendeel. De introductie van  $\epsilon_1 = \epsilon_{\infty,2}$  door hem gebruikt, is namelijk een vorm van de Onsager-relatie, zij het dan voor de zuivere opgeloste stof.

Zoals reeds opgemerkt is de reactieveld-factor (82) afgeleid voor een ellipsofde met homogene polariseerbaarheid en niet voor een in het centrum van de ellipsofde geplaatste puntvormige polariseerbaarheid als gebruikelijk voor bolvormige moleculen. Voor dit laatste model leiden beide methoden tot hetzelfde resultaat, wat echter niet het geval is voor ellipsofdale moleculen. Door Buckley en Maryott<sup>48)</sup> is de reactieveld-factor voor een puntvormige dipool in het centrum van een ellipsofdale holte binnen een diëlectricum berekend, indien de dipool in de richting van een der hoofdasen is gelegen. Als resultaat

wordt een reeks gevonden waarvan de termen bestaan uit een nogal gecompliceerde combinatie van Legendre-functies van de eerste en tweede soort. In deze reeks is de eerste term identiek aan (82) en van de overige termen kan worden aangetoond dat deze slechts kwadratische en hogere machten van  $(A-1/3)$  bevatten (Hobson<sup>49</sup>).

Aangezien het model van een puntvormige polariseerbaarheid niet noodzakelijkerwijs meer realistisch is dan een gespreide polariseerbaarheid, daarentegen wel tot aanmerkelijk gecompliceerder uitdrukkingen leidt, lijkt het niet redelijk deze resultaten in het voorafgaande in te voegen. Het geeft echter wel aanleiding tot de veronderstelling dat de correcties van de tweede orde in  $(A-1/3)$  in (88) weinig zinvol zullen zijn. Worden deze termen van de tweede orde verwaarloosd en bovendien termen met producten van  $(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2})$  en  $(A-1/3)$ , wat gezien de nauwkeurigheid waarmee deze grootheden bekend zijn alleszins verantwoord is, dan is (88) te vereenvoudigen tot:

$$(89) \quad \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \mu^2}{3kT} = \left\{ 1 + \frac{2(\epsilon_1 - 1)}{3\epsilon_1(\epsilon_1 + 2)} (\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}) \right\}^2 \left\{ 1 - \frac{9\epsilon_1(\epsilon_1 - 1)}{2(2\epsilon_1 + 1)(\epsilon_1 + 2)} (A-1/3) \right\}^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{2\epsilon_1 + 1}{\epsilon_1 + 2} \phi_2 \right\}^2 \\ \times \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left[ M_1 v_1 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_{x=0} + (\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}) \left\{ M_2 v_1 + M_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} \right].$$

De eerste en derde factor in het rechterlid van (89) (samenhangend met het reactieveld, respectievelijk het constant zijn van het molecuulvolume) zijn identiek met de overeenkomstige factoren voor bolvormige deeltjes (vergelijking (77)) en de daar gemaakte opmerkingen zijn hier zonder meer van toepassing. In de middelste correctiefactor, veroorzaakt door de afwijkingen van de bolvorm, kan de tweede term zowel negatieve als positieve waarden aannemen. Voor bijvoorbeeld prolate sferoiden met het dipoolmoment in de richting van de lange as geldt:  $(A-1/3) < 0$ , terwijl voor oblate sferoiden met het dipoolmoment in de richting van de korte as het omgekeerde het geval is:  $(A-1/3) > 0$ . Voor bolvormige deeltjes geldt  $(A-1/3) = 0$  en daarvoor reduceert (89) als te verwachten tot (77).

Indien de anisotropie in de polariseerbaarheid van de moleculen door de vorm wordt bepaald zal het teken van de Kerr-constante tegengesteld zijn aan die van  $(A-1/3)$  (zie Stuart<sup>50</sup>), blz. 424). Het is uit (89) duidelijk, dat de voor het eerst door Goss<sup>47</sup>) geformuleerde stelling, dat het oplosmideffect optredend bij de bepaling van dipoolmomenten uit metingen aan verdunde oplossingen eveneens van tegengesteld teken als de Kerr-constante zal zijn, slechts geldigheid bezit voorzover de andere correctiefactoren verwaarloosbaar zijn. De mogelijkheid van de door Le Fèvre en medewerkers<sup>52</sup>) experimenteel gevonden afwijkingen van de "Kerr-constante regel" is met behulp van het gebruikte model eenvoudig in te zien, daar het teken van de totale correctie onder andere mede bepaald wordt door de grootte van  $\epsilon_{\infty,2}$ , zoals reeds door Ross en Sack<sup>42</sup>) is opgemerkt.

Uit (89) volgt eveneens, dat er in het algemeen geen lineair verband bestaat tussen  $\mu_{\text{gas}}/\mu_{\text{op1}}$  en één of andere eenvoudige functie van  $\epsilon_1$ , zoals verschillende empirische formules suggereren. Een aantal van de voorgestelde betrekkingen kunnen echter als verdergaande benaderingen uit het voorgaande worden afgeleid.

Voor  $(A-1/3) = \phi_1 = \phi_2 = 0$  (geen correctie voor afwijkingen van de bolvorm en het vrij-volume) gecombineerd met de veronderstelling  $\epsilon_{\infty,2} = 1$  (reactieveld berekend voor niet polariseerbare dipool) vinden we bijvoorbeeld een analogon in vorm van de formule van Müller<sup>53</sup>):

$$(90) \quad \frac{\mu_{\text{op1}}^2}{\mu_{\text{gas}}^2} = 1 - \frac{4}{3\epsilon_1(\epsilon_1 + 2)} (\epsilon_1 - 1)^2 \approx 1 - c (\epsilon_1 - 1)^2.$$

De in (90) voorkomende constante  $c$  verschilt voor de gebruikelijke oplosmiddelen echter aanzienlijk van de door Müller bepaalde experimentele waarde.

Wordt daarentegen de invloed van het reactieveld buiten beschouwing gelaten met de correctie voor het vrij-volume, dan rest slechts:

$$(91) \quad \frac{\mu_{opl}}{\mu_{gas}} = 1 + \frac{9\epsilon_1(\epsilon_1-1)}{2(2\epsilon_1+1)(\epsilon_1+2)} (A-1/3) = 1 + \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_1} (A-1/3) \frac{9\epsilon_1^2}{2(2\epsilon_1+1)(\epsilon_1+2)}$$

De factor  $9\epsilon_1^2/2(2\epsilon_1+1)(\epsilon_1+2)$  is nagenoeg constant en gelijk aan 1:

$\epsilon_1$	$\frac{9\epsilon_1^2}{2(2\epsilon_1+1)(\epsilon_1+2)}$
2,00	0,90
2,25	0,96
2,50	1,04

Wordt voor deze factor de waarde 1 gesubstitueerd, dan resulteert de relatie van Frank<sup>14)</sup>:

$$(92) \quad \frac{\mu_{opl}}{\mu_{gas}} = 1 + \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_1} (A-1/3).$$

De laatste betrekking is identiek met de door Ross en Sack<sup>42)</sup> voorgestelde verbeterde formule van Higasi<sup>15)</sup>. De door de voorlaatste auteurs gegeven betrekking

$$(93) \quad \frac{\mu_{opl}}{\mu_{gas}} = \frac{1 + (\epsilon_{\infty,2}-1)A}{\epsilon_1 + (\epsilon_{\infty,2}-\epsilon_1)A} \frac{3\epsilon_1}{\epsilon_1+2}$$

reduceert voor  $\epsilon_{\infty,2} = \epsilon_1$  echter tot de oorspronkelijke formule van Higasi, die analoog is aan de betrekkingen voorgesteld door Goss<sup>54)</sup>, Sugden<sup>55)</sup> en Le Fèvre<sup>56)</sup> en waarbij de factor  $(\epsilon_1-1)/\epsilon_1$  in (92) is vervangen door  $3(\epsilon_1-1)/(\epsilon_1+2)$ . Deze door hen geconstateerde discrepantie - veroorzaakt door het weglaten van de vorm  $(2\epsilon_1+1)/3\{\epsilon_1 - (\epsilon_1-1)A\}$  uit (88) - kan, door deze factor in de berekeningen te betrekken dus eenvoudig worden opgeheven.

Voor de gebruikelijke oplosmiddelen  $2 < \epsilon_1 < 2,3$  is vergelijking (92) nagenoeg gelijk aan een door Conner en Smyth<sup>57)</sup> gegeven vergelijking:

$$(94) \quad \frac{\mu_{opl}}{\mu_{gas}} = 1 + 0,43 (\epsilon_1-1) (A-1/3).$$

Aangezien het oplosmideleffect klein is (enkele procenten van de bepaalde waarde van het dipoolmoment) en de dieëlectrische constante voor niet-polaire oplosmiddelen slechts een klein gebied in de buurt van 2 bestrijkt is het niet wel mogelijk op grond van de experimentele resultaten aan één van de gegeven betrekkingen, waarin een aan anisotropie gekoppeld vormeffect is opgenomen, een grotere algemene geldigheid toe te kennen dan aan de overige relaties. Dit wordt niet alleen veroorzaakt door de onnauwkeurigheden in de experimentele gegevens, maar ongetwijfeld ook door de omstandigheid dat de moleculen in het algemeen niet aan het behandelde model (pundipool in het centrum van een ellipsoïde) beantwoorden doch afwijkingen hiervan vertonen, waardoor nog gecompliceerder betrekkingen zullen optreden, die waarschijnlijk niet tot bovenstaande eenvoudige vormen zullen zijn terug te brengen.

Mogelijke andere effecten zijn bijvoorbeeld te verwachten doordat de anisotropie in de polariseerbaarheid niet geheel parallel loopt met de vorm of doordat het dipoolmoment excentrisch is gelegen in een niet ellipsoïdale holte. Nog een andere oorzaak voor het optreden van afwijkingen ligt in de mogelijkheid van een zekere ordening van de moleculen van het oplosmiddel in de directe omgeving van de dipolen, waardoor additionele permanente momenten kunnen gaan optreden. Dit verschijnsel kan zich ook voordoen bij een mengsel van meerdere niet-polaire stoffen (Buckingham en Pople<sup>58</sup>) en is dan experimenteel aantoonbaar (Pijpers<sup>25</sup>). Ingeval van polaire stoffen opgelost in een niet polair oplosmiddel doet dit verschijnsel zich voor als een extra bijdrage tot het oplosmiddeleffect (zie hoofdstuk IV. 4).

Verwerking van bovengenoemde invloeden in een theoretisch model vereist de invoering van nieuwe parameters die slechts tot op zekere hoogte met behulp van andersoortige experimenten zullen zijn te bepalen en waarmee zoals Cole<sup>59</sup> heeft opgemerkt: "... the cynic might attribute better agreement in particular cases to judicious choice of the parameters".

Gezien het bovenstaande moet helaas worden geconstateerd, dat een a priori berekening van het oplosmiddeleffect bij de bepaling van dipoolmomenten uit metingen aan verdunde oplossingen nagenoeg onmogelijk is. De bepaling van gasfase-dipoolmomenten uit metingen aan deze oplossingen zijn dan ook veel onbetrouwbaarder, dan wanneer deze worden bepaald uit metingen aan de gasfase. Daar vele stoffen, waaronder vooral de meer gecompliceerde, helaas niet toegankelijk zijn voor metingen in de gasfase, rest de onderzoeker slechts de mogelijkheid van metingen aan verdunde oplossingen, daar bij de behandeling van vele problemen de op deze wijze verkregen resultaten toch wel toereikend zijn voor het beoogde doel (zie hoofdstuk V). In hoeverre dan bij de verwerking van de experimentele gegevens aan één van de gegeven formules voor de berekening van het moment de voorkeur zal moeten worden gegeven wordt nagegaan in hoofdstuk IV.

## HOOFDSTUK III

## APPARATUUR EN MEETMETHODEN.

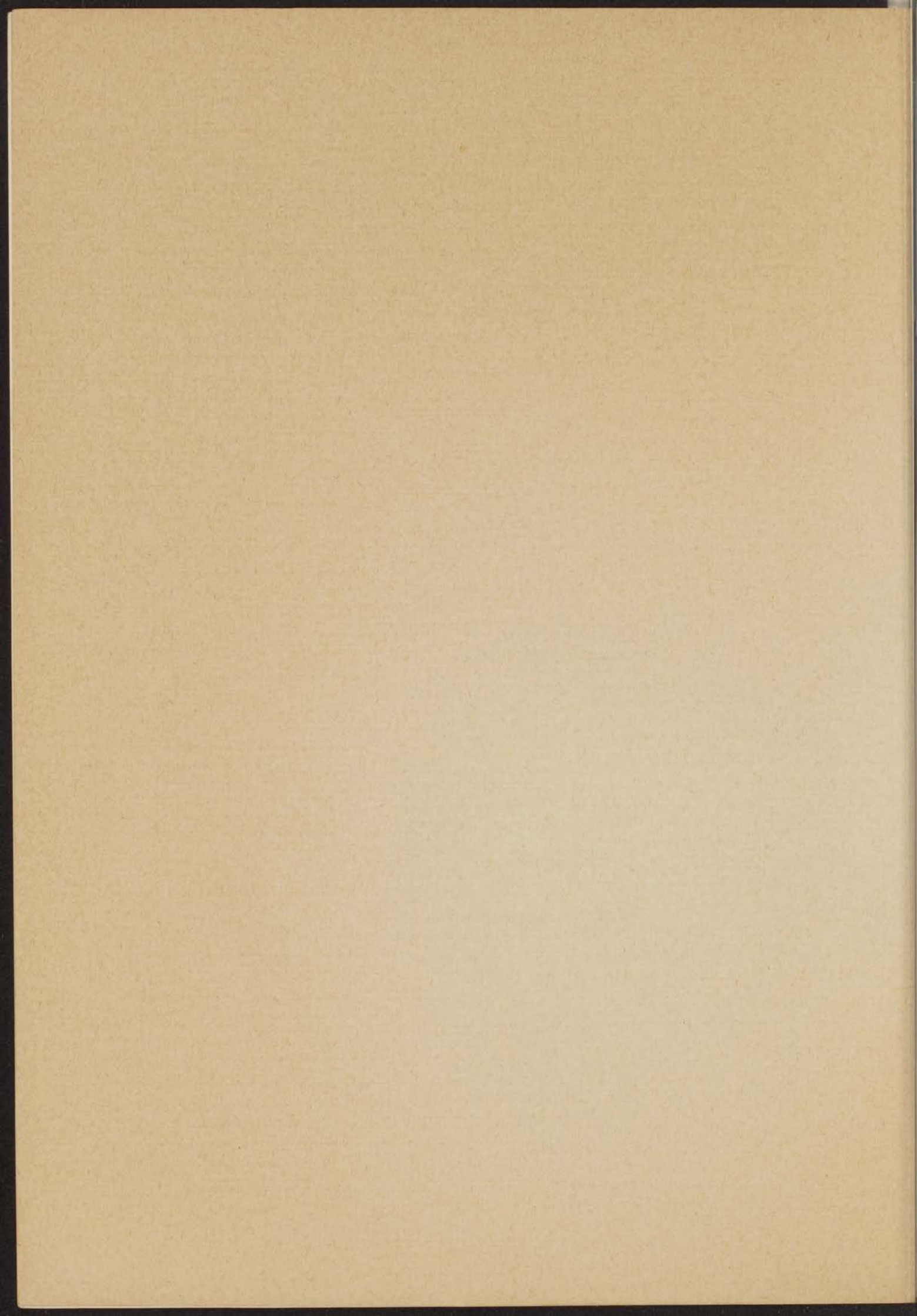
1. Diëlectrische constante.	45
2. Brekingsindex.	45
3. Dichtheid.	45

## HOOFDSTUK IV

## EXPERIMENTELE RESULTATEN I.

(Oplossingen van chloroform, nitrobenzeen en chloorcyclohexaan in cyclohexaan, tetrachloorkoolstof, benzeen en 1,4-dioxaan.)

1. Meetresultaten.	46
2. Toepassing van de berekeningsmethoden.	59
3. Correcties voor de atoompolarisatie.	67
4. Discussie van de resultaten.	69
a) Afhankelijkheid van de temperatuur.	69
b) De oplosmiddelen cyclohexaan, tetrachloorkoolstof en benzeen.	73
c) Het oplosmiddel 1,4-dioxaan.	75
d) Vergelijking met literatuurgegevens.	78
e) Conclusies.	79



### III. 1. Diëlectrische constante.

De diëlectrische constante werd bepaald met behulp van een methode gebaseerd op het principe van de Schering-brug bij een frequentie van 100kHz. Gebruik werd gemaakt van een meetcel en een opstelling (brug van General Radio, type 716C) als omschreven door F. C. de Vos<sup>60</sup>). In afwijking van het ter plaatse gestelde, kon bij nader onderzoek worden geconstateerd dat de "celconstante" (capaciteit van de lege cel) beschouwd over een langere tijd niet geheel invariant is, maar langzame min of meer periodieke veranderingen vertoont. IJking met cyclohexaan, waarvan de diëlectrische constante werd bepaald in een "absolute" cel (de Vos<sup>61</sup>), Dekker<sup>62</sup>) gaf voor de leegwaarde van de cel een variatie van 63.50 pF tot 64.15 pF. Regelmatig ijken van de cel met behulp van cyclohexaan, dat gedurende enige tijd is te bewaren zonder dat de diëlectrische constante merkbare veranderingen ondergaat was noodzakelijk ter verkrijging van onderling vergelijkbare gegevens. Deze ijkingen werden steeds uitgevoerd bij een temperatuur van 25°C.

Bij de berekening van de diëlectrische constante bij andere temperaturen (35°C en 45°C) uit de waargenomen capaciteitsverschillen werd verondersteld, dat de "celconstante" een temperatuurafhankelijke grootte is. De meetresultaten van het vergelijkend onderzoek bij meerdere temperaturen (hoofdstuk IV) bevatten aanwijzingen, dat dit niet geheel juist is, maar dat de "celconstante" op onregelmatige wijze fluctueert bij verandering van de temperatuur. Daardoor komen in de diëlectrische constanten gemeten bij de hogere temperaturen onzekerheden voor, ettelijke malen groter dan die overeenkomende met de onnauwkeurigheid in de temperatuur van het thermostaatwater ( $\pm 0.03^\circ\text{C}$ ).

Een en ander hangt waarschijnlijk samen met het in mechanisch opzicht onregelmatige gedrag van teflon, dat als isolator is gebruikt bij de bevestiging van de binnengeleider van de cel. Ter staving van deze veronderstelling kan nog worden aangevoerd, dat de gemeten capaciteitswaarde voor de gevulde cel enigermate afhankelijk is van de wijze waarop de meettemperatuur werd bereikt (door middel van verwarmen of afkoelen). Om de invloed van dit hystereseverijnsel zo goed als mogelijk uit de meetresultaten te weren werd gezorgd dat de meettemperatuur steeds van een lagere temperatuur af werd ingesteld. Hoewel de waarde hiervan voor de nauwkeurigheid in absolute zin twijfelachtig is zal het de vergelijkbaarheid van de waarnemingen bij één temperatuur bevorderen.

De afleesnauwkeurigheid van de standaardcapaciteit komt overeen met een onzekerheid van  $\pm 0,01\%$  in de gemeten diëlectrische constante. In verband met het bovenstaande is de werkelijke onnauwkeurigheid echter aanzienlijk groter.

### III. 2. Brekingsindex.

De brekingsindices werden bepaald met een refractometer van het Abbe-type (Bausch and Lomb precision-refractometer, type 33.45.03) met een afleesnauwkeurigheid van enige eenheden in de vijfde decimaal. Een complicatie is gelegen in de omstandigheid dat de vloeistof zich capillair opgezogen bevindt in een open spleet tussen twee prisma's, waardoor geringe wijzigingen in de samenstelling van een mengsel kunnen optreden tengevolge van het verschil in dampspanning van de componenten, voordat in het gehele prisma een zelfde temperatuur is gerealiseerd. Hierdoor kan de optredende fout in de brekingsindex voor oplossingen enige malen groter dan voor zuivere stoffen worden gesteld.

### III. 3. Dichtheid.

De dichtheden werden bepaald met behulp van enige pyknometers ter grootte van ongeveer 10 ml, die waren geijkt met behulp van gedestilleerd water. De pyknometers waren voorzien van een gecalibreerde hals, met een nauwkeurigheid in de volumeaflezing van ongeveer  $0,2 \text{ mm}^3$ . Bij de gewichtsbepaling (weegnauwkeurigheid 0.05 mg) werd gecorrigeerd voor de opwaartse druk van de lucht in afhankelijkheid van de barometerstand en de kamertemperatuur. De verkregen nauwkeurigheid in de dichtheid (en dus ook in het specifiek volume) is derhalve groter dan 0,01%. Voor verdere gegevens zij verwezen naar Scholte en de Vos<sup>63</sup>).

IV. 1. Meetresultaten.

Met behulp van de in hoofdstuk III beschreven apparatuur werden aan verdunde oplossingen van chloroform, nitrobenzeen en chloorcyclohexaan in respectievelijk cyclohexaan, tetrachloorkoolstof, benzeen en 1,4-dioxaan die metingen verricht, die benodigd zijn voor de berekening van de dipoolmomenten met de in hoofdstuk I en II gegeven berekeningsmethoden. Alle waarnemingen werden gedaan bij drie temperaturen: 25, 35 en 45°C.

TABEL VIII

Fysische constanten van de oplosmiddelen.

	$d^{25}$		$n_D^{25}$	
	eigen metingen	metingen uit literatuur	eigen metingen	metingen uit literatuur
cyclohexaan	0,77372-81	0,77383-89	1,42356-64	1,42354-58
tetrachloorkoolstof	1,58418-30	1,58445-58	1,45733-36	1,45732-60
benzeen	0,87351-68	0,87360-76	1,42800-07	1,49797-07
1,4-dioxaan	1,02774-89	1,02761-81	1,42001-06	1,42010-25

Bij de metingen werd gebruik gemaakt van preparaten, die waren verkregen door op een p. a.-product (Merck-Darmstadt, behalve 1,4-dioxaan, dat werd betrokken van Fluka) een zuiveringsprocedure toe te passen, in het algemeen overeenkomstig de voorschriften gegeven door Timmermans<sup>34)</sup>. Deze zuiveringen werden voortgezet tot er een voldoende nauwkeurige overeenstemming in dichtheid en brekingsindex met de door Timmermans vermelde gegevens werd verkregen (tabel VIII en IX) en bij een gaschromatografisch onderzoek geen verontreinigingen meer werden gevonden.

TABEL IX

Fysische constanten van de polaire stoffen.

	$d^{25}$		$n_D^{25}$	
	eigen metingen	metingen uit literatuur	eigen metingen	metingen uit literatuur
chloroform	1,47964	1,4798-99	1,44271	---
nitrobenzeen	1,19826	1,19820-61	1,55012	1,55006
monochloorcyclohexaan	0,99388	0,9940 <sup>a)</sup>	1,46000	1,4607 <sup>a)</sup>

a) P. Bender, D.L. Flowers, H.L. Goering, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3463.

Van elke te onderzoeken stof werden acht verdunde oplossingen gemaakt in de genoemde oplosmiddelen. (Molfracties tussen  $3 \cdot 10^{-3}$  en  $3 \cdot 10^{-2}$ ). Van deze oplossingen werden bepaald: de dielectrische constanten ( $\epsilon$ ), het specifiek volume ( $v = 1/d$ ) en de brekingsindices ( $n$ ) voor de golflengten 546, 589 en 668  $\mu\mu$ . Voor alle oplossingen werden de metingen verricht bij de genoemde drie temperaturen. De resultaten zijn samengevat in de tabellen X t/m XXI. In deze tabellen zijn de gebruikte concentraties vermeld als molfracties ( $x$ ).

Onder elke kolom is de berekende richtingscoëfficiënt voor de betrokken grootte in afhankelijkheid van de molfractie gegeven. In het geval van de dielectrische constante en het specifiek volume is met het oog op verdere beschouwingen de waarschijnlijke fout (aangegeven met  $r$ ) in de richtingscoëfficiënt bepaald.



TABEL X  
 $\text{CHCl}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,0120	1,29246	1,42119	1,42364	1,42542
	0,003622	2,0174	1,28956	1,42124	1,42368	1,42548
	0,006143	2,0212	1,28766	1,42127	1,42372	1,42552
	0,011213	2,0273	1,28314	1,42130	1,42378	1,42556
	0,013239	2,0301	1,28159	1,42133	1,42381	1,42558
	0,014724	2,0333	1,28033	1,42133	1,42383	1,42560
	0,018833	2,0382	1,27709	1,42137	1,42387	1,42562
	0,019512	2,0388	1,27636	1,42139	1,42390	1,42564
	0,022010	2,0430	1,27439	1,42142	1,42393	1,42568
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,383	-0,8255	0,010	0,013
	r	0,014	0,0033			
35 °C	0,000000	1,9955	1,30820	1,41602	1,41853	1,42024
		2,0001	1,30526	1,41606	1,41856	1,42031
		2,0038	1,30337	1,41612	1,41862	1,42037
		2,0101	1,29884	1,41618	1,41862	1,42037
		2,0123	1,29722	1,41621	1,41865	1,42040
		2,0149	1,29606	1,41619	1,41865	1,42040
		2,0197	1,29271	1,41625	1,41868	1,42043
		2,0214	1,29191	1,41625	1,41869	1,42044
		2,0239	1,28997	1,41629	1,41871	1,42046
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,298	-0,8328	0,012	0,008
	r	0,010	0,0035			
45 °C	0,000000	1,9772	1,32461	1,41094	1,41343	1,41491
		1,9824	1,32163	1,41097	1,41346	1,41497
		1,9856	1,31973	1,41102	1,41350	1,41501
		1,9913	1,31558	1,41106	1,41355	1,41505
		1,9932	1,31347	1,41106	1,41357	1,41507
		1,9955	1,31270	1,41108	1,41359	1,41510
		2,0006	1,30893	1,41112	1,41362	1,41512
		2,0014	1,30813	1,41116	1,41364	1,41515
		2,0044	1,30613	1,41118	1,41367	1,41521
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,217	-0,8423	0,011	0,011
	r	0,012	0,0065			

TABEL XI  
 $\text{CHCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2269	0,63128	1,45425	1,45733	1,45962
	0,004339	2,2334	0,63147	1,45420	1,45729	1,45959
	0,006007	2,2367	0,63156	1,45416	1,45724	1,45953
	0,007431	2,2394	0,63160	1,45414	1,45721	1,45950
	0,010130	2,2438	0,63174	1,45408	1,45716	1,45945
	0,012949	2,2479	0,63175	1,45403	1,45710	1,45941
	0,014819	2,2504	0,63194	1,45399	1,45706	1,45936
	0,019422	2,2569	0,63206	1,45392	1,45701	1,45930
	0,022904	2,2642	0,63222	1,45387	1,45694	1,45922
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,595	0,0401	-0,017	-0,018
	r	0,020	0,0011			
35 °C	0,000000	2,2043	0,63906	1,44856	1,45164	1,45385
		2,2105	0,63927	1,44853	1,45158	1,45384
		2,2129	0,63935	1,44851	1,45157	1,45378
		2,2152	0,63940	1,44848	1,45154	1,45374
		2,2197	0,63950	1,44845	1,45150	1,45370
		2,2241	0,63960	1,44841	1,45146	1,45366
		2,2273	0,63975	1,44837	1,45143	1,45362
		2,2340	0,63989	1,44830	1,45136	1,45356
		2,2393	0,64003	1,44825	1,45132	1,45352
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,549	0,0420	-0,014	-0,014
	r	0,008	0,0008			
45 °C	0,000000	2,1825	0,64701	1,44307	1,44611	1,44823
		2,1884	0,64735	1,44304	1,44608	1,44819
		2,1904	0,64736	1,44302	1,44604	1,44815
		2,1924	0,64742	1,44296	1,44603	1,44810
		2,1967	0,64750	1,44295	1,44597	1,44809
		2,2002	0,64759	1,44289	1,44592	1,44805
		2,2025	0,64782	1,44284	1,44586	1,44802
		2,2089	0,64792	1,44279	1,44582	1,44796
		2,2138	0,64805	1,44272	1,44573	1,44790
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,367	0,0435	-0,016	-0,017
	r	0,007	0,0019			

TABEL XII

CHCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2729	1,14481	1,49270	1,49804	1,50207
	0,003888	2,2791	1,14222	1,49245	1,49777	1,50180
	0,006524	2,2854	1,14024	1,49224	1,49755	1,50166
	0,008399	2,2877	1,13889	1,49215	1,49747	1,50151
	0,011116	2,2936	1,13701	1,49196	1,49728	1,50131
	0,013054	2,2964	1,13578	1,49190	1,49719	1,50122
	0,016507	2,3034	1,13334	1,49172	1,49700	1,50106
	0,020744	2,3099	1,13049	1,49152	1,49679	1,50082
	0,026795	2,3217	1,12621	1,49120	1,49644	1,50043
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,821	-0,6934	-0,055	-0,058
	r	0,016	0,0020			
35 °C	0,000000	2,2518	1,15892	1,48668	1,49191	1,49588
		2,2570	1,15628	1,48643	1,49169	1,49567
		2,2619	1,15431	1,48626	1,49153	1,49551
		2,2657	1,15294	1,48619	1,49143	1,49542
		2,2700	1,15104	1,48601	1,49127	1,49528
		2,2732	1,14965	1,48594	1,49114	1,49514
		2,2791	1,14722	1,48577	1,49096	1,49498
		2,2858	1,14444	1,48558	1,49077	1,49475
		2,2966	1,14006	1,48522	1,49040	1,49437
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,685	-0,7035	-0,053	-0,056
	r	0,012	0,0019			
45 °C	0,000000	2,2292	1,17336	1,48083	1,48607	1,48998
		2,2351	1,17063	1,48057	1,48585	1,48967
		2,2397	1,16857	1,48036	1,48570	1,48950
		2,2421	1,16734	1,48027	1,48555	1,48941
		2,2463	1,16532	1,48011	1,48540	1,48927
		2,2499	1,16398	1,48002	1,48525	1,48916
		2,2557	1,16151	1,47984	1,48504	1,48889
		2,2616	1,15869	1,47966	1,48488	1,48866
		2,2719	1,15420	1,47926	1,48453	1,48827
		$\frac{\partial}{\partial x}$	1,592	-0,7123	-0,056	-0,058
	r	0,010	0,0024			

TABEL XIII  
 $\text{CHCl}_3$  in  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2088	0,97301	1,41771	1,42006	1,42178
	0,004879	2,2212	0,97115	1,41784	1,42019	1,42191
	0,007025	2,2283	0,97015	1,41789	1,42026	1,42197
	0,009686	2,2320	0,96923	1,41792	1,42030	1,42201
	0,011825	2,2391	0,96831	1,41797	1,42035	1,42205
	0,014846	2,2447	0,96727	1,41802	1,42041	1,42214
	0,017669	2,2511	0,96645	1,41808	1,42046	1,42221
	0,019802	2,2546	0,96523	1,41813	1,42052	1,42225
	0,023131	2,2699	0,96384	1,41820	1,42059	1,42233
		$\frac{\partial}{\partial x}$	2,464	-0,3895	0,020	0,022
	r	0,070	0,0049			
35 °C	0,000000	2,1909	0,98378	1,41325	1,41567	1,41728
		2,2018	0,98186	1,41338	1,41577	1,41739
		2,2072	0,98081	1,41342	1,41583	1,41745
		2,2122	0,97994	1,41348	1,41587	1,41751
		2,2184	0,97901	1,41351	1,41593	1,41758
		2,2232	0,97795	1,41357	1,41597	1,41763
		2,2292	0,97672	1,41363	1,41605	1,41770
		2,2337	0,97590	1,41368	1,41607	1,41774
		2,2469	0,97450	1,41375	1,41616	1,41783
		$\frac{\partial}{\partial x}$	2,290	-0,3981	0,021	0,021
	r	0,056	0,0018			
45 °C	0,000000	2,1712	0,99469	1,40880	1,41126	1,41279
		2,1820	0,99280	1,40895	1,41130	1,41295
		2,1873	0,99181	1,40901	1,41139	1,41300
		2,1921	0,99087	1,40903	1,41142	1,41304
		2,1975	0,98995	1,40908	1,41146	1,41309
		2,2013	0,98882	1,40914	1,41149	1,41318
		2,2068	0,98755	1,40919	1,41155	1,41321
		2,2108	0,98674	1,40924	1,41162	1,41327
		2,2240	0,98530	1,40930	1,41170	1,41334
		$\frac{\partial}{\partial x}$	2,116	-0,4048	0,021	0,022
	r	0,063	0,0020			

TABEL XIV

 $C_6H_5NO_2$  in  $C_6H_{12}$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,0120	1,29242	1,42113	1,42358	1,42538
	0,003441	2,0681	1,29031	1,42149	1,42396	1,42580
	0,005845	2,1096	1,28876	1,42170	1,42420	1,42603
	0,008393	2,1533	1,28718	1,42204	1,42451	1,42638
	0,010448	2,1869	1,28573	1,42227	1,42482	1,42671
	0,013233	2,2348	1,28406	1,42261	1,42515	1,42702
	0,014053	2,2492	1,28338	1,42270	1,42523	1,42710
	0,017999	2,3168	1,28102	1,42312	1,42565	1,42751
	0,020785	2,3639	1,27931	1,42340	1,42594	1,42781
		$\frac{\partial}{\partial x}$	16,978	-0,6353	0,112	0,116
	r	0,023	0,0026			
35 °C	0,000000	1,9974	1,30830	1,41603	1,41854	1,42020
		2,0528	1,30611	1,41641	1,41890	1,42065
		2,0902	1,30446	1,41669	1,41919	1,42095
		2,1315	1,30281	1,41692	1,41944	1,42120
		2,1640	1,30144	1,41722	1,41972	1,42153
		2,2097	1,29973	1,41752	1,42000	1,42182
		2,2218	1,29919	1,41757	1,42008	1,42189
		2,2873	1,29673	1,41801	1,42053	1,42234
		2,3326	1,29488	1,41831	1,42088	1,42270
		$\frac{\partial}{\partial x}$	16,117	-0,6445	0,110	0,112
	r	0,031	0,0018			
45 °C	0,000000	1,9815	1,32457	1,41089	1,41337	1,41485
		2,0353	1,32242	1,41118	1,41369	1,41533
		2,0697	1,32078	1,41147	1,41403	1,41560
		2,1099	1,31919	1,41177	1,41432	1,41598
		2,1403	1,31778	1,41200	1,41459	1,41622
		2,1845	1,31591	1,41226	1,41485	1,41655
		2,1967	1,31541	1,41241	1,41498	1,41670
		2,2583	1,31287	1,41287	1,41541	1,41716
		2,3018	1,31099	1,41312	1,41570	1,41742
		$\frac{\partial}{\partial x}$	15,393	-0,6548	0,110	0,114
	r	0,035	0,0015			

TABEL XV

 $C_6H_5NO_2$  in  $CCl_4$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2270	0,63124	1,45426	1,45735	1,45965
	0,005224	2,3333	0,63211	1,45484	1,45794	1,46023
	0,009056	2,4137	0,63270	1,45527	1,45837	1,46067
	0,009689	2,4224	0,63272	1,45532	1,45844	1,46077
	0,013588	2,5030	0,63333	1,45573	1,45886	1,46121
	0,017319	2,5791	0,63394	1,45611	1,45926	1,46167
	0,019860	2,6339	0,63424	1,45629	1,45951	1,46190
	0,020510	2,6467	0,63443	1,45642	1,45961	1,46200
	0,024148	2,7212	0,63496	1,45677	1,45978	1,46234
		$\frac{\partial}{\partial x}$	20,470	0,1525	0,103	0,104
	r	0,046	0,0013			
35 °C	0,000000	2,2091	0,63903	1,44859	1,45166	1,45390
		2,3093	0,63983	1,44918	1,45225	1,45450
		2,3847	0,64041	1,44960	1,45267	1,45492
		2,3939	0,64048	1,44971	1,45280	1,45505
		2,4703	0,64111	1,45010	1,45323	1,45554
		2,5424	0,64170	1,45051	1,45361	1,45597
		2,5941	0,64201	1,45072	1,45388	1,45617
		2,6064	0,64211	1,45087	1,45398	1,45631
		2,6773	0,64266	1,45118	1,45432	1,45664
		$\frac{\partial}{\partial x}$	19,400	0,1504	0,108	0,111
	r	0,040	0,0008			
45 °C	0,000000	2,1887	0,64703	1,44300	1,44604	1,44823
		2,2856	0,64784	1,44363	1,44667	1,44889
		2,3558	0,64841	1,44405	1,44711	1,44933
		2,3642	0,64853	1,44413	1,44721	1,44944
		2,4363	0,64909	1,44465	1,44770	1,44991
		2,5047	0,64951	1,44501	1,44814	1,45038
		2,5546	0,65001	1,44525	1,44838	1,45059
		2,5668	0,65016	1,44536	1,44849	1,45070
		2,6339	0,65058	1,44565	1,44882	1,45102
		$\frac{\partial}{\partial x}$	18,416	0,1473	0,111	0,117
	r	0,050	0,0017			

TABEL XIV

 $C_6H_5NO_2$  in  $C_6H_{12}$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,0120	1,29242	1,42113	1,42358	1,42538
	0,003441	2,0681	1,29031	1,42149	1,42396	1,42580
	0,005845	2,1096	1,28876	1,42170	1,42420	1,42603
	0,008393	2,1533	1,28718	1,42204	1,42451	1,42638
	0,010448	2,1869	1,28573	1,42227	1,42482	1,42671
	0,013233	2,2348	1,28406	1,42261	1,42515	1,42702
	0,014053	2,2492	1,28338	1,42270	1,42523	1,42710
	0,017999	2,3168	1,28102	1,42312	1,42565	1,42751
	0,020785	2,3639	1,27931	1,42340	1,42594	1,42781
		$\frac{\partial}{\partial x}$	16,978	-0,6353	0,112	0,116
	r	0,023	0,0026			
35 °C	0,000000	1,9974	1,30830	1,41603	1,41854	1,42020
		2,0528	1,30611	1,41641	1,41890	1,42065
		2,0902	1,30446	1,41669	1,41919	1,42095
		2,1315	1,30281	1,41692	1,41944	1,42120
		2,1640	1,30144	1,41722	1,41972	1,42153
		2,2097	1,29973	1,41752	1,42000	1,42182
		2,2218	1,29919	1,41757	1,42008	1,42189
		2,2873	1,29673	1,41801	1,42053	1,42234
		2,3326	1,29488	1,41831	1,42088	1,42270
		$\frac{\partial}{\partial x}$	16,117	-0,6445	0,110	0,112
	r	0,031	0,0018			
45 °C	0,000000	1,9815	1,32457	1,41089	1,41337	1,41485
		2,0353	1,32242	1,41118	1,41369	1,41533
		2,0697	1,32078	1,41147	1,41403	1,41560
		2,1099	1,31919	1,41177	1,41432	1,41598
		2,1403	1,31778	1,41200	1,41459	1,41622
		2,1845	1,31591	1,41226	1,41485	1,41655
		2,1967	1,31541	1,41241	1,41498	1,41670
		2,2583	1,31287	1,41287	1,41541	1,41716
		2,3018	1,31099	1,41312	1,41570	1,41742
		$\frac{\partial}{\partial x}$	15,393	-0,6548	0,110	0,114
	r	0,035	0,0015			

TABEL XV

 $C_6H_5NO_2$  in  $CCl_4$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2270	0,63124	1,45426	1,45735	1,45965
	0,005224	2,3333	0,63211	1,45484	1,45794	1,46023
	0,009056	2,4137	0,63270	1,45527	1,45837	1,46067
	0,009689	2,4224	0,63272	1,45532	1,45844	1,46077
	0,013588	2,5030	0,63333	1,45573	1,45886	1,46121
	0,017319	2,5791	0,63394	1,45611	1,45926	1,46167
	0,019860	2,6339	0,63424	1,45629	1,45951	1,46190
	0,020510	2,6467	0,63443	1,45642	1,45961	1,46200
	0,024148	2,7212	0,63496	1,45677	1,45978	1,46234
		$\frac{\partial}{\partial x}$	20,470	0,1525	0,103	0,104
	r	0,046	0,0013			
35 °C	0,000000	2,2091	0,63903	1,44859	1,45166	1,45390
		2,3093	0,63983	1,44918	1,45225	1,45450
		2,3847	0,64041	1,44960	1,45267	1,45492
		2,3939	0,64048	1,44971	1,45280	1,45505
		2,4703	0,64111	1,45010	1,45323	1,45554
		2,5424	0,64170	1,45051	1,45361	1,45597
		2,5941	0,64201	1,45072	1,45388	1,45617
		2,6064	0,64211	1,45087	1,45398	1,45631
		2,6773	0,64266	1,45118	1,45432	1,45664
		$\frac{\partial}{\partial x}$	19,400	0,1504	0,108	0,111
	r	0,040	0,0008			
45 °C	0,000000	2,1887	0,64703	1,44300	1,44604	1,44823
		2,2856	0,64784	1,44363	1,44667	1,44889
		2,3558	0,64841	1,44405	1,44711	1,44933
		2,3642	0,64853	1,44413	1,44721	1,44944
		2,4363	0,64909	1,44465	1,44770	1,44991
		2,5047	0,64951	1,44501	1,44814	1,45038
		2,5546	0,65001	1,44525	1,44838	1,45059
		2,5668	0,65016	1,44536	1,44849	1,45070
		2,6339	0,65058	1,44565	1,44882	1,45102
		$\frac{\partial}{\partial x}$	18,416	0,1473	0,111	0,117
	r	0,050	0,0017			



TABEL XVI

 $C_6H_5NO_2$  in  $C_6H_6$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2729	1,14458	1,49273	1,49807	1,50214
	0,003025	2,3399	1,14307	1,49290	1,49826	1,50230
	0,005495	2,3944	1,14192	1,49306	1,49840	1,50246
	0,007625	2,4439	1,14076	1,49324	1,49855	1,50264
	0,010711	2,5132	1,13932	1,49341	1,49875	1,50282
	0,014571	2,5993	1,13742	1,49355	1,49894	1,50303
	0,015746	2,6256	1,13688	1,49364	1,49901	1,50311
	0,018472	2,6875	1,13552	1,49382	1,49919	1,50327
	0,023165	2,7948	1,13285	1,49407	1,49944	1,50354
		$\frac{\partial}{\partial x}$	22,525	-0,4994	0,057	0,059
	r	0,029	0,0034			
35 °C	0,000000	2,2536	1,15861	1,48665	1,49192	1,49586
		2,3168	1,15709	1,48685	1,49216	1,49607
		2,3695	1,15587	1,48704	1,49235	1,49629
		2,4170	1,15473	1,48715	1,49250	1,49646
		2,4826	1,15320	1,48733	1,49268	1,49665
		2,5649	1,15125	1,48763	1,49297	1,49696
		2,5900	1,15071	1,48770	1,49304	1,49705
		2,6505	1,14923	1,48786	1,49326	1,49725
		2,7510	1,14692	1,48811	1,49352	1,49750
		$\frac{\partial}{\partial x}$	21,504	-0,5054	0,064	0,069
	r	0,029	0,0010			
45 °C	0,000000	2,2330	1,17316	1,48081	1,48610	1,48998
		2,2940	1,17152	1,48105	1,48630	1,49028
		2,3445	1,17029	1,48120	1,48647	1,49037
		2,3890	1,16913	1,48136	1,48663	1,49053
		2,4515	1,16754	1,48152	1,48679	1,49072
		2,5296	1,16551	1,48180	1,48705	1,49098
		2,5534	1,16490	1,48185	1,48711	1,49104
		2,6068	1,16349	1,48205	1,48730	1,49126
		2,7070	1,16106	1,48237	1,48761	1,49158
		$\frac{\partial}{\partial x}$	20,391	-0,5220	0,066	0,064
	r	0,040	0,0008			

TABEL XVII

 $C_6H_5NO_2$  in  $C_4H_8O_2$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2088	0,97292	1,41765	1,42002	1,42176
	0,003660	2,2946	0,97237	1,41830	1,42070	1,42243
	0,006086	2,3517	0,97168	1,41869	1,42113	1,42289
	0,008241	2,4008	0,97137	1,41894	1,42139	1,42316
	0,010906	2,4623	0,97082	1,41930	1,42176	1,42355
	0,013793	2,5357	0,97039	1,41982	1,42227	1,42408
	0,017348	2,6186	0,96964	1,42039	1,42290	1,42471
	0,021081	2,7066	0,96890	1,42096	1,42343	1,42531
	0,023408	2,7655	0,96851	1,42130	1,42379	1,42566
		$\frac{\partial}{\partial x}$	23,754	-0,1903	0,155	0,159
	r	0,062	0,0019			
35 °C	0,000000	2,1926	0,98356	1,41322	1,41561	1,41728
		2,2747	0,98284	1,41383	1,41628	1,41795
		2,3295	0,98230	1,41423	1,41668	1,41828
		2,3760	0,98202	1,41450	1,41696	1,41865
		2,4340	0,98145	1,41490	1,41733	1,41903
		2,5054	0,98099	1,41535	1,41787	1,41955
		2,5831	0,98018	1,41596	1,41842	1,42023
		2,6674	0,97944	1,41651	1,41897	1,42079
		2,7231	0,97903	1,41684	1,41932	1,42117
		$\frac{\partial}{\partial x}$	22,634	-0,1934	0,154	0,157
	r	0,065	0,0017			
45 °C	0,000000	2,1758	0,99453	1,40880	1,41123	1,41279
		2,2533	0,99377	1,40942	1,41185	1,41346
		2,3058	0,99329	1,40977	1,41223	1,41386
		2,3502	0,99293	1,41007	1,41252	1,41414
		2,4059	0,99236	1,41042	1,41291	1,41453
		2,4739	0,99187	1,41092	1,41337	1,41505
		2,5480	0,99110	1,41159	1,41402	1,41570
		2,6285	0,99033	1,41212	1,41458	1,41628
		2,6814	0,98989	1,41238	1,41489	1,41663
		$\frac{\partial}{\partial x}$	21,594	-0,1975	0,155	0,157
	r	0,060	0,0011			

TABEL XVIII

 $C_6H_{11}Cl$  in  $C_6H_{12}$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,0120	1,29231	1,42108	1,42356	1,42530
	0,005169	2,0381	1,29032	1,42128	1,42376	1,42553
	0,008756	2,0565	1,28888	1,42142	1,42389	1,42568
	0,011392	2,0692	1,28785	1,42150	1,42401	1,42577
	0,013653	2,0801	1,28680	1,42159	1,42411	1,42588
	0,017054	2,0984	1,28566	1,42171	1,42424	1,42601
	0,018138	2,1037	1,28525	1,42179	1,42430	1,42609
	0,021348	2,1202	1,28383	1,42193	1,42444	1,42624
	0,025709	2,1429	1,28222	1,42207	1,42459	1,42640
		$\frac{\partial}{\partial x}$	5,082	-0,3940	0,039	0,041
	r	0,014	0,0022			
35 °C	0,000000	1,9969	1,30815	1,41599	1,41847	1,42013
		2,0214	1,30601	1,41614	1,41860	1,42032
		2,0374	1,30461	1,41631	1,41880	1,42049
		2,0502	1,30351	1,41640	1,41891	1,42056
		2,0613	1,30246	1,41650	1,41897	1,42066
		2,0785	1,30120	1,41659	1,41919	1,42078
		2,0828	1,30081	1,41664	1,41925	1,42082
		2,0987	1,29958	1,41676	1,41937	1,42096
		2,1199	1,29782	1,41693	1,41952	1,42115
		$\frac{\partial}{\partial x}$	4,792	-0,3997	0,037	0,046
	r	0,017	0,0022			
45 °C	0,000000	1,9814	1,32463	1,41089	1,41336	1,41480
		2,0033	1,32261	1,41111	1,41356	1,41500
		2,0196	1,32106	1,41126	1,41372	1,41519
		2,0315	1,32006	1,41135	1,41381	1,41527
		2,0421	1,31900	1,41146	1,41392	1,41539
		2,0580	1,31770	1,41161	1,41405	1,41556
		2,0620	1,31730	1,41164	1,41412	1,41563
		2,0774	1,31598	1,41181	1,41425	1,41577
		2,0974	1,31427	1,41198	1,41442	1,41597
		$\frac{\partial}{\partial x}$	4,533	-0,4050	0,043	0,042
	r	0,018	0,0017			

TABEL XIX

 $C_6H_{11}Cl$  in  $CCl_4$ 

T	x	$\epsilon$	$\nu$	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2271	0,63119	1,45426	1,45736	1,45960
	0,004217	2,2495	0,63238	1,45432	1,45740	1,45965
	0,006100	2,2621	0,63290	1,45434	1,45743	1,45969
	0,008724	2,2786	0,63370	1,45444	1,45754	1,45980
	0,012456	2,3003	0,63473	1,45448	1,45758	1,45986
	0,013766	2,3095	0,63509	1,45452	1,45761	1,45990
	0,017583	2,3311	0,63620	1,45455	1,45764	1,45992
	0,019849	2,3460	0,63686	1,45458	1,45767	1,45995
	0,022802	2,3626	0,63769	1,45460	1,45769	1,45997
		$\frac{\partial}{\partial x}$	6,015	0,2855	0,016	0,016
	r	0,033	0,0006			
35 °C	0,000000	2,2041	0,63902	1,44852	1,45162	1,45381
		2,2290	0,64019	1,44860	1,45170	1,45385
		2,2376	0,64075	1,44869	1,45174	1,45389
		2,2543	0,64150	1,44872	1,45181	1,45397
		2,2760	0,64258	1,44878	1,45188	1,45401
		2,2828	0,64295	1,44883	1,45192	1,45406
		2,3045	0,64403	1,44890	1,45202	1,45412
		2,3173	0,64467	1,44893	1,45208	1,45415
		2,3344	0,64552	1,44899	1,45210	1,45419
		$\frac{\partial}{\partial x}$	5,712	0,2856	0,020	0,022
	r	0,020	0,0009			
45 °C	0,000000	2,1829	0,64702	1,44294	1,44605	1,44812
		2,2045	0,64827	1,44299	1,44613	1,44818
		2,2137	0,64876	1,44304	1,44617	1,44823
		2,2296	0,64958	1,44310	1,44627	1,44829
		2,2497	0,65064	1,44321	1,44638	1,44837
		2,2560	0,65102	1,44327	1,44644	1,44840
		2,2763	0,65211	1,44335	1,44652	1,44848
		2,2892	0,65275	1,44338	1,44655	1,44851
		2,3051	0,65358	1,44343	1,44660	1,44857
		$\frac{\partial}{\partial x}$	5,384	0,2879	0,024	0,026
	r	0,020	0,0007			

TABEL XX

 $C_6H_{11}Cl$  in  $C_6H_6$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2729	1,14475	1,49267	1,49799	1,50201
	0,003225	2,2934	1,14401	1,49247	1,49783	1,50184
	0,006279	2,3137	1,14335	1,49230	1,49763	1,50167
	0,009678	2,3360	1,14265	1,49218	1,49744	1,50147
	0,014220	2,3650	1,14188	1,49192	1,49716	1,50116
	0,015620	2,3745	1,14163	1,49182	1,49706	1,50108
	0,018640	2,3944	1,14107	1,49164	1,49689	1,50086
	0,019710	2,4003	1,14080	1,49159	1,49684	1,50076
	0,022207	2,4174	1,14035	1,49145	1,49669	1,50065
		$\frac{\partial}{\partial x}$	6,503	-0,1944	-0,054	-0,059
	r	0,012	0,0021			
35 °C	0,000000	2,2523	1,15886	1,48668	1,49193	1,49589
		2,2718	1,15810	1,48647	1,49176	1,49561
		2,2905	1,15739	1,48627	1,49159	1,49546
		2,3117	1,15676	1,48609	1,49134	1,49523
		2,3402	1,15587	1,48586	1,49109	1,49497
		2,3479	1,15558	1,48575	1,49100	1,49484
		2,3657	1,15500	1,48559	1,49085	1,49466
		2,3731	1,15471	1,48556	1,49080	1,49467
		2,3874	1,15421	1,48542	1,49065	1,49452
		$\frac{\partial}{\partial x}$	6,107	-0,2055	-0,056	-0,058
	r	0,015	0,0017			
45 °C	0,000000	2,2320	1,17331	1,48086	1,48610	1,49003
		2,2508	1,17257	1,48066	1,48596	1,48985
		2,2674	1,17198	1,48048	1,48578	1,48960
		2,2873	1,17115	1,48036	1,48550	1,48938
		2,3143	1,17023	1,48001	1,48525	1,48908
		2,3209	1,16984	1,47991	1,48520	1,48898
		2,3380	1,16925	1,47976	1,48500	1,48883
		2,3447	1,16900	1,47971	1,48495	1,48878
		2,3586	1,16850	1,47959	1,48480	1,48862
		$\frac{\partial}{\partial x}$	5,703	-0,2174	-0,058	-0,060
	r	0,016	0,0012			

TABEL XXI

 $C_6H_{11}Cl$  in  $C_4H_8O_2$ 

T	x	$\epsilon$	v	$n_{668}$	$n_{589}$	$n_{546}$
25 °C	0,000000	2,2088	0,97287	1,40876	1,42001	1,42174
	0,004779	2,2398	0,97318	1,40900	1,42026	1,42199
	0,007467	2,2594	0,97348	1,40908	1,42035	1,42209
	0,009185	2,2696	0,97360	1,40917	1,42042	1,42214
	0,012037	2,2921	0,97389	1,40929	1,42056	1,42227
	0,014691	2,3117	0,97403	1,40941	1,42070	1,42240
	0,016696	2,3266	0,97423	1,40948	1,42078	1,42251
	0,018927	2,3408	0,97425	1,40962	1,42088	1,42264
	0,023610	2,3745	0,97466	1,40982	1,42112	1,42285
		$\frac{\partial}{\partial x}$	7,093	0,0765	0,044	0,046
	r	0,043	0,0017			
35 °C	0,000000	2,1915	0,98362	1,41310	1,41555	1,41723
		2,2204	0,98397	1,41332	1,41578	1,41746
		2,2409	0,98421	1,41347	1,41593	1,41759
		2,2491	0,98439	1,41353	1,41598	1,41764
		2,2706	0,98461	1,41369	1,41613	1,41782
		2,2899	0,98466	1,41379	1,41622	1,41789
		2,3029	0,98484	1,41388	1,41630	1,41799
		2,3181	0,98496	1,41400	1,41643	1,41814
		2,3492	0,98532	1,41424	1,41670	1,41838
		$\frac{\partial}{\partial x}$	6,760	0,0704	0,048	0,047
	r	0,046	0,0014			
45 °C	0,000000	2,1731	0,99459	1,41767	1,41124	1,41275
		2,2023	0,99491	1,41790	1,41144	1,41292
		2,2210	0,99521	1,41800	1,41152	1,41302
		2,2288	0,99529	1,41807	1,41162	1,41310
		2,2501	0,99559	1,41817	1,41174	1,41322
		2,2684	0,99570	1,41829	1,41183	1,41333
		2,2814	0,99586	1,41837	1,41192	1,41342
		2,2957	0,99601	1,41852	1,41207	1,41353
		2,3257	0,99633	1,41875	1,41220	1,41373
		$\frac{\partial}{\partial x}$	6,528	0,0744	0,045	0,042
	r	0,043	0,0011			

#### IV. 2. Toepassing van de berekeningsmethoden.

Voor het gekozen concentratiegebied zijn de gemeten grootheden overeenkomstig de verwachtingen binnen de grenzen van de meetnauwkeurigheid lineaire functies van de molfractie van de polaire stof. De voor de verdere berekeningen benodigde richtingscoëfficiënten konden daarom eenvoudig worden bepaald met een kleinste-kwadratenmethode voor een lineair verband (Margenau, Murphy<sup>64</sup>), blz. 504). Gekozen werd voor de methode waarbij wordt verondersteld dat één van de variabelen (de concentratie) exact bekend is.

Uit het gevonden lineair verband blijkt dat een extrapolatieprocedure naar oneindige verdunning voor het gebruikte concentratiebereik overbodig is. Dit laatste is slechts dan niet het geval, indien - speciaal voor moleculen met grote momenten - grotere concentraties worden genomen, zoals aange- toond door Everard, Hill, Sutton<sup>65</sup>).

De waarschijnlijke fout  $r$  in de richtingscoëfficiënten van de dielectrische constante en het specifiek volume hangt op eenvoudige wijze samen met de standaarddeviatie van de experimenteel bepaalde punten ten opzichte van het berekende lineaire verband (Margenau, Murphy<sup>64</sup>). In het algemeen is de fout in  $\partial\epsilon/\partial x$  voor dioxaan als oplosmiddel aanmerkelijk groter dan voor de andere oplosmiddelen. Waarschijn- lijk hangt dit samen met de sterke neiging van dioxaan om water uit de atmosfeer te absorberen. In over- eenstemming hiermede is, dat de fout in  $\partial v/\partial x$  geen verschil met de andere oplosmiddelen vertoont. Dit hangt samen met de omstandigheid dat water en dioxaan, evenals mengsels van deze stoffen, nagenoeg dezelfde dichtheid hebben.

De experimentele gegevens verkregen uit metingen aan het zuivere oplosmiddel voldoen op normale wijze aan de berekende betrekkingen tussen de concentratie en de gemeten grootheden. Er is derhalve geen reden om deze gegevens bij de berekeningen buiten beschouwing te laten zoals voorgesteld en uit- gevoerd door Halverstadt en Kumler<sup>4</sup>). Ten onrechte is dan ook door vele andere auteurs op het belang van dit voorstel gewezen.

Eveneens met behulp van een kleinste-kwadratenmethode werd overeenkomstig formule (7) en (10) uit hoofdstuk I (methode Debije) de "ideale molaire polarisatie" voor de opgeloste stoffen berekend (tabel XXIII). Was  $P_{12}$  zowel voor  $\text{CHCl}_3$  als  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  voor het gehele concentratiegebied binnen de grenzen van de experimentele nauwkeurigheid een lineaire functie van de molfractie, voor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  was dit niet het geval. De molaire polarisatie vertoonde voor alle oplosmiddelen een evidente kromming in de afhankelijkheid van deze grootheid. Dit is in overeenstemming met de in paragraaf II. 4 verkregen resultaten, waaruit volgt dat de oorspronkelijke vergelijking van Debije een beperkter geldigheid bezit dan de daaruit afgeleide betrekkingen. In het laatste geval werd daarom voor de berekening van  $P_2$  ge- bruik gemaakt van een tweedegraadskromme. (Toevoegen van een term  $cx^2$  aan het rechterlid van ver- gelijking (10)). Indien de berekening wordt gebaseerd op een lineair verband wordt een veel lagere waarde ( $\pm 6\%$ ) voor  $P_2$  gevonden, waaruit een veel te kleine waarde voor het dipoolmoment zou resul- teren.

Ook met formule (11) uit hoofdstuk I is  $P_2$  te bepalen (methode Hedestrand). De resultaten zijn sa- mengevat in tabel XXIV. De achter elke waarde van  $P_2$  opgegeven fout  $r$  is de waarschijnlijke fout, voor zover deze wordt veroorzaakt door dezelfde grootheid in  $\partial\epsilon/\partial x$  en  $\partial v/\partial x$ . De onnauwkeurigheden in  $\epsilon_1$  en  $v_1$  zijn relatief zoveel kleiner, dat deze nagenoeg geen rol spelen in het uiteindelijke resultaat (zie ook Everhard<sup>65</sup>).

Voor verdere berekeningen moet gebruik worden gemaakt van de gegevens verkregen uit de optische metingen. De hier beschouwde stoffen zijn bij de meettemperatuur vloeibaar, zodat zou kunnen worden volstaan met metingen aan de zuivere stof. In het geval van  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  en  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  zijn deze waarnemin- gen gedaan en zijn de molaire refracties berekend (tabel XXII). Deze methode kan echter niet worden toegepast bij stoffen, die niet vloeibaar zijn, in welke gevallen de benodigde gegevens uit metingen aan de oplossingen moeten worden verkregen. Uitgaande van vergelijking (28) kan voor elke temperatuur en golflengte met behulp van een kleinste kwadratenmethode de molaire refractie van de opgeloste stof worden bepaald uit de meetgegevens. Voor elk van de hier behandelde stoffen is dit uitgevoerd.

Uit de verkregen grootheden is met een extrapolatieformule (formule 27) de waarde van de molaire refractie voor oneindige golflengte  $R_{\infty}^*$  bepaald (tabel XXV). Het effect van deze extrapolatie is gering ( $0,5 \text{ à } 1,5 \text{ cm}^3$ ) en in het bijzonder voor de gegevens verkregen uit de metingen aan oplossingen weinig zeker. Gezien de spreiding in de berekende waarden voor  $R_{\infty}^*$  mag de nauwkeurigheid niet groter worden gesteld dan enkele procenten. Ter vergelijking zijn in tabel XXV eveneens de te berekenen gemiddelde waarden voor  $R_2$  opgenomen.

TABEL XXII

Brekingsindex en molaire refractie in afhankelijkheid van de frequentie.

	T(°C)	v	$n_{668}/R_{668}$	$n_{589}/R_{589}$	$n_{546}/R_{546}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> M = 123,108	25	0,83454	1,54236 32,352	1,55012 32,736	1,55613 33,030
	35	0,84140	1,53786 32,393	1,54546 32,773	1,55140 33,068
	45	0,84842	1,53367 32,450	1,54123 32,833	1,54713 33,130
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl M = 118,605	25	1,00616	1,45720 32,513	1,46000 32,685	1,46205 32,810
	35	1,01592	1,45268 32,548	1,45555 32,726	1,45747 32,845
	45	1,02606	1,44814 32,588	1,45100 32,768	1,45287 32,885

Onder verwaarlozing van de atoompolarisatie, kunnen met behulp van vergelijking (4) uit de berekende grootheden de dipoolmomenten overeenkomstig de methode van Debije en Hedestrand worden berekend. (Resp. kolom A en B van tabel XXXIV t/m XXXVI). Bij de berekening zijn de waarden van  $R_{\infty}^*$  gebruikt, zoals die zijn berekend uit de gegevens verkregen uit de metingen aan de oplossingen. De gebruikte waarden voor de algemene fysische constanten zijn:

$$\begin{aligned}
 N_A &= 6,023 \cdot 10^{23} \\
 k &= 1,3805 \cdot 10^{-16} && \text{(Handbook of Chemistry and Physics,)} \\
 0^\circ\text{C} &= 273,16^\circ\text{K} && \text{(46th ed. 1965.)} \\
 \pi &= 3,1416
 \end{aligned}$$

Voor toepassing van de methode van Cohen Henriquez (vergelijking 19) is vereist dat de waarde van  $\partial \epsilon_{\infty} / \partial x$  bekend is. Bij verwaarlozing van de invloed van de atoompolarisatie - zoals ook bij de voorgaande methoden gedaan - kan deze grootheid worden vervangen door  $(\partial n^2 / \partial x)_{\infty}^*$ . Met behulp van vergelijking (30) is deze te berekenen uit de gegeven waarden voor  $n_1$  en  $\partial n / \partial x$ . Evenals dat voor de molaire refractie is gedaan, is in tabel XXVI een gemiddelde waarde van  $\partial n^2 / \partial x$  voor de drie golflengten opgenomen. Gezien de spreiding in de waarden van  $(\partial n^2 / \partial x)_{\infty}^*$  voor de verschillende temperaturen is niet te verwachten dat deze grootheid nauwkeuriger bekend is dan enige eenheden in de laatste decimaal.

Een vergelijking van de diverse extrapolatiemethoden (paragraaf I.2) is in ons geval niet uit te voeren, omdat bij de gegeven nauwkeurigheid van de meetresultaten elk van de voorgestelde methoden tot hetzelfde resultaat leidt. In principe is weliswaar een nauwkeuriger bepaling mogelijk van de brekingsindex en derhalve van  $(\partial n^2 / \partial x)_{\infty}^*$ , maar gezien de nauwkeurigheid van  $\partial \epsilon / \partial x$  (laatste kolom in tabel XXVI) is er betrekkelijk weinig reden dit te realiseren. Dit geldt temeer daar de metingen dan zeer omslachtig en tijdrovend worden. Een gedetailleerd overzicht van nauwkeurige bepalingmethoden van brekingsindices is gegeven door Joustra<sup>66)</sup>.



De oriënteringspolarisatie (in feite inclusief de atoompolarisatie) berekend volgens de methode Cohen Henriquez is opgenomen in tabel XXVII (deel I) en de berekende dipoolmomenten zijn vermeld in kolom C van de tabellen XXXIV t/m XXXVI.

Böttcher<sup>8)</sup> geeft deze methode in een enigszins andere vorm dan hier gebruikt en wel door in vergelijking (19) in plaats van de factor  $(\epsilon_1 + 2)^{-2}$  gebruik te maken van  $\{(n_{\omega}^*)^2 + 2\}^{-2}$ . Vooral wanneer  $\epsilon_1$  en  $(n_{\omega}^*)^2$  aanzienlijk verschillen (voor oplosmiddelen met een grote atoompolarisatie) zal dit tot afwijkende resultaten leiden. In tabel XXVIII (deel II) zijn de met de boven omschreven modificatie van vergelijking (19) te berekenen waarden van de oriënteringspolarisatie opgenomen. De hieruit te berekenen dipoolmomenten zijn verzameld in de kolom D van de tabellen XXXIV t/m XXXVI.

Voor de toepassing van de methode van Guggenheim (vergelijking 22) werd voor alle gevallen de functie  $\{\epsilon - (n_{\omega}^*)^2\}/\{\epsilon + 2\}\{(n_{\omega}^*)^2 + 2\}$  bepaald in afhankelijkheid van  $x/\bar{M}v$ . Zowel in het geval van  $\text{CHCl}_3$  als  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  bleek het verband tussen beide functies linear, zodat met een eenvoudige kleinste-kwadratenmethode de hellingshoek kon worden bepaald. Bij  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  treedt - evenals bij de berekeningsmethode volgens Debije - een duidelijke afwijking van het lineair gedrag op. De hierdoor noodzakelijke extrapolatie naar oneindige verdunning werd gerealiseerd door bij de berekeningen  $\{\epsilon - (n_{\omega}^*)^2\}/\{\epsilon + 2\}\{(n_{\omega}^*)^2 + 2\}$  te behandelen als een kwadratische functie van  $x/\bar{M}v$ . De op deze wijze verkregen resultaten zijn vermeld in tabel XXVIII (deel I) en kolom E van de tabellen XXXIV t/m XXXVI. Bij toepassing van de vereenvoudigde methode van Guggenheim (vergelijking 23) treedt zelfs in het geval van  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  geen duidelijke afwijking van een lineair verband tussen de betrokken functies op, zodat dan geen extrapolatie naar oneindige verdunning behoeft te worden doorgevoerd. De resultaten zijn opgenomen in tabel XXVIII (deel II) en in kolom F van de tabellen XXXIV t/m XXXVI.

Vergelijking (39) is gebaseerd op de additiviteit van de molaire volumina (vergelijking 36). De met behulp van deze laatste betrekking te berekenen waarden voor  $M_2v_2$  zijn opgenomen in de tabel XXX. Indien voor  $\epsilon_{\infty,2}$  in (39) wordt genomen  $(n_{\omega}^*)^2$  is ook met behulp van deze vergelijking de waarde van de dipoolmomenten - afgezien van de correctie voor de atoompolarisatie - te bepalen (kolom K van de tabellen XXXIV t/m XXXVI).

De met de methode van Higasi (vergelijking 20) te berekenen waarden voor de oriënteringspolarisatie en de daaruit te bepalen dipoolmomenten zijn verzameld in tabel XXXI en kolom L van de tabellen XXXIV t/m XXXVI. In de laatste kolom van deze tabellen is de fout  $r$  in de volgens de methode van Higasi berekende momenten gegeven voorzover deze samenhangt met de deviaties in de relatie  $\epsilon$  versus  $x$ . Aangezien ook andere oorzaken een bijdrage in de fout zullen leveren (onzuiverheden b. v.) zal de reële fout wel enigszins groter zijn. De fout in de met de meer gecompliceerde methoden berekende momenten is in verband met de onzekerheden in de andere gebruikte grootheden ongeveer tweemaal zo groot als de fout  $r$ , samenhangend met de onzekerheid in  $\partial\epsilon/\partial x$ .

TABEL XXIII

Molaire polarisatie volgens methode Debije.

		25 °C	35 °C	45 °C
oplosmiddel				
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	49,0	47,8	46,7
	CCl <sub>4</sub>	49,4	49,3	46,7
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	50,8	49,3	48,5
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	58,7	56,8	54,8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	364,4	351,9	343,8
	CCl <sub>4</sub>	357,2	345,3	334,6
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	356,6	348,3	338,8
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	364,2	355,9	346,7
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	130,2	126,5	123,4
	CCl <sub>4</sub>	129,9	127,1	123,9
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	129,0	125,2	121,1
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	135,1	132,3	131,0

TABEL XXIV

Molaire polarisatie volgens methode Hedestränd.

		25 °C		35 °C		45 °C	
oplosmiddel		P	r	P	r	P	r
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	49,4	0,35	48,3	0,28	47,2	0,38
	CCl <sub>4</sub>	49,7	0,38	49,6	0,17	47,1	0,20
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	51,3	0,29	49,9	0,22	49,0	0,20
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	59,3	1,14	57,3	0,88	55,3	1,00
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	370,9	0,52	359,9	0,68	351,4	0,78
	CCl <sub>4</sub>	363,3	0,81	352,4	0,70	342,6	0,94
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	361,4	0,51	353,3	0,46	343,1	0,63
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	374,7	0,95	364,8	1,00	355,3	0,94
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	133,3	0,33	129,4	0,39	126,0	0,41
	CCl <sub>4</sub>	132,6	0,56	129,6	0,36	126,1	0,37
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	131,5	0,23	127,5	0,27	123,1	0,28
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	138,1	0,66	135,0	0,71	133,6	0,68

TABEL XXV  
Molaire refractie.

oplosmiddel		$R_{25}^*$			$\bar{R}$		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	21,46	22,06	21,46	22,11	22,10	22,27
	CCl <sub>4</sub>	20,81	21,07	21,12	21,32	21,55	21,59
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20,70	20,93	20,92	21,36	21,45	21,28
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	20,93	20,73	20,83	21,62	21,56	21,56
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	-	30,99	31,02	31,08	32,71	32,74	32,80
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	31,65	32,14	30,58	33,39	33,26	33,63
	CCl <sub>4</sub>	31,37	31,45	31,78	32,91	33,05	33,18
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	30,85	30,75	31,41	32,35	32,89	32,65
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	31,66	31,65	31,04	33,30	33,38	33,61
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	-	31,91	31,95	31,99	32,67	32,71	32,75
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	31,55	31,70	32,10	32,83	32,82	33,18
	CCl <sub>4</sub>	32,14	32,79	32,98	33,14	33,24	33,46
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	32,18	31,60	31,42	32,59	32,46	32,16
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	32,08	32,33	32,59	33,01	32,99	32,93

TABEL XXVI

Benaderingen voor  $\partial\epsilon_{\infty}/\partial x$ .

oplosmiddel		$(\partial n^2/\partial x)_{\infty}^*$			$\overline{\partial n^2/\partial x}$	$r\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial x}\right)$
		25 °C	35 °C	45 °C		
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,02	0,05	0,02	0,03	0,012
	CCl <sub>4</sub>	-0,05	-0,03	-0,06	-0,05	0,012
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-0,13	-0,14	-0,13	-0,17	0,013
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,04	0,06	0,063
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,27	0,26	0,23	0,33	0,030
	CCl <sub>4</sub>	0,24	0,26	0,29	0,32	0,045
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,15	0,14	0,18	0,19	0,033
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,37	0,37	0,39	0,45	0,062
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,09	0,09	0,10	0,12	0,016
	CCl <sub>4</sub>	0,04	0,08	0,09	0,06	0,024
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-0,10	-0,14	-0,14	-0,18	0,014
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,11	0,13	0,14	0,13	0,044

TABEL XXVII

Molaire oriëntatiepolarisatie volgens methode Cohen Henriquez.

		I met factor $(\epsilon_1 + 2)^{-2}$			II met factor $\{(n_D^*)^2 + 2\}^{-2}$		
oplosmiddel		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	27,6	25,9	25,3	27,8	26,0	25,4
	CCl <sub>4</sub>	26,8	26,4	24,3	28,7	28,2	25,9
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28,7	27,4	26,5	30,1	28,7	27,6
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	35,2	33,3	31,3	39,3	37,0	34,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> .	338,6	327,8	320,0	341,5	330,5	322,1
	CCl <sub>4</sub>	329,9	318,6	308,6	353,5	341,1	329,7
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	328,7	320,6	310,0	344,8	336,0	324,3
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	339,5	329,4	319,7	378,4	366,6	355,1
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	101,3	97,2	93,6	102,1	97,9	94,2
	CCl <sub>4</sub>	97,5	94,1	90,4	104,5	100,5	96,4
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	97,0	93,7	89,6	101,8	98,2	93,7
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	101,3	98,1	96,5	112,9	109,2	107,0

TABEL XXVIII

Molaire oriëntatiepolarisatie volgens methode Guggenheim.

		I originele vorm			II vereenvoudigde vorm		
oplosmiddel		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	27,2	25,5	24,9	27,6	25,8	25,2
	CCl <sub>4</sub>	26,5	26,1	24,1	27,6	27,1	25,0
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28,6	27,1	26,3	29,5	27,9	27,1
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	34,6	32,7	30,8	37,2	35,1	32,9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	334,4	321,0	313,0	339,9	328,9	320,8
	CCl <sub>4</sub>	324,4	311,8	299,7	341,9	329,8	319,3
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	321,5	316,0	306,1	337,5	329,2	318,0
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	328,6	320,4	310,2	360,3	349,1	338,5
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98,2	94,4	91,2	101,9	97,8	94,2
	CCl <sub>4</sub>	94,8	91,6	88,1	101,3	97,8	93,8
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	94,7	91,6	87,8	100,1	96,6	92,3
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99,0	95,2	93,7	108,3	104,5	102,6

TABEL XXIX

Molaire oriëntatiepolarisatie volgens methode Guggenheim.

(inclusief correctie voor de atoompolarisatie van de oplosmiddelen)

		I originele vorm			II vereenvoudigde vorm		
oplosmiddel		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	27,6	25,8	25,1	27,8	26,0	25,3
	CCl <sub>4</sub>	28,5	28,1	26,0	29,6	29,1	26,9
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	30,0	28,5	27,6	30,9	29,3	28,4
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	37,9	35,9	34,0	40,4	38,3	36,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	334,8	321,3	313,3	340,2	329,2	323,8
	CCl <sub>4</sub>	326,9	314,3	302,2	344,4	332,3	321,8
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	323,3	317,7	307,8	339,2	330,9	319,7
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	332,7	324,5	314,2	364,4	353,2	342,6
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98,6	94,8	91,5	102,3	98,1	94,5
	CCl <sub>4</sub>	97,7	94,5	90,9	104,3	100,7	96,6
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	96,7	93,6	89,8	102,2	98,6	94,3
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	103,9	100,0	98,5	113,1	109,3	107,4

TABEL XXX  
Molaire volumina.

oplosmiddel		25 °C	35 °C	45 °C
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,84	86,10	87,26
	CCl <sub>4</sub>	81,54	82,76	83,94
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	82,52	83,41	84,45
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	81,85	82,38	83,09
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	-	102,74	103,58	104,45
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	105,64	106,82	107,96
	CCl <sub>4</sub>	101,17	101,81	102,32
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	101,90	103,16	103,65
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	103,01	104,04	105,03
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	-	119,34	120,49	121,70
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	120,12	121,52	123,03
	CCl <sub>4</sub>	118,78	119,73	121,03
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	120,59	121,40	122,18
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	122,12	122,86	124,42

TABEL XXXI

Molaire oriëntatiepolarisatie volgens methode Higasi.

oplosmiddel		25 °C		35 °C		45 °C	
		P <sub>O</sub>	r	P <sub>O</sub>	r	P <sub>O</sub>	r
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	28,0	0,3	26,9	0,2	25,7	0,2
	CCl <sub>4</sub>	26,0	0,3	25,9	0,1	23,3	0,2
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	26,8	0,2	25,3	0,2	24,5	0,2
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	35,8	1,0	33,9	0,8	32,0	1,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	344,3	0,5	333,3	0,6	324,8	0,7
	CCl <sub>4</sub>	333,9	0,8	323,1	0,7	313,6	0,9
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	331,1	0,4	322,9	0,4	312,9	0,6
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	345,2	0,9	335,0	1,0	325,8	0,9
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	103,0	0,3	99,1	0,4	95,7	0,4
	CCl <sub>4</sub>	98,1	0,5	95,3	0,3	91,9	0,3
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	95,5	0,2	91,7	0,2	87,5	0,3
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	103,1	0,6	100,1	0,7	98,6	0,7

IV. 3. Correcties voor de atoompolarisatie.

Op de met de diverse methoden berekende waarden voor de dipoolmomenten kan een correctie worden aangebracht om het effect van de verwaarlozing van de atoompolarisatie te elimineren. Hiervoor is vereist dat de waarde van  $P_A$  bekend is.

Alvorens in te gaan op de grootte van  $P_A$  voor de diverse stoffen kan het volgende worden opgemerkt. In eerste instantie kan worden verondersteld dat  $P_A$  kan worden beschouwd als te zijn onafhankelijk van de temperatuur en onafhankelijk van het gebruikte oplosmiddel. Dit laatste kan echter nooit geheel juist zijn, aangezien de absorptiefrequenties en de vorm van de absorptiepieken in het infrarood - waar  $P_A$  ten nauwste mee samenhangt - wel degelijk afhankelijk zijn van het gebruikte oplosmiddel. (Zie hiervoor M. Davies<sup>67</sup>): *Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure*). Wordt evenwel het hieruit voortvloeiende effect bij gebrek aan gedetailleerde kennis verwaarloosd en derhalve voor  $P_A$  een waarde genomen karakteristiek voor elke opgeloste stof, dan wordt de aan te brengen correctie op de voor de dipoolmomenten gegeven waarden in de kolommen A t/m D en K voor elk der drie stoffen in al deze gevallen een constante. Dit hangt samen met de omstandigheid, dat de atoompolarisatie klein is ten opzichte van de oriëntatiepolarisatie en dat de laatste slechts in beperkte mate afhankelijk is van de gebruikte berekeningsmethode. Het aanbrengen van een correctie voor de atoompolarisatie zal dan ook voor de genoemde gevallen geen verandering brengen in de onderlinge rangschikking van de verkregen uitkomsten.

TABEL XXXII

Atoompolarisatie van de polaire stoffen.

	methode	$P_A$	$\Delta\mu$
CHCl <sub>3</sub>	5 % R <sub>D</sub>	1,1	-0,03
	10 % R <sub>∞</sub> *	2,1	-0,05
	Ramaswamy a)	3,75	-0,08
	Maryott b)	3,85	-0,08
	Smyth c)	5,8	-
	Ebert d)	6,0	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	5 % R <sub>D</sub>	1,6	-0,01
	10 % R <sub>∞</sub> *	3,1	-0,02
	Cartwright e)	3,8	-0,03
	Groves f)	4,2	-0,03
	Mc Alpine g)	6,0	-0,04
	Smyth h)	8,0	-
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	5 % R <sub>D</sub>	1,6	-0,02
	10 % R <sub>∞</sub> *	3,2	-0,04

- a) K. L. Ramaswamy, Proc. Ind. Acad. Sci. A 2 (1935) 108  
 b) A. A. Maryott, M. E. Hobbs, P. M. Gross, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 659  
 c) C. P. Smyth, S. O. Morgan, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 1547  
 d) L. Ebert, Z. Physik. Chem. 113 (1924) 1  
 e) C. H. Cartwright, J. Errera, Proc. Roy. Soc. (London) A 154 (1936) 138  
 f) L. G. Groves, S. Sugden, J. Chem. Soc. 1934 1094  
 g) L. B. Mc Alpine, C. P. Smyth, J. Chem. Phys. 3 (1935) 55  
 h) C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 2051

In tabel XXXII zijn de waarden gegeven voor  $P_A$  zoals die zijn te berekenen met de in paragraaf I. 3 vermelde methoden, evenals de gegevens uit de literatuur die zijn verkregen op grond van andersoorti-

ge experimenten. Voor de referenties a, b, e, f en g zijn dat metingen van de dielectrische constante in de gasfase bij verschillende temperaturen. De door Smyth gegeven waarde voor  $\text{CHCl}_3$  (ref. c) berust op metingen aan mengsels van  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  en is in verband met de onzekerheid veroorzaakt door het oplosmiddeleffect op de grootte van het dipoolmoment slechts van historische betekenis. Dit laatste geldt waarschijnlijk ook voor de door Smyth (ref. h) gegeven waarde voor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (geen berekeningsmethode vermeld) en de door Ebert gegeven waarde voor  $\text{CHCl}_3$  (berekend uit metingen aan kristallen van zuiver chloroform). Voor  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  zijn geen gegevens in de literatuur aanwezig, zodat slechts gebruik kan worden gemaakt van de benaderingsmethoden. De met de waarde van  $P_A$  overeenkomende correctie in de berekende momenten is opgenomen in de laatste kolom van tabel XXXII.

Een door Böttcher<sup>68)</sup> gesuggereerde methode om de atoompolarisatie van polaire stoffen te bepalen door middel van vergelijking met verwante niet-polaire stoffen is voor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  eenvoudig uit te voeren. Met een waarde van  $+8 \text{ cm}^3$  voor de atoompolarisatie van p-dinitrobenzeen (Coop<sup>69)</sup>, DiCarlo<sup>70)</sup>) en  $1,4 \text{ cm}^3$  voor benzeen (tabel XXXIII) laat zich voor nitrobenzeen de waarde van  $+4,7 \text{ cm}^3$  berekenen, hetgeen inderdaad in redelijke overeenstemming is met de experimentele gegevens. Voor de beide andere stoffen is een dergelijke berekeningsmethode echter niet toepasbaar.

Op de met de beide methoden van Guggenheim berekende momenten (kolommen E en F van de tabellen XXXIV t/m XXXVI) is niet op zo eenvoudige wijze een correctie voor de atoompolarisatie aan te brengen, omdat hier deze correctie in ieder geval sterk afhankelijk is van het gebruikte oplosmiddel. Door de vervanging van  $\epsilon_\infty$  door  $(n_\infty^*)^2$  moet aan  $P_{0,2}$  in (22) en (23) in feite een term  $(P_{A_2} - (M_2 v_2 / M_1 v_1) P_{A_1})$  worden toegevoegd (zie ref. 8, blz. 304, Smith<sup>71)</sup>, Palit<sup>72)</sup>). Bij de afleiding van deze correctieterm is gebruik gemaakt van de veronderstelde additiviteit van de molaire volumina (vergelijking 35). Uit de gegevens in tabel XXX blijkt dat deze veronderstelling gezien de nauwkeurigheid waarmee de atoompolarisatie van de polaire stof bekend is, zeker gerechtvaardigd is. Om polariseerbaarheden en momenten te berekenen volgens de methode van Guggenheim waarop op analoge wijze als bij de voorgaande methoden een correctie kan worden aangebracht voor de atoompolarisatie van de opgeloste stof, moet aan de waarden gegeven in tabel XXVIII een term ter grootte van  $(M_2 v_2 / M_1 v_1) P_{A_1}$  worden toegevoegd. Met behulp van formule (34) is de atoompolarisatie voor de zuivere oplosmiddelen te bepalen (tabel XXXIII). Gezien de grote verschillen in de waarde van  $P_A$  voor de zuivere oplosmiddelen zal door deze bewerking een zekere invloed worden uitgeoefend op de onderlinge verhoudingen van de in de verschillende oplosmiddelen bepaalde momenten. De aldus verkregen resultaten voor de oriëntatiepolarisatie zijn opgenomen in tabel XXIX en de daaruit berekende momenten in de kolommen G en H van de tabellen XXXIV t/m XXXVI.

TABEL XXXIII

Atoompolarisatie van de oplosmiddelen.

	P	$R_\infty^*$	$P_A$
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	27,44	27,10	0,34
$\text{CCl}_4$	28,19	25,77	2,42
$\text{C}_6\text{H}_6$	26,64	25,13	1,51
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	24,62	21,22	3,40

De aan te brengen correctie voor de atoompolarisatie is voor de momenten in de kolommen A tot D en G tot K identiek voor elk van de polaire stoffen, zodat deze correctie de onderlinge verhoudingen van de berekende waarden niet zal beïnvloeden. Daar in de volgende beschouwingen hoofdzakelijk aan deze verhoudingen aandacht zal worden geschonken, is het invoeren van deze correctie in de berekende waarden voor de dipoolmomenten van weinig belang en dit zal dan ook achterwege worden gelaten. Complicaties, samenhangend met de grote spreiding in de in tabel XXXII gegeven waarden voor  $\Delta\mu$  (een factor 2 à 3), worden daardoor vermeden.



IV. 4. Discussie van de resultaten.

## a) Afhankelijkheid van de temperatuur.

Uit het in de tabellen XXXIV t/m XXXVI gegeven overzicht blijkt, dat de met de diverse methoden berekende waarden voor het dipoolmoment van een bepaalde molecuulsoort onderling slechts weinig verschillen. Dit geldt voor elk van de gebruikte oplosmiddelen en voor elk van de temperaturen waarbij de experimenten werden uitgevoerd.

Voor elk der polaire stoffen in elk der oplosmiddelen zijn de verschillen in de waarden voor het dipoolmoment, berekend met de meest eenvoudige formule (methode Higasi, kolom L) van dezelfde orde van grootte als de waarschijnlijke fout  $r$ . Hoewel er een tendens is te onderkennen, dat de met deze methode verkregen resultaten een systematisch verloop vertonen in de afhankelijkheid van de temperatuur, is het in verband met het voorgaande niet goed mogelijk hieruit kwantitatieve conclusies te trekken. Aangezien deze systematische afhankelijkheid niet in alle gevallen gelijk is - bij hogere temperaturen nu eens lagere, dan weer hogere waarden voor de berekende momenten - kan wel worden gesteld, dat het niet waarschijnlijk is, dat de "celconstante" (paragraaf III. 1) een systematische afhankelijkheid van de temperatuur vertoont.

De waarschijnlijke fout in de met de overige methoden berekende waarden is groter dan  $r$ , omdat in deze gevallen ook de onzekerheid in de andere experimentele gegevens (dichtheid en/of brekingsindices) als foutenbron optreedt. In verband hiermede zijn de met deze methoden verkregen resultaten afgerond op twee decimalen. Voor het systematisch verloop met de temperatuur, dat ook enigermate voor deze uitkomsten waarneembaar is, geldt eveneens hetgeen in de vorige alinea is opgemerkt.

De afhankelijkheid van de temperatuur in de met de diverse berekeningsmethoden verkregen resultaten wordt hoofdzakelijk bepaald door de temperatuurafhankelijkheid, voorkomend in de met de methode van Higasi berekende waarden en loopt in nagenoeg alle gevallen dan ook parallel hiermee. In zover als het ontbreken van een temperatuurafhankelijkheid in de berekende waarden voor het dipoolmoment een criterium geacht kan worden voor de kwaliteit van de berekeningsmethode, moet worden gesteld, dat, aangezien geen van de gebruikte methoden tot in dit opzicht significant betere resultaten leidt, op grond van dit criterium geen voorkeur voor één van de gebruikte methoden kan volgen.

In verband met het bovenstaande lijkt het weinig zinvol verder in te gaan op de met de variatie van de temperatuur samenhangende verschillen. Tabel XXXVII geeft de uitkomsten, die worden verkregen als de resultaten voor de drie temperaturen worden gemiddeld. In het algemeen kan worden gesteld, dat de resulterende waarden voor de oplosmiddelen,  $C_6H_{12}$ ,  $CCl_4$  en  $C_6H_6$  monotoon variëren met de dielectriche constante van het oplosmiddel. Aangezien dit niet geldt voor de waarden verkregen met dioxaan als oplosmiddel zullen deze gegevens voorlopig buiten beschouwing worden gelaten.

TABEL XXXIV

Berekende dipoolmoment voor chloroform.

	T(°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L	r
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	25	1,16	1,17	1,16	1,17	1,15	1,16	1,16	1,17	1,15	1,172	0,006
	35	1,14	1,15	1,14	1,15	1,14	1,14	1,14	1,15	1,15	1,165	
	45	1,15	1,16	1,15	1,15	1,14	1,15	1,15	1,15	1,15	1,14	
CCl <sub>4</sub>	25	1,18	1,19	1,15	1,19	1,14	1,16	1,18	1,20	1,17	1,129	0,005
	35	1,19	1,20	1,16	1,19	1,15	1,17	1,19	1,21	1,18	1,144	
	45	1,16	1,16	1,13	1,16	1,12	1,14	1,17	1,19	1,15	1,104	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	1,21	1,22	1,19	1,21	1,18	1,20	1,21	1,23	1,20	1,145	0,005
	35	1,20	1,21	1,18	1,20	1,17	1,19	1,20	1,22	1,19	1,133	
	45	1,20	1,21	1,18	1,20	1,17	1,19	1,20	1,22	1,19	1,131	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	25	1,36	1,37	1,31	1,39	1,30	1,35	1,36	1,41	1,35	1,323	0,020
	35	1,35	1,36	1,30	1,37	1,29	1,33	1,35	1,39	1,34	1,310	
	45	1,33	1,34	1,28	1,35	1,27	1,31	1,33	1,37	1,32	1,292	

Dipoolmomenten berekend volgens methode :

- A. Debye.
- B. Hedestrand/Halverstadt-Kumler.
- C. Cohen Henriquez, met factor  $(\epsilon_1 + 2)^{-2}$ .
- D. Cohen Henriquez, met factor  $\{(n_{\infty}^*)^2 + 2\}^{-2}$ .
- E. Guggenheim.
- F. Guggenheim, vereenvoudigd.
- G. Guggenheim, incl. correctie voor  $P_A$  van oplosmiddel.
- H. Guggenheim, vereenvoudigd, incl. correctie voor  $P_A$  van oplosmiddel.
- K. Vergelijking (39).
- L. Higasi.

r : waarschijnlijke fout in kolom L.

TABEL XXXV

Berekende dipoolmoment voor nitrobenzeen.

	T	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L	r
$C_6H_{12}$	25	4,04	4,08	4,07	4,09	4,05	4,08	4,05	4,08	4,06	4,105	0,004
	35	4,02	4,07	4,07	4,09	4,03	4,08	4,04	4,08	4,06	4,106	
	45	4,05	4,09	4,09	4,10	4,04	4,09	4,05	4,10	4,07	4,119	
$CCl_4$	25	3,99	4,03	4,02	4,16	3,99	4,09	4,00	4,11	4,02	4,043	0,005
	35	3,99	4,03	4,01	4,15	3,97	4,09	3,99	4,10	4,02	4,043	
	45	3,98	4,03	4,02	4,15	3,96	4,08	3,97	4,10	4,03	4,047	
$C_6H_6$	25	3,99	4,02	4,01	4,11	3,97	4,07	3,98	4,07	4,01	4,026	0,003
	35	4,01	4,04	4,03	4,12	4,00	4,08	4,01	4,09	4,03	4,042	
	45	4,01	4,04	4,02	4,12	4,00	4,08	4,01	4,09	4,03	4,043	
$C_4H_8O_2$	25	4,03	4,10	4,08	4,30	4,01	4,20	4,04	4,22	4,09	4,111	0,006
	35	4,05	4,11	4,08	4,31	4,03	4,20	4,05	4,23	4,10	4,117	
	45	4,06	4,12	4,09	4,31	4,03	4,21	4,05	4,23	4,10	4,125	

TABEL XXXVI

Berekende dipoolmoment voor chloorcyclohexaan

	T	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L	r
$C_6H_{12}$	25	2,20	2,23	2,23	2,24	2,19	2,23	2,20	2,24	2,22	2,246	0,004
	35	2,19	2,22	2,22	2,23	2,19	2,22	2,19	2,23	2,21	2,239	
	45	2,18	2,22	2,21	2,22	2,18	2,22	2,19	2,22	2,21	2,236	
$CCl_4$	25	2,19	2,22	2,19	2,26	2,15	2,23	2,19	2,26	2,21	2,192	0,004
	35	2,19	2,21	2,18	2,26	2,15	2,22	2,19	2,26	2,22	2,196	
	45	2,18	2,21	2,17	2,24	2,15	2,21	2,18	2,25	2,21	2,191	
$C_6H_6$	25	2,18	2,20	2,18	2,23	2,15	2,21	2,18	2,24	2,20	2,163	0,003
	35	2,18	2,20	2,18	2,23	2,15	2,21	2,18	2,23	2,19	2,154	
	45	2,17	2,19	2,16	2,21	2,14	2,20	2,17	2,22	2,17	2,138	
$C_4H_8O_2$	25	2,25	2,28	2,23	2,34	2,20	2,30	2,26	2,35	2,26	2,246	0,008
	35	2,25	2,28	2,23	2,35	2,20	2,30	2,26	2,35	2,27	2,251	
	45	2,27	2,30	2,25	2,36	2,21	2,32	2,27	2,37	2,29	2,270	

TABEL XXXVII

Berekende dipoolmomenten gemiddeld voor de verschillende temperaturen.

Oplosmiddel	$\epsilon_1$	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L
$\text{CHCl}_3$											
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	1,995	1,15	1,16	1,15	1,16	1,14	1,15	1,15	1,16	1,15	1,163
$\text{CCl}_4$	2,205	1,18	1,18	1,15	1,18	1,14	1,16	1,18	1,20	1,17	1,126
$\text{C}_6\text{H}_6$	2,251	1,19	1,20	1,18	1,20	1,17	1,19	1,20	1,22	1,19	1,136
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	2,190	1,35	1,36	1,30	1,37	1,29	1,33	1,35	1,39	1,34	1,318
---	1,000	1,00	1,03	1,09	1,03	1,08	1,05	0,99	0,94	1,02	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$											
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	1,995	4,04	4,08	4,08	4,09	4,04	4,08	4,05	4,09	4,06	4,110
$\text{CCl}_4$	2,205	3,99	4,03	4,02	4,15	3,97	4,09	3,99	4,10	4,02	4,044
$\text{C}_6\text{H}_6$	2,251	4,00	4,03	4,02	4,12	3,99	4,08	4,00	4,08	4,02	4,037
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	2,190	4,05	4,11	4,08	4,31	4,02	4,20	4,05	4,23	4,10	4,118
---	1,000	4,24	4,30	4,35	-	4,31	4,08	4,30	4,09	4,24	-
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$											
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	1,995	2,19	2,22	2,22	2,23	2,19	2,22	2,19	2,23	2,21	2,240
$\text{CCl}_4$	2,205	2,19	2,21	2,18	2,25	2,15	2,22	2,19	2,26	2,21	2,193
$\text{C}_6\text{H}_6$	2,251	2,18	2,20	2,17	2,22	2,15	2,21	2,18	2,23	2,19	2,152
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	2,190	2,26	2,29	2,24	2,35	2,20	2,31	2,26	2,36	2,27	2,256
---	1,000	2,21	2,28	2,42	-	2,37	2,24	2,21	-	2,24	-

\* Voor de betekenis der kolommen zij verwezen naar pag. 70.

b) De oplosmiddelen cyclohexaan, tetrachloorkoolstof en benzeen.

De in hoofdstuk II ontwikkelde theorie leidt tot de veronderstelling dat de in verdunde oplossingen bepaalde dipoolmomenten monotoon zullen variëren met de dielectrische constante van het gebruikte oplosmiddel. De in tabel XXXVII weergegeven resultaten bevestigen in het algemeen deze veronderstelling. Afwijkingen van deze regel komen voornamelijk voor bij de meer gecompliceerde berekeningsmethoden volgens Guggenheim (kolom E t/m H) en bij de methode van Cohen Henriquez, waarbij van de factor  $\{(n_D^*)^2 + 2\}^{-2}$  gebruik wordt gemaakt (kolom D).

De nauwkeurigheid van de resultaten is niet van dien aard, dat met enige zekerheid kan worden aangegeven volgens welke functie van  $\epsilon_1$  de berekende momenten van deze grootheid afhangen. De in paragraaf II. 5 gegeven beschouwingen leiden in eerste instantie tot een lineaire afhankelijkheid van  $(\epsilon_1 - 1)$ . De overige daar gegeven factoren zijn aanzienlijk minder gevoelig voor variaties in  $\epsilon_1$ , zodat de invloed van deze factoren niet zeker is te onderkennen. Met behulp van deze veronderstelde lineaire relatie is door een extrapolatie de waarde van het moment te berekenen voor het geval  $\epsilon_1 = 1$ . De op deze wijze verkregen waarden komen zowel voor  $\text{CHCl}_3$  als voor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  beter dan de oorspronkelijke overeen met die, welke bekend zijn uit metingen in de gasfase. Voor de laatstgenoemde waarden zij verwezen naar het onderstaande overzicht.

$\text{CHCl}_3$	0,96	R. Sanger,	Physik. Z. <u>27</u> (1926) 165
	1,06	S. C. Sircar,	Ind. J. Phys. <u>3</u> (1928) 197
	1,03	K. L. Ramaswamy,	Proc. Ind. Ac. Sci. <u>2A</u> (1935) 364
	1,07	R. J. W. Le Fevre, P. Russell,	J. Chem. Soc. <u>1936</u> , 491
	1,02	A. A. Maryott, M. E. Hobbs, P. M. Gross,	J. Am. Chem. Soc. <u>63</u> (1941) 659
	1,00	A. D. Buckingham, R. E. Raab,	J. Chem. Soc. <u>1961</u> , 5511
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4,28	L. G. Groves, S. Sugden,	J. Chem. Soc. <u>1934</u> , 1094
	4,22	K. B. Mc Alpine, C. P. Smyth,	J. Chem. Phys. <u>3</u> (1935) 55

De overeenstemming tussen de met beide methoden verkregen gegevens is slechts matig, temeer waar in feite op de waarden uit tabel XXXVII nog een correctie moet worden toegepast voor de atoompolarisatie. Het is daarom niet goed mogelijk op grond van deze door extrapolatie verkregen "gasfasedipoolmomenten" een duidelijke voorkeur voor een van de berekeningsmethoden aan te geven. Wel kan worden gesteld, dat in de waarden volgens de berekeningsmethoden van Cohen Henriquez (kolom C en D) en Guggenheim (kolom E t/m H) de meeste onwaarschijnlijke resultaten voorkomen en dat de methode van Higasi (kolom L) zelfs tot absurde uitkomsten leidt. Dit lijkt echter nauwelijks voldoende om deze berekeningsmethoden te verwerpen.

Van meer belang dan een precieze overeenkomst, die gezien de nauwkeurigheid van de gegevens niet is te verwachten, is het feit, dat zowel voor  $\text{CHCl}_3$  als voor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  de extrapolatie in de juiste richting gaat, hoewel deze voor beide stoffen tegengesteld van teken is. Dit wijst erop, dat in deze gevallen de grootheid  $(A-1/3)$  de dominante oorzaak is voor het waargenomen oplosmiddeleffect en dat de overige bronnen voor een afwijkend gedrag van slechts secundaire betekenis zijn. De grootheid  $(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2})$  geeft namelijk voor beide gevallen aanleiding tot een omgekeerd oplosmiddeleffect dan waargenomen en de correctie samenhangend met het vrije volume leidt in beide gevallen tot een positief effect.

Op basis van geometrische overwegingen berekent Scholte <sup>73, 18)</sup> voor beide molecuulsoorten de in tabel XXXVIII gegeven waarden voor  $(A-1/3)$ . Ross en Sack <sup>42)</sup> komen op deze gronden echter tot andere

resultaten (2de kolom), maar vinden meer met die van Scholte overeenkomende waarden, indien wordt uitgegaan van de polariseerbaarheidsellipsofde (laatste kolom). Is de juiste waarde voor  $(A - 1/3)$  zoals uit het bovenstaande blijkt moeilijk te bepalen, het teken is evenwel steeds in overeenstemming met het teken van het waargenomen oplosmiddeleffect.

TABEL XXXVIII

 $(A-1/3)$ .

	Scholte <sup>73,18)</sup>	Ross en Sack <sup>42)</sup>	
$\text{CHCl}_3$	+ 0,08	+ 0,03	+ 0,08
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	- 0,14	- 0,10	- 0,14

Voor het geval van  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  treedt een extra complicatie op. Deze moleculen kunnen voorkomen in twee configuraties, namelijk met de substituent in axiale of equatoriale positie. De depolariserende factor is in beide gevallen verschillend. De polariseerbaarheidsellipsofde is voor elk van de configuraties te berekenen, uitgaande van de waarde van cyclohexaan en de met de substitutie van een Cl-atoom samenhangende verandering (H. A. Stuart <sup>50)</sup>, blz. 436-450).

Voor cyclohexaan is  $(\alpha_1; \alpha_2; \alpha_3) \times 10^{25}$  berekend op: (92,5; 116,8; 116,8) en de met de substitutie samenhangende additionele waarden op: (14,7; 14,7; 29,2). In het eerste geval behoort de kleinste waarde bij de richting loodrecht op het vlak van de ring en in het tweede geval bij de richting loodrecht op de C-Cl band. Voor de axiale vorm laat de polariseerbaarheidsellipsofde zich berekenen op (122; 132; 132) en voor de equatoriale vorm op (146; 132; 107), indien geen rekening wordt gehouden met de omstandigheid, dat de C-Cl band in het eerste geval niet precies loodrecht op het vlak van de ring staat en in het tweede geval niet exact in dit vlak ligt. In beide gevallen ligt de dipool dan in de richting van  $\alpha_1$ .

De bij deze verhoudingen behorende waarden van A zijn te bepalen uit de tabel van Osborn <sup>44)</sup> en wel als:  $A_{ax} = 0,353$  en  $A_{eq} = 0,280$ . De bijdrage van deze anisotropiefactoren in het oplosmiddeleffect is afhankelijk van de onderlinge verhouding van de van beide vormen aanwezige hoeveelheid in de gegeven experimentele situatie.

In een aantal gevallen is de ligging van het evenwicht tussen de axiale en equatoriale conformatie bepaald. Met behulp van electronendiffractie is door Hassel <sup>74,75)</sup> aangetoond, dat  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  in de gasfase grotendeels in de equatoriale vorm voorkomt. IR-metingen aan de vloeistof en de vaste stof door Klaeboe <sup>76)</sup> leiden tot de conclusie, dat de equatoriale vorm in ongeveer tweemaal zo grote concentratie aanwezig is als de axiale. Dit geldt eveneens voor oplossingen in cyclohexaan en nitromethaan. NMR-metingen met  $\text{CS}_2$  als oplosmiddel door zowel Reeves <sup>77)</sup> als Neikam <sup>78)</sup> geven dat in hoofdzaak de equatoriale vorm aanwezig is (resp. 77% en 78,5%). De plaats van het evenwicht is weinig temperatuurafhankelijk.

Indien wordt verondersteld, dat de bij de bepaling van het dipoolmoment gebruikte oplosmiddelen weinig invloed hebben op de ligging van het evenwicht (zie hiervoor Le Fèvre <sup>79)</sup>, die dit voor het bromide heeft aangetoond) dan is met behulp van bovenstaande gegevens een gemiddelde bijdrage vanwege de

anisotropie te berekenen in het oplosmideleffect. De gemiddelde waarde van  $(A - 1/3)$  kan worden gesteld op  $-0,035$  als gebruik wordt gemaakt van de in het voorgaande berekende waarden voor  $A$  voor beide conformaties en een verhouding van 1:3 van de axiale en de equatoriale vorm. Een slechts enigszins groter negatief bedrag wordt gevonden indien de polariseerbaarheidseellipsoïden voor de beide vormen worden genomen, zoals die zijn berekend door Le Fèvre<sup>79)</sup>.

In beide gevallen leidt dit dus tot de verwachting, dat het oplosmideleffect in de berekende momenten voor  $C_6H_{11}Cl$  klein en negatief zal zijn, voorzover dit althans bepaald wordt door de anisotropie annex vorm van de opgeloste moleculen. De experimentele resultaten (tabel XXXVII) wijzen inderdaad in de richting van een negatief effect als in het geval van  $C_6H_5NO_2$ , alleen aanzienlijk kleiner. De correctie is slechts in de orde van grootte, van die samenhangend met de atoompolarisatie (tabel XXXII). De verwachting lijkt dan ook gerechtvaardigd, dat de bepaling van het dipoolmoment van  $C_6H_{11}Cl$  uit metingen aan de gasfase een uitkomst van 2,20 à 2,25D zal geven.

Een bijkomende complicatie in het oplosmideleffect van chloorcyclohexaan ligt nog in de mogelijkheid, dat het moment van de axiale vorm wel eens afwijkend zou kunnen zijn van dat van de equatoriale vorm. Verschuivingen in de ligging van het evenwicht tussen beide vormen gaan dan gepaard met veranderingen in de experimenteel waarneembare waarde voor het dipoolmoment. Le Fèvre<sup>79)</sup> komt op grond van gedetailleerde berekeningen met de polariseerbaarheden van de verschillende bindingselectronen tot de conclusie dat het moment voor beide conformaties identiek is, anderen echter (Wessels<sup>80)</sup>, Geise<sup>81)</sup>) zijn van mening, dat de beide momenten - zowel voor Br als Cl als substituent - ongeveer 0,1D verschillen. De equatoriale vorm zou het grootste moment hebben.

Wessels<sup>80)</sup> baseert zijn opvatting op de door hem bepaalde momenten van cis- en trans-4-tert.-butylcyclohexylbromide. Bij de door hem gegeven berekeningen wordt echter ten onrechte buiten beschouwing gelaten, dat de polariteit van de C-H band verschilt voor primaire, secundaire en tertiaire koolstofatomen (Smyth<sup>82)</sup>, blz. 261; Lide<sup>83, 84)</sup>; Maryott<sup>85)</sup>). Wordt dit verschil in rekening gebracht, dan moet op grond van dezelfde experimentele gegevens worden aangenomen, dat het moment van de equatoriale vorm iets kleiner is dan dat van de axiale (0,05D). Dit resultaat is in overeenstemming met de grotere reactiviteit van Br in de axiale positie (Johnson<sup>86)</sup>, blz. 277). Voor zover de aard van het oplosmiddel geen of slechts weinig invloed heeft op de ligging van het evenwicht tussen beide conformaties zal het gemeten dipoolmoment voor  $C_6H_{11}Cl$  echter geen afwijkingen vertonen voor het boven beschreven verschijnsel, wat ook het verschil in moment tussen beide conformaties is.

In het voorgaande is naar voren gekomen, dat het oplosmideleffect ten nauwste samenhangt met afwijkingen van de bolvorm van de dipoolmoleculen en dat de richting waarin het oplosmideleffect gaat hiermede in ieder geval voor eenvoudige moleculen verklaard kan worden. Dit is in overeenstemming met de algemene tendens, waarneembaar bij de uit de literatuur door McClellan<sup>87)</sup> verzamelde gegevens. Zoals reeds door Smyth<sup>81)</sup> (blz. 49) opgemerkt, is het niet goed mogelijk op grond van de experimentele resultaten een voorkeur uit te spreken voor één van de gecompliceerde vormen, waarin deze correctie kan worden aangebracht, zodat moet worden volstaan met de meest eenvoudige vorm: een lineaire afhankelijkheid van  $(\epsilon_1 - 1)$ . De momenten berekend met de methode van Debye, Hedestrand/Halverstadt-Kumler en met formule (39) zijn het meest geschikt voor het aanbrengen van deze correctie.

Andere oorzaken spelen in het oplosmideleffect voor het geval dat de afwijking van de bolvorm niet te gering is slechts een secundaire rol. Gezien de onzekerheden enerzijds in de waarde van  $(A - 1/3)$  en anderzijds in de met deze grootheid verbonden factoren, is het niet te verwachten, dat deze andere oorzaken ( $\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}$ ;  $\phi_1$ ;  $\phi_2$ ; een duidelijk onderscheidbare invloed op het uiteindelijk resultaat zullen uitoefenen. Al zal het natuurlijk te allen tijde mogelijk blijven, door een geschikte aanpassing van de waarde van deze parameters voor een aantal stoffen tot "betere" resultaten te komen.

### c) Het oplosmiddel 1,4-dioxaan.

Bij het behandelde in de voorgaande sectie zijn de metingen met dioxaan als oplosmiddel buiten beschouwing gelaten. Deze passen niet in het schema, dat de berekende waarde voor het dipoolmoment monotoon varieert met de diëlectrische constante van het oplosmiddel. Nagenoeg alle dioxaan-waarden liggen te hoog.

Dit wordt ongetwijfeld veroorzaakt, doordat sterke interacties optreden tussen de permanente momenten van de opgeloste moleculen en de partiële momenten van de ethergroepen in het dioxaanmolecuul. Hierdoor mag de directe omgeving van een dipoolmolecuul niet langer beschouwd worden als een continuüm, dat wordt gekarakteriseerd door de diëlectrische constante van de oplossing, zoals dat gebeurt in het model dat ten grondslag ligt aan de afgeleide berekeningsmethoden.

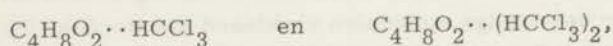
Een andere mogelijkheid ter verklaring van dit verschijnsel - hoewel minder waarschijnlijk dan het voorgaande - is dat door de opgeloste moleculen een aantal moleculen van het oplosmiddel in de polaire bootvorm wordt gebracht, hoewel deze vorm niet voorkomt in de zuivere vloeistof (Ramsey<sup>88</sup>), Burket<sup>89</sup>), Yasumi<sup>90</sup>), in mengsels met koolwaterstoffen (Yasumi<sup>90</sup>) en in de gasfase (Kubo<sup>91</sup>), Schwingel<sup>92</sup>). Daardoor wordt dan een extra bijdrage geleverd aan de polarisatie.

Zijn de verschillen tussen de in dioxaan en de in de andere oplosmiddelen verkregen resultaten voor  $C_6H_5NO_2$  en  $C_6H_{11}Cl$  betrekkelijk klein, voor  $CHCl_3$  is de afwijking aanzienlijk. Nu is reeds lang bekend dat stoffen die met de zuurstofatomen uit het dioxaan intermoleculaire waterstofbruggen kunnen vormen vaak dit verschijnsel vertonen. In 1941 werd het reeds door Curran<sup>93</sup>) gevonden voor enige gesubstitueerde fenolen. Voor een aantal andere hoofdzakelijk aromatische verbindingen werd het aangetoond door Estok en medewerkers<sup>94-98</sup>) evenals door Smith en medewerkers<sup>99-103</sup>). Door Richards en Walker<sup>104</sup>) is een overzicht van deze resultaten gegeven, waarbij de uit de diëlectrische metingen te trekken conclusies worden vergeleken met die welke zijn te verkrijgen uit IR-metingen. Dat inderdaad vorming van waterstofbruggen optreedt is voor enige van deze gevallen door Nagakura en Baba<sup>105</sup>) ook met UV-metingen aangetoond.

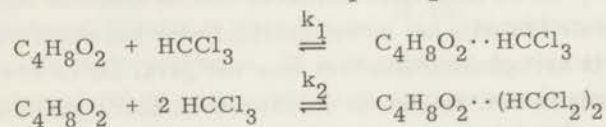
In het algemeen komen grote effecten slechts voor bij die moleculen, waarbij door intermoleculaire waterstofbrugvorming sterk polaire resonantiestructuren kunnen worden gestabiliseerd (b.v. p-nitroaniline). Dat dit geen absolute voorwaarde is blijkt uit de hier gevonden resultaten voor chloroform.

Het is bekend dat  $CHCl_3$  waterstofbruggen vormt met moleculen met een electronendonorfunctie en wel uit een groot aantal zeer gevarieerde experimenten: IR-spectra; NMR-spectra; oplosbaarheden en mengwarmten; dampdruk, vriespuntsverlaging en osmotische druk van mengsels; (Pimentel<sup>106</sup>), blz. 197). Een anomaal diëlectrisch gedrag van  $CHCl_3$  met electronendonormoleculen werd reeds in 1930 waargenomen door Hassel en Uhl<sup>107</sup>) en in 1935 gevonden en geïnterpreteerd door Earp en Glasstone<sup>108-109</sup>) (mengsels met ether, aceton en quinoline).

Van het systeem chloroform-dioxaan werd door Decroocq<sup>110</sup>) voor enige concentraties verspreid over het gehele concentratiegebied de diëlectrische constante bepaald. Met behulp van deze gegevens werd door Barriol<sup>111</sup>) het moment berekend voor de door beide stoffen gevormde complexen:



uitgaande van de veronderstelling dat de Onsager-theorie voor dit mengsel exacte geldigheid zou hebben, indien deze complexen niet zouden voorkomen. Dat beide complexen inderdaad aanwezig zijn is door Mc Glashan<sup>112</sup>) aangetoond aan de hand van metingen van de dampdruk en de mengwarmte van mengsels bij een aantal concentraties. De evenwichtsconstanten  $k_1$  en  $k_2$  voor de reacties



werden bepaald op resp. 1,11 en 1,24 bij 50°C. Door Barriol<sup>111</sup>) werd uit de thermodynamische gegevens berekend dat deze constanten voor 20°C de waarden hebben  $k_1 = 1,40$  en  $k_2 = 1,74$ , welke waarden werden gebruikt bij de berekening van de dipoolmomenten van de gevormde complexen.

De gegevens van Decroocq zijn weinig nauwkeurig ( $\epsilon$  in 2 decimalen) en het lijkt zinvol deze berekeningen toe te passen op de in paragraaf IV.2 verkregen resultaten. Echter, bij de gebruikte kleine concentraties is de aanwezigheid van het complex  $C_4H_8O_2 \cdot \cdot (HCCl_3)_2$  niet aantoonbaar. Was dit wel het geval, dan zou de diëlectrische constante in de afhankelijkheid van de hoeveelheid opgeloste stof - in tegenstelling tot de waarnemingen - een kwadratische term moeten bevatten, omdat de concentratie van dit complex door tweede en hogere machten van deze grootte wordt bepaald. Wordt alleen het 1:1-complex



beschouwd, dan is eenvoudig aan te tonen dat het experimenteel waarneembare moment,  $\mu_{\text{exp}}$ , wordt gegeven door:

$$\mu_{\text{exp}}^2 = \frac{1}{1 + k_1} (\mu_0^2 + k_1 \mu_1^2),$$

als  $\mu_0$  en  $\mu_1$  het moment voorstellen van resp.  $\text{CHCl}_3$  en het 1:1-complex. Door het extrapoleren naar oneindige verdunning verdwijnt de concentratie-afhankelijkheid uit het rechterlid van deze vergelijking. Nemen we voor  $\mu_{\text{exp}}$  de waarde 1,36D en voor  $\mu_0$  (moment in dioxaan zonder specifieke interactie) de waarde in  $\text{CCl}_4$  1,18D, dan laat zich met  $k_1 = 1,25$  (35°C) voor het 1:1-complex uit onze waarnemingen een dipoolmoment berekenen ter grootte van 1,49D. De door Barriol bepaalde waarde (1,44D) is hiermede in redelijke overeenstemming.

Het is opmerkelijk, dat het voor het 1:1-complex te berekenen moment weinig afhankelijk is van  $k_1$ . Een variatie hierin van 0,1 geeft slechts een verandering van 0,01D in het berekende moment. De geringe temperatuurafhankelijkheid van het in dioxaan bepaalde moment voor  $\text{CHCl}_3$  (tabel XXXIV) is hiermede in overeenstemming.

Bij het reeds aanwezige bewijsmateriaal voor  $\text{CHCl}_3$  als waterstofbrugvormer (Pimentel<sup>89</sup>), blz. 197) is de waarde van het dipoolmoment in 1,4-dioxaan een nieuw gegeven. Daaruit blijkt dan tevens, dat met de vorming van een waterstofbrug een aanzienlijke ladingsverschuiving gepaard gaat. Het is waarschijnlijk, dat het moment van het 1:1-complex in dezelfde richting ligt als bij het vrije chloroformmolecuul, namelijk in de richting van de H-C band, zodat de ladingsverschuiving overeenkomt met een extra moment van + 0,45D. Deze waarde is nagenoeg even groot als die door Lumbroso<sup>113</sup>) bepaald voor het complex van 1,4-dioxaan met pyrrool ( $\Delta\mu = 0,4\text{D}$ ). De door Smith<sup>99</sup>) bepaalde waarde voor het 1,4-dioxaan-anilinecomplex is eveneens van dezelfde orde van grootte ( $\Delta\mu = 0,3\text{D}$ ). Bij vergelijking van het hier gevonden resultaat met de laatste waarden, moet wel worden bedacht, dat in het laatste geval  $\Delta\mu$  zeker niet in de richting van het oorspronkelijke moment ligt en dat uit een berekening, waarbij niet aan het vectorkarakter van de dipolen wordt voorbijgegaan, aanzienlijk afwijkende resultaten kunnen worden verkregen. (Hulett, Pegg en Sutton<sup>114</sup>); Eric, Goode, Ibbitson<sup>115</sup>).

Is met de theorie van  $\text{CHCl}_3$  als electronenacceptor het afwijkend diëlectrisch gedrag van deze stof in 1,4-dioxaan te verklaren, ook een andere anomaliteit kan hiermede nog worden opgelost. De gebruikelijke correctieformules voor het oplosmideffect van  $\text{CHCl}_3$  in benzeen voldoen in het algemeen slecht. Het resulterende moment blijft steeds te hoog. Enige empirische vergelijkingen opgesteld door Barclay<sup>116</sup>), Angyal<sup>117</sup>) en Buckingham<sup>118</sup>) geven weliswaar betere resultaten, maar vereisen de introductie van één of meerdere nieuwe onzekere parameters.

In het licht van het voorgaande is dit eenvoudig te verklaren. Benzeen is evenals dioxaan - hoewel in veel geringere mate - een electronendonor en zal dus specifieke interacties geven met acceptormoleculen, waardoor het dipoolmoment zal worden beïnvloed (Smith<sup>119,120</sup>). Metingen van de diëlectrische relaxatietijd voor oplossingen van  $\text{CHCl}_3$  in een aantal niet-polaire oplosmiddelen door Whiffen<sup>121</sup>) wijzen voor benzeen en zelfs voor tetrachloorkoolstof duidelijk op deze interacties. (Veel grotere relaxatietijd voor  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  en  $\text{CCl}_4$ , dan in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  en  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ). Eenzelfde resultaat volgt uit gelijksoortige waarnemingen van Klages<sup>122</sup>).

Voor  $\text{CHCl}_3$  is in analogie met de resultaten voor 1,4-dioxaan te verwachten dat zowel in benzeen als tetrachloorkoolstof een groter moment zal worden gevonden dan overeenkomstig de theorieën, waarin met deze specifieke interacties geen rekening wordt gehouden. In overeenstemming hiermee is, dat de geëxtrapoleerde waarden in tabel XXXVII een te kleine uitkomst geven indien de correctie voor de atoompolarisatie (-0,08D) in rekening wordt gebracht. Het effect is echter, gezien de experimentele nauwkeurigheid, te gering om geschikt te zijn voor een kwantitatieve benadering.

Geven chloroform en andere uitgesproken electronenacceptors een extreem afwijkend dipoolmoment in 1,4-dioxaan, ook andere stoffen met slechts zwak geactiveerde waterstofatomen zullen dit verschijn-

sel vertonen, zij het in veel geringere mate.  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_{11}Cl$  (tabel XXXVII);  $CH_3CN$ ,  $ClC(CH_3)_3$  (Smith <sup>123</sup>);  $C_6H_5Cl$  (Curran <sup>124</sup>); verzadigde en onverzadigde alifatische ketonen (Estok <sup>125</sup>, <sup>126</sup>, Kumler <sup>127</sup>).

Maar niet alleen waterstofbruggen tussen oplosmiddel en opgeloste stof zullen aanleiding geven tot afwijkende momentwaarden, ook alle andere "charge-transfer"-interacties (Mulliken <sup>108</sup>, <sup>109</sup>) zullen een al dan niet waarneembare invloed uitoefenen op het te berekenen moment. In dit verband kan als voorbeeld worden gewezen op de uitzonderlijke momentwaarden die worden gevonden in  $CCl_4$  voor aminen (Sharpe en Walker <sup>130</sup>); voor ureum-derivaten (Béguin <sup>39</sup>); voor heterocyclische stikstofverbindingen (Buckingham <sup>131</sup>); voor aceton (Wolf <sup>132</sup>) en andere ketonen (Günthard <sup>133</sup>, Bentley <sup>134</sup>); en voor eenvoudige esters (Wolf <sup>135</sup>). Een verklaring voor dit verschijnsel is niet eenvoudig te geven. De waargenomen afwijkingen zijn echter in geen geval in overeenstemming met hetgeen volgens hoofdstuk II is te verwachten.

De optredende afwijkingen zijn meestal klein ( $< 0,05D$ ), maar niettemin duidelijk te onderkennen in de experimenteel bepaalde waarden voor de dipoolmomenten. Hiermede lopen veelal onregelmatigheden in het spectroscopisch gedrag (UV, IR, NMR) parallel. Deze zijn overigens veel meer significant en daardoor beter geschikt voor bestudering van zwakke interacties dan dipoolmomentbepalingen. Deze spectroscopische deviaties geven aanleiding tot de veronderstelling, dat  $\epsilon_{\infty}$  voor de opgeloste stof enigszins afhankelijk kan zijn van het gebruikte oplosmiddel. Bij de gebruikte berekeningsmethoden voor de dipolen ontstaat ook hierdoor een extra afwijking in de verkregen resultaten.

De in de voorafgaande alinea's behandelde verschijnselen zijn in hoge mate specifiek voor de verschillende stoffen, zowel voor de niet-polaire oplosmiddelen als voor de opgeloste polaire stoffen. De hiermede samenhangende deviaties in de uit metingen aan verdunde oplossingen bepaalde momenten zijn in een aantal gevallen van dezelfde orde van grootte als de afwijkingen veroorzaakt door de vereenvoudigingen in de theorie, soms daar aanzienlijk boven uitgaand. Aangezien het veelal niet bekend is of en in welke mate in een bepaald geval een dergelijk verschijnsel zal optreden, dient bij de verificatie van de correctieformules van hoofdstuk II de nodige voorzichtigheid in acht te worden genomen.

#### d) Vergelijking met literatuurgegevens.

In tabel XXXIX is een samenvatting gegeven van de met behulp van de diverse methoden (inclusief het al dan niet toepassen van een correctie voor de atoompolarisatie) te berekenen waarden voor de dipoolmomenten. De spreiding in de verkregen resultaten is aanzienlijk. Dit is eveneens het geval voor de uitkomsten van andere onderzoekers, die eerder zijn gepubliceerd. Een aanzienlijk deel van de verschillen in de resultaten van de diverse auteurs is waarschijnlijk ook terug te brengen tot variaties in de berekeningsmethoden. Door het ontbreken van gedetailleerde gegevens is dit veelal niet aantoonbaar.

De metingen aan nitrobenzeen werden door Smith en Cleverdon <sup>136</sup> aan een kritisch onderzoek onderworpen. Na verwijdering van waarschijnlijk foutieve gegevens, kon het spreidingsgebied voor het berekende dipoolmoment uit benzeenoplossingen worden verkleind van  $3,86 - 4,11D$  tot  $3,96 - 4,08D$ . Door de overblijvende gegevens alle met eenzelfde berekeningsmethode te bewerken kon dit laatste spreidingsgebied nog worden teruggebracht tot  $3,95 - 4,01D$ . De gegeven waarden voor het moment in de publicatie van Smith zijn niet aangepast aan de gecorrigeerde waarden voor het getal van Avogadro en de Boltzmann-constante, waardoor deze momenten in vergelijking met de hier gebruikte waarden  $0,03D$  te laag zijn. (Zie McClellan <sup>87</sup>, blz. 4).

Voor de overige gegevens uit de literatuur in tabel XXXIX geldt waarschijnlijk hetzelfde als voor nitrobenzeen. Door het ontbreken van voldoende gedetailleerde gegevens in een aantal publicaties is het in die gevallen echter niet mogelijk een dergelijk vergelijkend onderzoek als boven vermeld door te voeren.

Het na de bewerking door Smith resterende spreidingsgebied voor het moment van  $C_6H_5NO_2$  in  $C_6H_6$  is betrekkelijk klein, maar nog steeds zo groot, dat de variatie, veroorzaakt door verandering van het oplosmiddel, grotendeels binnen dit gebied blijft. Voor vergelijking van de invloed die verandering van oplosmiddel op het berekende moment heeft, kunnen derhalve slechts gegevens, afkomstig van één

auteur worden gebruikt. Voor nitrobenzeen vertonen de resultaten van Müller<sup>53)</sup>, Jenkins<sup>139)</sup> en Rau<sup>140)</sup> een afhankelijkheid van de dielectrische constante van het oplosmiddel analoog aan die hier gevonden. Dat het gebruik van dioxaan als oplosmiddel tot extra vergrote momentwaarden aanleiding geeft, wordt bevestigd door de waarnemingen van Wassiliev<sup>141)</sup> en Davis<sup>142)</sup>. Alleen Rau<sup>140)</sup> vindt in dioxaan een lagere waarde; de dielectrische constante van het gebruikte zuivere oplosmiddel is echter 4,5% te hoog, zodat dit resultaat weinig betrouwbaar moet worden geacht.

TABEL XXXIX

Overzicht van de spreiding in de berekende momenten.

Oplosmiddel	Literatuur <sup>a)</sup>	Tabel XXXVII (inclusief correctie voor P <sub>A</sub> )	Higasi verg. (20)	
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	---	1,07-1,16	1,163
	CCl <sub>4</sub>	1,14-1,21	1,09-1,20	1,126
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,11-1,23	1,10-1,22	1,136
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	--b)c)	1,22-1,39	1,318
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3,96-4,12	4,00-4,09	4,110
	CCl <sub>4</sub>	3,84-4,05	3,95-4,10	4,044
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,87-4,11	3,96-4,08	4,037
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3,93-4,15	4,01-4,23	4,118
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	---	2,15-2,23	2,240
	CCl <sub>4</sub>	2,18	2,14-2,26	2,193
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,09-2,24	2,13-2,23	2,152
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2,3	2,20-2,36	2,256

a) Tables of Experimental Dipole Moments, A. L. McClellan<sup>87)</sup>

b) Earp en Glasstone<sup>108)</sup> geven een waarde voor de molaire polarisatie in dioxaan en cyclohexaan. Het verschil tussen beide ( $\Delta P \approx 4 \text{ cm}^3$ ) komt overeen met een verschil in de waarde voor het dipoolmoment van ongeveer 0,07D, hetgeen de helft is van het verschil dat volgt uit onze waarnemingen. Gedetailleerde gegevens ontbreken, maar in het algemeen worden door deze auteurs zulke grote concentraties gebruikt, dat geen betrouwbare extrapolatie naar oneindige verdunning mogelijk is, zodat aan dit resultaat weinig waarde moet worden gehecht.

c) Ook de door Antony<sup>137, 138)</sup> gegeven waarden (1,13D - 1,01D) zijn berekend uit zulke hoge concentraties, dat  $\epsilon$  geen lineaire functie van de concentratie meer is. Daardoor zijn deze resultaten niet vergelijkbaar met onze gegevens.

e) Conclusies.

In tabel XXXIX zijn ter vergelijking opgenomen de waarden te berekenen met de methode van Higasi (vergelijking 20), waarin alleen met de concentratieafhankelijkheid van de dielectrische constante wordt gerekend. De met deze methode verkregen waarden liggen binnen het spreidingsgebied van de waarden verkregen met de overige meer ingewikkelde berekeningsmethoden. Voor een aantal andere stoffen werd dit, zij het soms op wat summiere en/of slordige wijze, eerder aangetoond door Krishna<sup>143, 145)</sup>, Srivastava<sup>144)</sup>, Claeys<sup>146)</sup> en van de Kelen<sup>147)</sup>. Het lijkt derhalve niet onredelijk te stellen, dat de meer gebruikelijke berekeningsmethoden voor de bepaling van dipoolmomenten uit metingen aan verdunde oplossingen kunnen worden opgevat als correcties op de methode van Higasi.

De voorwaarden waaraan voldaan moet worden, willen deze correcties klein zijn, zijn eenvoudig te vinden. Uit vergelijking (19) volgt, dat hiervoor minstens nodig is dat  $\partial \epsilon_{\omega} / \partial x \approx \partial n^2 / \partial x$  klein is ten opzichte

van  $\partial\epsilon/\partial x$ . Dit houdt in de eerste plaats in, dat het dipoolmoment van de onderzochte stof niet te klein mag zijn ( $\mu > 1D$ ). Een verdere voorwaarde kan worden afgelezen uit vergelijking (39). Voor stoffen met een groot molair volume ten opzichte van het molair volume van het oplosmiddel:

$$M_2 v_1 + M_1 (\partial v / \partial x)_{x=0} \cong M_2 v_2 > M_1 v_1.$$

zal de tweede term in het rechterlid van (39) niet klein zijn ten opzichte van de eerste term als niet  $(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty, 2}) \cong (\epsilon_1 - n_2^2)$  zeer klein is. Het laatste is in het algemeen niet het geval voor gekleurde stoffen.

In hoofdstuk V zullen enige van dergelijke stoffen worden behandeld. Ook Krishna en Srivastava<sup>144-146</sup>) geven enige voorbeelden waarbij tussen de resultaten verkregen met de berekeningsmethode van Higasi en met één der overige methoden aanzienlijke verschillen optreden. Het betreft hier hoofdzakelijk gekleurde broom- en jodiumverbindingen. Bij deze gekleurde stoffen echter is de brekingsindex sterk afhankelijk van de golflengte van het licht (absorpties in het zichtbare gebied of het zeer nabije UV). De waarde van  $n_D^2$  is dan een weinig nauwkeurige benadering voor  $\epsilon_{\infty}$ . Het achterwege laten van een extrapolatieprocedure voor de brekingsindex - hetgeen in de praktijk meestal gebeurt - kan dan aanleiding geven tot het invoeren van veel te grote correcties op het met de methode van Higasi te berekenen moment.

Uit tabel XXXVII blijkt, dat de correcties, die worden aangebracht op de met de methode van Higasi verkregen uitkomsten, als gebruik wordt gemaakt van de meer ingewikkelde berekeningsmethoden, in lang niet alle gevallen leiden tot resultaten meer in overeenstemming met de waarden die worden verkregen uit metingen aan de gasfase. In hoeverre dit ook het geval is voor die stoffen met een redelijk groot moment waarbij de correctie groot is, is moeilijk na te gaan, omdat juist deze stoffen niet met een voldoende grote concentratie in de gasfase kunnen worden gebracht om de vereiste metingen door te voeren. Voor een afdoend antwoord - zoal mogelijk - dient verder onderzoek plaats te vinden.

Wat de temperatuurafhankelijkheid van de bepaalde waarden voor de dipoolmomenten betreft wijken de resultaten van de methode Higasi niet af van die, welke zijn te verkrijgen met de andere berekeningsmethoden (tabel XXXIV t/m XXXVI). Alleen wanneer de berekende momenten worden beschouwd in afhankelijkheid van het oplosmiddel zijn echter een aantal van deze methoden te prefereren, want de monotone variatie van de momentwaarde met de dielectrische constante van het oplosmiddel is bij de Higasi-momenten minder duidelijk, dan bij die berekend volgens sommige andere procedures. Extrapolatie van de met de methode van Higasi verkregen resultaten naar  $\epsilon_1 = 1$  levert dan ook absurde resultaten.

Voor de bepaling van dipoolmomenten, waarbij slechts een globale waarde verlangd wordt en aan de laatstgenoemde verschijnselen geen aandacht wordt geschonken is de methode van Higasi door haar eenvoud bijzonder aantrekkelijk: er kan worden volstaan met het meten van de dielectrische constante in afhankelijkheid van de concentratie.

Wat het gebruik van de overige berekeningsmethoden betreft, kan worden opgemerkt, dat de formule van Debije (10) en de niet vereenvoudigde formule van Guggenheim (22) als lineaire functie van de concentratie slechts in een beperkter concentratiegebied geldigheid bezitten dan waarin  $\epsilon$ ,  $v$  en  $n^2$  als lineaire functies van de concentratie zijn te beschouwen. Uit dien hoofde moet aan de formules gebaseerd op deze laatste eigenschappen de voorkeur worden gegeven.

Ten aanzien van de dan nog resterende gebruikte berekeningsmethoden kan worden gesteld dat de vereenvoudigde methode van Guggenheim het voordeel heeft, dat de atoompolarisatie van de te meten stof gecompenseerd wordt door de atoompolarisatie van het oplosmiddel, indien deze grootheden voor de beide stoffen zich verhouden als de bijbehorende molaire volumina. Gezien de grote variatie in de atoompolarisatie voor de gebruikte oplosmiddelen (tabel XXXIII; Barriol<sup>148</sup>), blz. 104) kan dit in vele gevallen niet juist zijn en is dit voordeel slechts schijnbaar. Voor die gevallen waarin deze verhouding niet gelijk is, worden de berekeningen dan juist nodeloos ingewikkeld.

De resultaten te verkrijgen met de methode van Hedestrand/Halverstadt-Kumler (11), Cohen Henriquez (19) en met vergelijking (39) zijn nagenoeg in alle opzichten gelijkwaardig, mits in de formule van Cohen Henriquez de factor  $(\epsilon_1 + 2)^{-2}$  wordt gebruikt en niet de factor  $\{(n_{\infty}^*)^2 + 2\}^{-2}$ . Bij gebruik van de laatste factor worden te grote uitkomsten verkregen. Op grond van onze waarnemingen is het niet goed mogelijk een voorkeur voor één van deze drie berekeningsmethoden uit te spreken.

De metingen in dioxaan leiden tot afwijkende resultaten. In het algemeen zijn de in dit oplosmiddel verkregen uitkomsten iets te hoog ( $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_{11}Cl$ ). Voor die stoffen, die waterstofbruggen kunnen vormen met de vrije elektronenparen van de zuurstofatomen, zelfs aanzienlijk te hoog ( $CHCl_3$ ). Momenten van stoffen, die in dit oplosmiddel zijn gemeten, omdat zij niet oplossen in één van de andere geëigende oplosmiddelen, dienen dan ook met de nodige reserve te worden beschouwd.

De mogelijkheid van complexvorming, die bij veel meer stoffen voorkomt dan vroeger wel werd verondersteld, levert in het algemeen een bijdrage tot het oplosmiddeleffect bij de in oplossing bepaalde dipoolmomenten. Wanneer dit voor zal komen en in welke omvang, is - vooral voor de kleinere effecten - bij gebrek aan gedetailleerde kennis van de vloeistofstructuur vaak niet te voorspellen.

Het bovenbeschreven verschijnsel, mét de omstandigheid dat de waarde van  $\epsilon_\infty$  gewoonlijk niet nauwkeurig bekend is, maakt het welhaast onmogelijk een correctieformule te ontwikkelen voor het oplosmiddeleffect die algemene geldigheid bezit. Wel kan worden gesteld, dat van alle op grond van theoretische overwegingen voorgestelde invloeden op dit effect: reactievelid van de dipolen, constante straal van de moleculen, afwijkingen van de bolvorm, de laatste - in ieder geval bij kleine starre moleculen - de grootste bijdrage levert. De onzekerheid in deze bijdrage is echter zo groot, dat mede met hetgeen aan het begin van deze alinea is gesteld, de bijdrage van de beide andere effecten helaas niet met zekerheid is aan te tonen.

In het berekende moment treedt het oplosmiddeleffect in het algemeen op als een afwijking die lineair afhangt van  $(\epsilon_1 - 1)$ . In principe geeft dit de mogelijkheid om specifieke interacties van polaire stoffen met niet-polaire oplosmiddelen op te sporen, zoals dat bijvoorbeeld is gedaan aan het eind van sectie c) van deze paragraaf.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice, and that these documents should be stored in a secure and accessible location. The text also mentions the need for regular audits to ensure the integrity of the financial data.

In the second section, the author outlines the various methods used for data collection and analysis. This includes the use of surveys, interviews, and focus groups to gather qualitative data, as well as the application of statistical models to quantitative data. The importance of choosing the right method for the specific research objectives is highlighted.

The third part of the document focuses on the ethical considerations of research. It discusses the need for informed consent from participants, the protection of their privacy, and the avoidance of any potential conflicts of interest. The author stresses that ethical standards are not only a moral obligation but also a legal requirement in many jurisdictions.

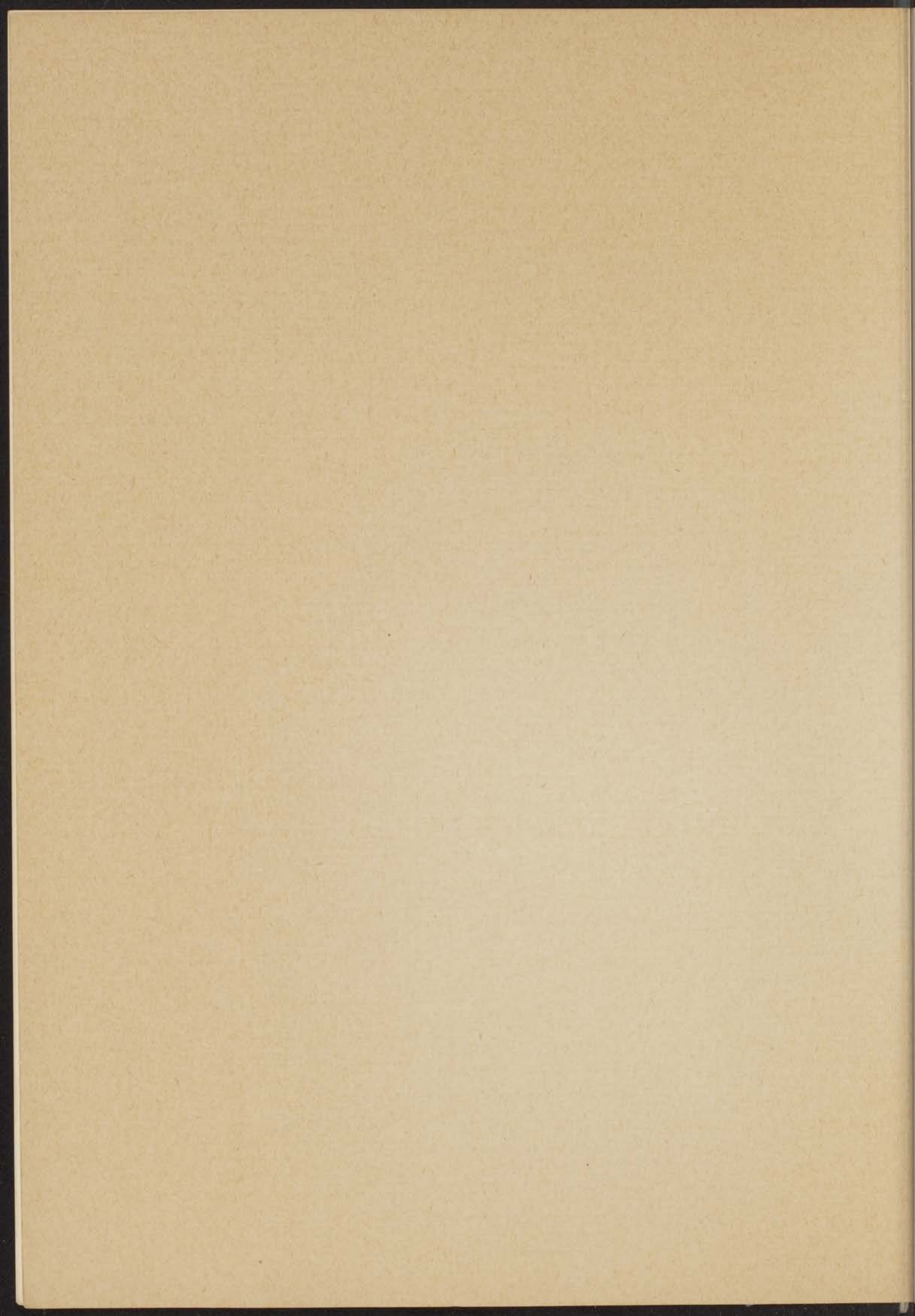
The final section provides a summary of the key findings and conclusions of the study. It reiterates the importance of transparency and accountability in all stages of the research process, from data collection to the final reporting of results. The author concludes by expressing hope that the findings of this study will contribute to a better understanding of the subject matter and inform future research.

## HOOFDSTUK V

## EXPERIMENTELE RESULTATEN II.

(metingen aan enige esters en aan een aantal paren van cis/trans-isomeren).

1. Inleiding.	85
2. Esters van meerwaardige alcoholen.	85
a) Meetresultaten.	85
b) Discussie van de resultaten.	87
3. Cis/trans-isomeren.	90
a) Meetresultaten.	90
b) Discussie van de berekende momenten.	90
c) Structuur-analyse.	93





V. 1. Inleiding.

In dit hoofdstuk zullen de resultaten worden weergegeven van de bepaling van het dipoolmoment, enerzijds van een aantal esters van meerwaardige alcoholen (ethyleenglycol en glycerol) en anderzijds van een aantal paren van cis/trans-isomeren, waarvan de indruk bestond dat de structuur van elk der slechts door hun smeltpunt onderscheiden stoffen door middel van het onderscheid in dipoolmoment zou kunnen worden bepaald. Aan de hand van deze waarnemingen zullen enige aan het eind van het voorgaande hoofdstuk gegeven conclusies, in het bijzonder die betreffende de gebruikswaarde van dipoolmomenten bepaald volgens de methode van Higasi, aan een nader onderzoek worden onderworpen.

V. 2. Esters van meerwaardige alcoholen.

## a) Meetresultaten.

In het kader van het onderzoek naar de eigenschappen van esters van meerwaardige alcoholen \*) werden de dipoolmomenten bepaald van ethyleenglycol-diacetaat, -dipropionaat en -dibutyraat en glyceroltricaprylaat (tricapryline) in cyclohexaan bij 25°C. Ethyleenglycol-diacetaat en -dipropionaat werd betrokken van Eastman-Kodak. De beide andere stoffen (ethyleenglycol-dibutyraat en tricapyryline) werden op ons verzoek speciaal voor de onderhavige onderzoeken gesynthetiseerd in het Unilever Research Laboratorium te Vlaardingen. \*\*) De preparaten werden over CaCl<sub>2</sub> gedroogd en gedestilleerd onder verminderde druk. De door ons bepaalde fysische gegevens van de diësters zijn vermeld in tabel XL.

TABEL XL

Fysische constanten van de diësters.

		$d_4^{25}$	$n_D^{25}$
Ethyleenglycol-diacetaat	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	1,09745	1,41383
" -dipropionaat	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	1,04560	1,41850
" -dibutyraat	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	0,99549	1,42292

Voor een aantal verdunde oplossingen van deze stoffen in cyclohexaan werden op analoge wijze als in het voorgaande hoofdstuk beschreven, de diëlectrische constante, het specifieke volume en de brekingsindex voor de Na<sub>D</sub>-lijn bepaald, bij 25°C. De gegevens zijn verzameld in tabel XLI. De gebruikte concentraties zijn vermeld in de vorm van molfracties (x) van de polaire stof.

De dipoolmomenten (tabel XLII) werden berekend met behulp van de methoden Hedestrand/Halverstadt-Kumler (vergelijking 11), Cohen Henriquez (vergelijking 19) en Higasi (vergelijking 20). De R<sub>D</sub>-waarden voor de esters werden berekend uit de R<sub>D</sub>-waarden van de oplossingen met behulp van een kleinste kwadratenmethode (vergelijking 28). Ter vergelijking zijn in tabel XLII eveneens de R<sub>D</sub>-waarden opgenomen die kunnen worden berekend met de gegevens van Eisenlohr voor atomaire refracties in de Tabellen van Landolt-Börnstein<sup>149</sup>). Beide methoden geven nagenoeg identieke waarden. Bij de berekeningen werd geen correctie aangebracht voor de atoompolarisatie.

Uit de berekende momenten blijkt, dat voor deze stoffen de Higasi-methode resultaten geeft, die nauwelijks afwijken van die verkregen met de andere methoden, zoals is te verwachten op grond van de in hoofdstuk IV gegeven conclusies.

\*) SON-werkgroep "Fysisch-chemische eigenschappen van Lipiden".

\*\*) Voor de welwillendheid waarmee deze stoffen ons ter beschikking werden gesteld zijn wij zeer erkentelijk.

TABEL XLI

$C_6H_{10}O_4$ in $C_6H_{12}$				
x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
0,000000	2,0120	1,29230	2,02698	27,7352
0,004262	2,0330	1,29068	2,02652	27,7781
0,008451	2,0589	1,28811	2,02584	27,7944
0,012524	2,0734	1,28626	2,02521	27,8242
0,013710	2,0886	1,28580	2,02482	27,8307
0,016718	2,1045	1,28414	2,02439	27,8468
0,020173	2,1213	1,28228	2,02388	27,8660
$\frac{\partial}{\partial x}$	5,479	-0,501	-0,15	6,28
$C_8H_{14}O_4$ in $C_6H_{12}$				
x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
0,000000	2,0120	1,29233	2,02698	27,7358
0,003444	2,0309	1,29052	2,02667	27,7928
0,006059	2,0449	1,28908	2,02630	27,8318
0,008293	2,0578	1,28767	2,02615	27,8643
0,010942	2,0714	1,28554	2,02567	27,8864
0,014862	2,0919	1,28396	2,02538	27,9618
0,017709	2,1075	1,28224	2,02487	27,9975
$\frac{\partial}{\partial x}$	5,378	-0,590	-0,12	14,62
$C_{10}H_{18}O_4$ in $C_6H_{12}$				
x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
0,000000	2,0120	1,29233	2,02732	27,7427
0,004211	2,0347	1,28984	2,02692	27,8447
0,007370	2,0512	1,28805	2,02647	27,9194
0,010666	2,0689	1,28588	2,02621	27,9949
0,012913	2,0803	1,28469	2,02587	28,0488
0,015594	2,0943	1,28315	2,02564	28,1139
0,017625	2,1052	1,28170	2,02550	28,1577
$\frac{\partial}{\partial x}$	5,274	-0,599	-0,10	23,58
$C_{27}H_{50}O_6$ in $C_6H_{12}$				
x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
0,000000	2,0122	1,29249	2,02706	27,741
0,002474	2,0313	1,28949	2,02761	28,002
0,004995	2,0503	1,28637	2,02806	28,264
0,007614	2,0693	1,28340	2,02863	28,542
0,010753	2,0882	1,28010	2,02906	28,874
0,011955	2,1011	1,27812	2,02943	28,988
0,014802	2,1210	1,27479	2,02997	29,283
$\frac{\partial}{\partial x}$	7,27	-1,19	0,19	104,9

TABEL XLII

Dipoolmomenten van enige esters.

	$P_2$	$R_D$ <sup>a)</sup>	$R_D$ <sup>b)</sup>	Hedestrand	Coh. Chenr.	Higasi
$C_6H_{10}O_4$	148,12	34,02	33,22	2,36	2,36	2,33
$C_8H_{14}O_4$	153,28	42,36	42,45	2,33	2,33	2,31
$C_{10}H_{18}O_4$	160,12	51,31	51,69	2,31	2,31	2,29
$C_{27}H_{50}O_6$	242,3	132,6	132,0	2,32	2,33	2,36

a) volgens vergelijking (28).

b) volgens Landolt-Börnstein.

## c) Discussie van de resultaten.

Ten aanzien van de gevonden waarden voor de dipoolmomenten kan het volgende worden opgemerkt. Het is genoegzaam bekend, dat de ketenlengte van het carbonzuur weinig invloed heeft op de momentwaarde van methyl- en ethylesters. Zie hiervoor de overzichten gegeven door Smyth <sup>82)</sup> (blz. 304) en Smith <sup>150)</sup> (blz. 194). Door recente metingen van Le Fèvre en Sundaram <sup>151)</sup> is dit nogmaals bevestigd.

Dat het moment van de diësters, waarin de onderlinge oriëntatie van de beide polaire groepen een rol speelt, niet gevoelig is voor variaties in de ketenlengte van het carbonzuur is niet voor de hand liggend. Mogelijke onderlinge posities van de polaire groepen zouden door een grotere ketenlengte kunnen worden verhinderd. Gezien de resultaten in tabel XLII leidt dit verschijnsel echter tot slechts minimale verschillen in de momenten. Dit geldt eveneens voor esters met nog grotere ketenlengten dan de hier onderzochte, zoals blijkt uit de metingen van Gokhale <sup>152)</sup>. De gevonden waarden voor de dipoolmomenten van ethyleenglycol-diacetaat, -dimyristaat en -distearaat in benzeen bij 30°C zijn resp. 2,34D, 2,32D en 2,28D. De bij ons onderzoek gevonden waarde voor het dipoolmoment van het diacetaat is in goede overeenstemming met het resultaat van Gokhale. Tevens is eenzelfde tendens waarneembaar in de onderlinge verhoudingen van de waarden voor de dipoolmomenten (afnemend moment bij toenemende ketenlengte). Opvallend is de geringe afhankelijkheid van de momenten van het gebruikte oplosmiddel.

Het moment van de diësters is in principe te berekenen uit de momenten van de mono-esters. Van de laatstgenoemde moleculen is de structuur redelijk goed bekend: uit de waarde van het dipoolmoment (1,75-1,80D) volgt een cis-positie van de dubbel gebonden zuurstof ten opzichte van de alcoholketen (Marsden en Sutton <sup>153)</sup>. De momentrichting is dan nagenoeg identiek met de richting van de C=O band. Inductieverschijnselen bij variatie van ketenlengten treden hoegenaamd niet op.

Er zijn aanwijzingen (electronendiffractie), dat in de gasfase de structuur van de estergroep niet geheel vlak is, maar dat de alkylgroep over een hoek van 20° à 30° uit het O=C-O-vlak is gedraaid (O'Gorman <sup>154)</sup>, Allen en Sutton <sup>155, 156)</sup>). In dat geval laat zich met redelijke waarden voor de partiële momenten een totaal moment voor de estergroep van 1,75D berekenen zoals is aangetoond door Smyth <sup>82)</sup> (blz. 307). Voor het geval van een vlakke structuur wordt met dezelfde partiële momenten een waarde gevonden van 1,78D, zodat het moment van de mono-esters betrekkelijk weinig afhankelijk is van bovengenoemde draaiing. De experimenteel bepaalde dipoolmomenten van de mono-esters bevatten derhalve geen aanwijzingen voor het al dan niet aanwezig zijn van deze draaiing.

Uit de momenten van de diësters kan echter meer informatie hierover worden verkregen. Bij de diësters kunnen rotaties plaats vinden om de C-C as van het glycol en om de beide assen O-C<sub>glycol</sub>.

Met de door Smyth<sup>82)</sup> (blz. 307) gegeven waarden voor de partiële momenten kan eveneens het moment voor de diësters worden berekend indien bepaalde veronderstellingen worden gemaakt over de rotatiemogelijkheden om de drie relevante assen (tabel XLIII). De laatste kolom komt overeen met een volledige onafhankelijkheid in de oriëntatiemogelijkheden van de beide estergroepen.

TABEL XLIII

Berekende momenten voor enige conformaties van de diësters.

hoek tussen vlak C-O-C en vlak O=C-O	vrije draaibaarheid om de assen: O-C <sub>glycol</sub>	vrije draaibaarheid om de assen: O-C <sub>glycol</sub> (C-C) <sub>glycol</sub>	moment mono-esters $\times \sqrt{2}$
0°	2,01	2,27	2,52
30°	2,37	2,37	2,47

Beperking van de vrije draaibaarheid om één of meer assen heeft in het algemeen tot gevolg, dat het resulterend moment kleiner wordt (Oriani<sup>157)</sup>). Voor een vlakke conformatie van de estergroep blijkt dit ook het geval te zijn (kolom 2 en 3 van tabel XLIII). Aangezien reeds het berekende dipoolmoment voor vlakke estergroepen zonder hindering van de rotatiemogelijkheden (2,27D) kleiner is, dan de experimenteel bepaalde waarde (+ 2,33D), betekent dit, dat ook in oplossing de hoek tussen het vlak C-O-C en het vlak O=C-O aanzienlijk moet zijn.

De waarde van het dipoolmoment berekend voor een hoek van 30° tussen beide genoemde vlakken in de estergroep is, zowel in het geval van vrije draaibaarheid om de as (C-C)<sub>glycol</sub>, als in het geval dat om deze as geen draaiing plaats vindt, maar de estergroepen in een trans-positie ten opzichte van elkaar zijn geplaatst, te hoog. Dit hoeft niet te betekenen dat de hoek tussen beide vlakken kleiner is, want ook met een geringere hindering van de rotatievrijheid om de band O-C<sub>glycol</sub> is een lager moment te berekenen.

Dit is eenvoudig in te zien aan de hand van fig. 1 t/m 3, waarin die starre vlakke conformaties zijn weergegeven, waarbij de beide estergroepen in een anti-positie ten opzichte van elkaar zijn geplaatst.

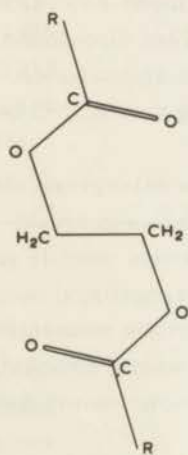


fig. 1

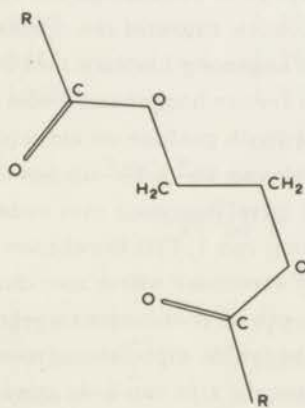


fig. 2

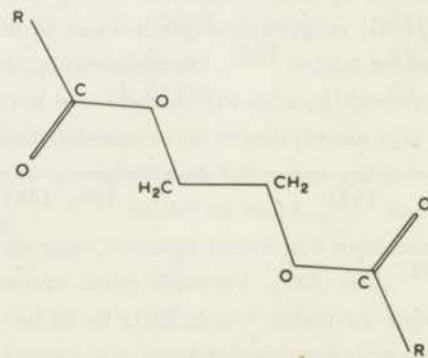


fig. 3

De momenten voor deze conformaties zijn eenvoudig te berekenen uit het moment van de mono-ester. Voor niet-vlakke estergroepen zijn de momenten voor fig. 1 t/m 3 resp. 1,26D, 3,12D en 1,26D. Met een gelijke verdeling over de conformaties (waarbij de vorm in fig. 2 uiteraard dubbel geteld moet

worden) wordt, zoals te verwachten, een gemiddelde waarde voor het dipoolmoment berekend overeenkomend met de waarde in kolom 2 van tabel XLIII (2, 37D). Een energieverval van enige honderden calorieën voor een gestrekte ten opzichte van een opgevouwen estergroep en de daarmee volgens een Boltzmann-verdeling samenhangende verschuiving in de relatieve hoeveelheden van elk der in fig. 1 t/m 3 weergegeven configuraties is reeds voldoende, om een aan de experimentele gegevens aangepaste waarde voor het gemiddelde dipoolmoment te berekenen. Een energieverval van de orde van grootte als bovengenoemd is alleszins aanvaardbaar als potentiaalbarrière bij interne rotatie.

Het reeds geconstateerde verschijnsel, dat het moment afneemt bij het groter worden van de ketenlengte van de alkylgroep is in overeenstemming met het bovenstaande. Het is namelijk te verwachten dat grotere ketenlengtes de rotaties om de assen O-C<sub>glycol</sub> zullen bemoeilijken en derhalve gepaard zullen gaan met grotere potentiaalbarrières dan bij kleinere ketens het geval is. Hierdoor zullen voor de diësters bij toenemende ketenlengte inderdaad kleinere gemiddelde waarden voor het dipoolmoment worden berekend. Aangezien de optredende verschillen in de experimenteel bepaalde momenten klein zijn en een eventueel oplosmiddeleffect deze verschillen sterk kunnen beïnvloeden is een kwantitatieve uitwerking van het bovenstaande achterwege gelaten.

Voor het geval van vlakke estergroepen, is het niet mogelijk, op analoge wijze een gemiddeld moment te berekenen dat overeenstemt met de waarnemingen. De momenten voor fig. 1 t/m 3 worden dan gegeven door resp. 0D, 2,84D en 0D, overeenkomend met een gemiddelde waarde bij gelijke verdeling over de conformaties van 2,01D, hetgeen aanzienlijk lager is dan de experimenteel bepaalde waarde. Door het invoeren van een energieverval als gedaan in de vorige alinea's, kunnen slechts nog kleinere waarden voor dit gemiddelde worden verkregen.

De in de laatste kolom van tabel XLIII gegeven waarden komen overeen met een volledige onderlinge onafhankelijkheid in oriëntering van de beide estergroepen. Deze waarde is ook experimenteel gevonden voor de ethylesters van ( $\alpha, \omega$ )-dicarboxylzuren met grote ketenlengte: voor diëthyl-sebacaat 2,45-2,48D (van Meurs<sup>158, 159</sup>), 2,50D (Smyth en Walls<sup>160</sup>), 2,55D (Aroney<sup>161</sup>) en voor de diëthylester van ( $\alpha, \omega$ )-eicosaan dicarboxylzuur 2,48D (Smyth en Walls<sup>160</sup>). Eenzelfde verschijnsel is te verwachten voor de esters van ( $\alpha, \omega$ )-glycolen met langere ketens. Voor dergelijke stoffen zijn echter geen metingen van het dipoolmoment verricht, zodat momenteel niet met zekerheid kan worden nagegaan of opheffing van de rotatiebelemmeringen inherent aan de band (C-C)<sub>glycol</sub> inderdaad het te verwachten resultaat geeft.

Voor alle in het voorgaande gegeven beschouwingen is het irrelevant of gebruik wordt gemaakt van de momenten berekend met de methode van Higasi, dan wel van die, welke zijn verkregen met één der overige methoden. Meer dan het verkrijgen van een globale indruk over de moleculaire realiteit is op grond van de bepaling van dipoolmomenten alléén toch niet mogelijk en dit beperkte inzicht is niet afhankelijk van de met de diverse berekeningsmethoden samenhangende verschillen in de berekende dipoolmomenten.

Ten aanzien van het moment van glycerol-tricaprylaat kan het volgende worden opgemerkt. Het moment van deze verbinding is ondanks de extra estergroep nagenoeg even groot als dat van de glycolesters. In eerste instantie wijst dit op een aanzienlijk grotere belemmering in de rotatiemogelijkheden, dan bij de diësters het geval is. Gedetailleerde beschouwingen kunnen echter beter worden uitgesteld tot ook de momenten van de triësters van glycerol met andere vetzuren zijn bepaald.

Dit geldt temeer daar de in de literatuur vermelde waarden voor het moment van de triësters weinig betrouwbaar zijn, hetzij door grote onzuiverheid in de gebruikte preparaten (triësters van glycerol kunnen pas sinds ongeveer 1950 in redelijke zuiverheid worden verkregen), hetzij door gebrekkige meetmethoden en/of door het gebruik van te grote concentraties bij de metingen. De momenten in benzeen zijn bepaald voor het trilaureaat: 2,59D (Paranjpe<sup>162</sup>), voor het tristearaat: 2,7D (Stoops<sup>163</sup>), 2,84D (Paranjpe<sup>164</sup>), 2,83D (Stepanenko<sup>166</sup>) en voor het trioleaat: 3,16D (Paranjpe<sup>162</sup>), 3,12D (Volarovich<sup>163, 164</sup>), 3,06D (Stepanenko<sup>166, 167</sup>). Enige bepalingen werden gedaan met dioxaan als oplosmiddel; tristearaat: 2,95D en trioleaat: 3,08D (Stepanenko<sup>166, 167</sup>). Gezien de geringe betrouwbaarheid van de gegeven resultaten en de mogelijke oplosmiddelaafhankelijkheid van deze momenten lijkt

het voorlopig nog wat voorbarig uit deze gegevens te concluderen, dat het dipoolmoment van de triësters in tegenstelling tot de diësters toeneemt met toenemende ketenlengte van de vetzuren.

Het is echter waarschijnlijk, dat ook hier de uit toekomstige metingen van dipoolmomenten te trekken conclusies evengoed gebaseerd kunnen worden op de met behulp van de methode van Higasi te berekenen momenten als op die te verkrijgen met de meer omslachtige methoden.

### V. 3. Cis/trans-isomeren.

#### a) Meetresultaten.

Door Prof. dr. R. Kuhn<sup>168,169</sup> en medewerkers (Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg) werden een aantal stoffen gesynthetiseerd, die in twee isomere vormen voorkwamen. Door ons werden op zijn verzoek de dipoolmomenten van deze stoffen bepaald. Voor bereidingswijze en zuiverheidsgraad van deze stoffen zij verwezen naar de aangegeven publicaties. Grote verontreinigingen kwamen niet voor. De ons ter beschikking gestelde isomeren waren onderscheiden door het smeltpunt:

			Smeltpunt	
			A	B
I	1,3-dioxo-2,2-diphenyl-1,3-dithiolaan	(fig. 4)	190	205
II	1,3-dioxo-2,2-diphenyl-1,3-dithiaan	(fig. 5)	189,5	177,5
III	2,5-diphenyl-2-carbethoxy-imidazolidinon-4	(fig. 6)	149	110
IV	1,1,7,7-tetramethyl-3,6-diphenyl-3,4,5-octatrieen (1,4-ditert.butyl-1,4-diphenylbutatrieen)	(fig. 7)	142	127

Van deze stoffen was in het algemeen ongeveer 50 mg ter beschikking voor de bepaling van de dipoolmomenten, zodat slechts enkele oplossingen konden worden bereid. Als oplosmiddel werd benzeen gebruikt, behalve in het geval van de te onderzoeken koolwaterstof, waar gebruik werd gemaakt van n-heptaan, om een zo groot mogelijke waarde van  $\partial\epsilon/\partial x$  te verkrijgen. De metingen van de gebruikelijke grootheden (diëlectrische constante, specifiek volume, brekingsindex) werden verricht bij 25°C (tabel XLIV t/m XLVII). De concentratie van de opgeloste stof is gegeven door de molfractie (x).

#### b) Discussie van de berekende momenten.

De resultaten van de verdere berekeningen zijn samengevat in tabel XLVIII. De momenten zijn berekend volgens de methode Hedestrand (vergelijking 11), Cohen Henriquez (vergelijking 19) en de methode Higasi (vergelijking 20). Geen correctie werd aangebracht voor de atoompolarisatie.

Gezien de grote discrepantie tussen de experimenteel bepaalde molaire refractie en die, berekend met de gegevens uit de tabellen van Landolt-Börnstein voor de thio-verbindingen, zijn eveneens de waarden opgenomen, zoals die kunnen worden berekend met de tabel van Vogel<sup>170</sup> voor bindingsrefracties. In dat geval wordt het verschil echter nog groter. Bij beide berekeningsmethoden is de bijdrage van het zwavelatoom in deze oxo-verbindingen echter weinig betrouwbaar. Bij de berekening van de momenten volgens de methode van Hedestrand is dan ook gebruik gemaakt van de experimenteel bepaalde  $R_D$ -waarden.

Ten aanzien van de met de verschillende berekeningsmethoden verkregen uitkomsten kan het volgende worden opgemerkt. Voor de eerste zes stoffen geeft de methode van Cohen Henriquez nagenoeg hetzelfde resultaat als de methode van Hedestrand. De methode van Higasi geeft een aanzienlijke afwijking in het berekende moment. Dit is in overeenstemming met het in paragraaf IV. 4 gestelde: voor de onderhavige stoffen is  $\partial n^2/\partial x$  5 à 10 maal zo groot als voor de in hoofdstuk IV en paragraaf V. 2 onderzochte stoffen. De afwijking in het met de methode van Higasi berekende moment is omgekeerd evenredig met de grootte van het moment, variërend van enige procenten voor de grotere waarden tot ruim tien procent voor de kleinere waarden. Gezien de verwaarlozing van mogelijke oplosmiddeleffecten, van de atoompolarisatie en van de dispersie in de molaire refractie, die voor gekleurde stoffen groot kan

zijn (Everard, Sutton<sup>171</sup>), is het echter zoals reeds gesteld in IV.4.e geenszins zeker, dat de met de methode van Higasi verkregen waarden in vergelijking met die, welke volgens de andere methoden zijn verkregen, minder met de werkelijkheid zullen overeenkomen.

TABEL XLIV

x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
I A in $C_6H_6$				
0,0000000	2,2800	1,14553	2,24275	26,208
0,0001363	2,2877	1,14538	2,24296	26,218
0,0002228	2,2918	1,14516	2,24311	26,221
0,0003299	2,2962	1,14512	2,24323	26,229
$\frac{\partial}{\partial x}$	49,23	-1,33	1,48	62,6
I B in $C_6H_6$				
0,0000000	2,2800	1,14553	2,24275	26,208
0,0001246	2,2812	1,14534	2,24299	26,216
0,0002421	2,2819	1,14513	2,24317	26,222
0,0003722	2,2830	1,14507	2,24331	26,233
$\frac{\partial}{\partial x}$	6,13	-1,28	1,50	64,5

TABEL XLV

x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
II A in $C_6H_6$				
0,0000000	2,2803	1,14542	2,24275	26,206
0,0001961	2,2865	1,14517	2,24311	26,220
0,0003344	2,2914	1,14489	2,24331	26,227
0,0004539	2,2945	1,14479	2,24358	26,238
$\frac{\partial}{\partial x}$	31,75	-1,45	1,79	70,1
II B in $C_6H_6$				
0,0000000	2,2803	1,14542	2,24275	26,206
0,0002194	2,2865	1,14513	2,24317	26,222
0,0003377	2,2914	1,14490	2,24331	26,228
0,0004827	2,2945	1,14475	2,24364	26,240
$\frac{\partial}{\partial x}$	29,14	-1,43	1,80	69,8

TABEL XLVI

x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
III A in $C_6H_6$				
0,0000000	2,2805	1,14481	2,24376	26,207
0,0001494	2,2831	1,14458	2,24394	26,216
0,0003115	2,2859	1,14420	2,24418	26,223
0,0005418	2,2894	1,14390	2,24448	26,239
$\frac{\partial}{\partial x}$	16,29	-1,73	1,36	58,5
III B in $C_6H_6$				
0,0000000	2,2804	1,14481	2,24376	26,207
0,0001182	2,2817	1,14466	2,24388	26,214
0,0002090	2,2821	1,14454	2,24400	26,221
0,0002719	2,2834	1,14431	2,24412	26,222
$\frac{\partial}{\partial x}$	10,19	-1,72	1,30	57,4

TABEL XLVII

x	$\epsilon$	v	$n_D^2$	$R_D$
IV A in n- $C_7H_{16}$				
0,000000	1,9204	1,47169	1,91917	23,500
0,000593	1,9210	1,47070	1,92005	23,547
0,001110	1,9215	1,47012	1,92083	23,588
0,002184	1,9238	1,46850	1,92252	23,676
0,002564	1,9243	1,46797	1,92302	23,705
$\frac{\partial}{\partial x}$	1,61	-1,44	1,51	80,03
IV B in n- $C_7H_{16}$				
0,000000	1,9207	1,47169	1,91933	23,503
0,000688	1,9216	1,47067	1,92064	23,563
0,001328	1,9225	1,46966	1,92147	23,612
0,002014	1,9237	1,46871	1,92249	23,667
0,002745	1,9247	1,46775	1,92333	23,721
$\frac{\partial}{\partial x}$	1,48	-1,42	1,45	79,2



Dit laatste geldt in ieder geval wel voor de beide laatste stoffen, waar de methode van Higasi tot absurde resultaten leidt. Echter ook de methode van Hedestrand voert tot voor koolwaterstoffen onwaarschijnlijk grote momenten. De methode van Cohen Henriquez geeft resultaten enigermate overeenkomstig de verwachtingen, al moet ook aan de met deze methode berekende waarden geen al te grote betekenis worden toegekend.

TABEL XLVIII

Momenten van de paren van cis/trans-isomeren.

	$P_2$	$R_D$ <sup>a)</sup>	$R_D$ <sup>b)</sup>	$R_D$ <sup>c)</sup>	Hedestrand	Coh. Henr.	Higasi
I A	790	89			5,85	5,84	5,94
I B	159	91	81	78	1,84	1,82	2,09
II A	442	96			4,65	4,61	4,77
II B	403	96	86	82	4,44	4,42	4,57
III A	304	85			3,27	3,27	3,42
III B	215	84	86	85	2,51	2,51	2,70
IV A	122	104			0,94	0,38	1,50
IV B	118	103	105	105	0,85	0,20	1,43

a) volgens vergelijking (28).

b) volgens Landolt-Börnstein<sup>149)</sup>.

c) volgens Vogel<sup>170)</sup>.

Desondanks kunnen op grond van de berekende momenten gevolgtrekkingen worden gemaakt omtrent de structurele verschillen tussen de paren van isomeren. Voor het trekken van deze conclusies is een nauwkeurige kennis van het dipoolmoment niet nodig, slechts de verschillen binnen de paren van isomeren zijn hiervoor van belang. In de volgende sectie zal dan ook worden aangetoond, dat het irrelevant is op welke kolom van waarden voor het dipoolmoment in tabel XLVIII de conclusies worden gebaseerd.

#### c) Structuuranalyse.

Het bestaan van twee isomeren bij de sulfoxiden hangt samen met de omstandigheid, dat het zuurstofatoom op twee plaatsen aan het zwavelatoom kan worden aangehecht, waarbij de valentiehoeken aan het zwavelatoom ongeveer tetraëdrisch ( $109^\circ$ ) zijn (Cumper, Walker, Vogel<sup>172,173)</sup>). Bij de cyclische disulfoxiden treedt daardoor een cis/trans-isomerie op van de beide S=O groepen, zoals die ook voorkomt bij bijvoorbeeld de dubbel gesubstitueerde cyclopentanen en cyclohexanen. Uit het feit, dat beide isomeren blijvend te scheiden zijn, kan worden geconcludeerd, dat de zuurstof aan het zwavelatoom niet van positie kan veranderen (van Woerden<sup>174)</sup>).

Veronderstellen we de vijfring (fig. 4) vlak gebouwd, dan volgt uit de waarde voor het moment van de enkelvoudige sulfoxide-groep (3,85-4,15D; Cumper<sup>172)</sup>), dat van de thiolanen de laagsmeltende vorm (A) een cis-configuratie heeft en de hoogsmeltende vorm (B) een trans-configuratie. Het moment van de laatste verbinding is slechts weinig groter dan van alifatische sulfiden (1,4-1,6D; Cumper<sup>172)</sup>), zodat de bijdragen van de S=O bindingen ( $\pm 3,0D$ ) zich grotendeels onderling compenseren, wat voor de eerste verbinding niet het geval is. Deze conclusie is in overeenstemming met de gevolgtrekkingen, die zijn te maken uit de IR-spectra van beide stoffen (Otting, Neugebauer<sup>175)</sup>).

In het geval van de dithianen treedt een complicatie op, waardoor het structuurprobleem minder eenvoudig is op te lossen dan bij de dithiolanen. Veronderstellen we dat de zesring (fig. 5) de stoelvorm aanneemt - recente onderzoekingen aan cyclische thioverbindingen wijzen in die richting (Kalff<sup>176)</sup>) - dan

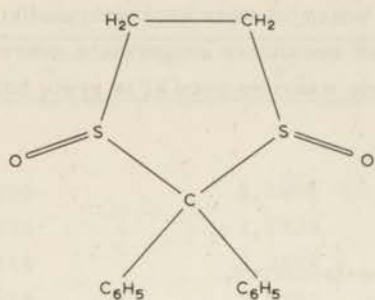


fig. 4

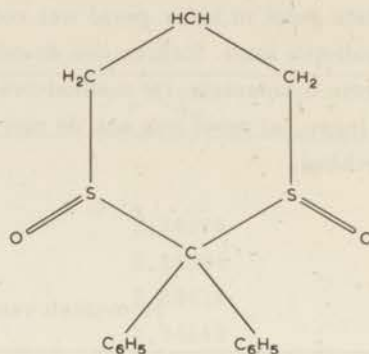


fig. 5

is bij de trans-vorm steeds één S=O groep axiaal gericht (loodrecht op het vlak van de ring) en één equatoriaal (in het vlak van de ring); de cis-vorm geeft dan echter aanleiding tot twee mogelijkheden: beide substituenten zijn ofwel equatoriaal ofwel axiaal gericht. Met behulp van de groepsmomenten als bepaald door Cumper<sup>172)</sup> laat zich zowel voor het trans-isomeer als voor de [ e, e ]-vorm van het cis-isomeer een totaal moment berekenen van 4,3 à 4,4D, indien alle valentiehoeken tetraëdrisch worden genomen. Het moment van de [ a, a ]-vorm van het cis-isomeer wordt dan 7,5D.

Het experimenteel bepaalde moment van de stof B (4,4D) is in goede overeenstemming met de eerstgenoemde waarde, terwijl voor stof A (4,6D) een slechts weinig hoger moment is gevonden. Hieruit volgt in ieder geval, dat de beide substituenten van het cis-isomeer overwegend equatoriale posities innemen. De door van Woerden<sup>180)</sup> waargenomen sterke voorkeur van de S=O band voor een axiale positie geldt kennelijk niet indien twee van deze banden in de 1 en 3 positie voorkomen. Zou het verschil tussen de beide experimenteel bepaalde momenten samenhangen met de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid van de [ a, a ]-vorm bij het cis-isomeer (enige procenten zijn voldoende om het verschil te verklaren), dan zou stof A (smeltpunt 189,5°C) als de cis-vorm moeten worden aangemerkt en B (smeltpunt 177,5°C) als de trans-vorm. Deze conclusie is in overeenstemming met de resultaten verkregen met de analyse van het IR-spectrum (Otting<sup>175)</sup>).

Het voorkomen van twee isomeren bij het imidazolidine-derivaat wordt veroorzaakt doordat de beide phenylgroepen in een cis- of trans-positie ten opzichte van elkaar aan de vijfkring (fig. 6) kunnen worden bevestigd. Een berekening van het dipoolmoment voor beide isomeren uit groepsmomenten is nagenoeg onmogelijk door de beweeglijkheid van de estergroep en het ontbreken van metingen aan eenvoudige imidazolidine-derivaten. Een globale indruk over het verschil in moment van beide isomeren is echter wel te geven. Het meest voor de hand liggend is, dat de phenylkern negatief is ten opzichte van de vijfkring (0,3 à 0,4D). In dat geval zal het moment van de estergroep bij de verbinding, waarbij de beide phenylkernen ten opzichte van elkaar cis zijn geplaatst, gedeeltelijk worden gecompenseerd door dat van deze

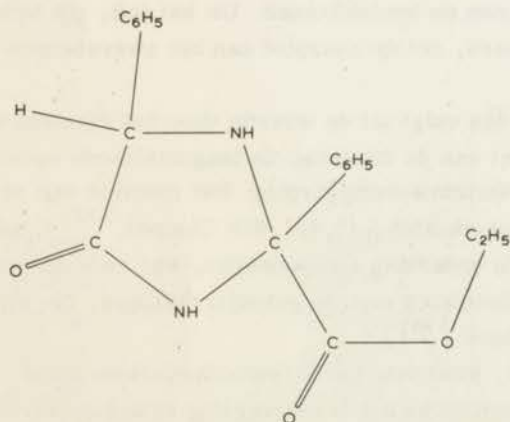


fig. 6

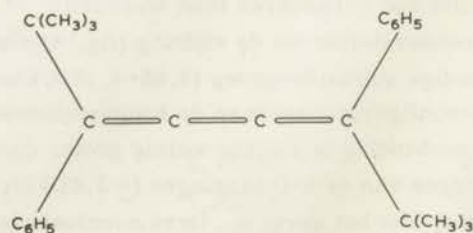


fig. 7

phenylkernen. Dit zal niet het geval zijn voor de verbinding, waarbij de beide phenylkernen een trans-positie ten opzichte van elkaar innemen. Bij deze verbinding zullen de momenten van de phenylkernen elkaar grotendeels compenseren, zodat hier het grootste dipoolmoment moet worden verwacht.

Volgens bovenstaande redenering moet dan aan stof A (3,3D) de trans-configuratie worden toegekend en aan stof B (2,5D) de cis-configuratie.

Door J. H. van 't Hoff is reeds voorspeld, dat bij butatrieenderivaten eenzelfde cis/trans-isomerie zal voorkomen als bij verbindingen afgeleid van ethyleen. Door Altona en van Woerden<sup>177)</sup> is dit met behulp van dipoolmetingen aan enige derivaten van tetraphenylbutatrieen experimenteel aangetoond. Ook met de in dit onderzoek bepaalde momenten van butatrieen zou dat mogelijk moeten zijn. Op grond van symmetrie-overwegingen is te verwachten, dat het trans-isomeer van het 1,4-ditert. butyl-1,4-diphenylbutatrieen geen dipoolmoment zal vertonen; voor de cis-verbinding daarentegen moet in analogie met toluen een klein moment worden verwacht.

Aan de bedragen gevonden voor het dipoolmoment van beide stoffen (tabel XLVI) kan geen kwantitatieve betekenis worden gegeven, omdat de resultaten voor kleine momenten nu eenmaal zeer sterk beïnvloed worden door de onvolkomenheden in de theorie. Het onderscheid in grootte tussen beide momenten, op welke wijze deze dan ook worden berekend, is echter significant. Indien wordt verondersteld dat de in de berekeningen ingevoerde benaderingen (verwaarlozing atoompolarisatie etc.) voor beide stoffen eenzelfde effect op het uiteindelijk resultaat hebben, dan moet op grond van de bepaling van het dipoolmoment aan stof A (smeltpunt 142°C) de cis-configuratie worden toegekend en aan stof B (smeltpunt 127°C) de trans-configuratie. Deze conclusie is in overeenstemming met de resultaten door Kuhn en Schulz<sup>169)</sup> verkregen uit de analyse van het UV- en IR-spectrum.

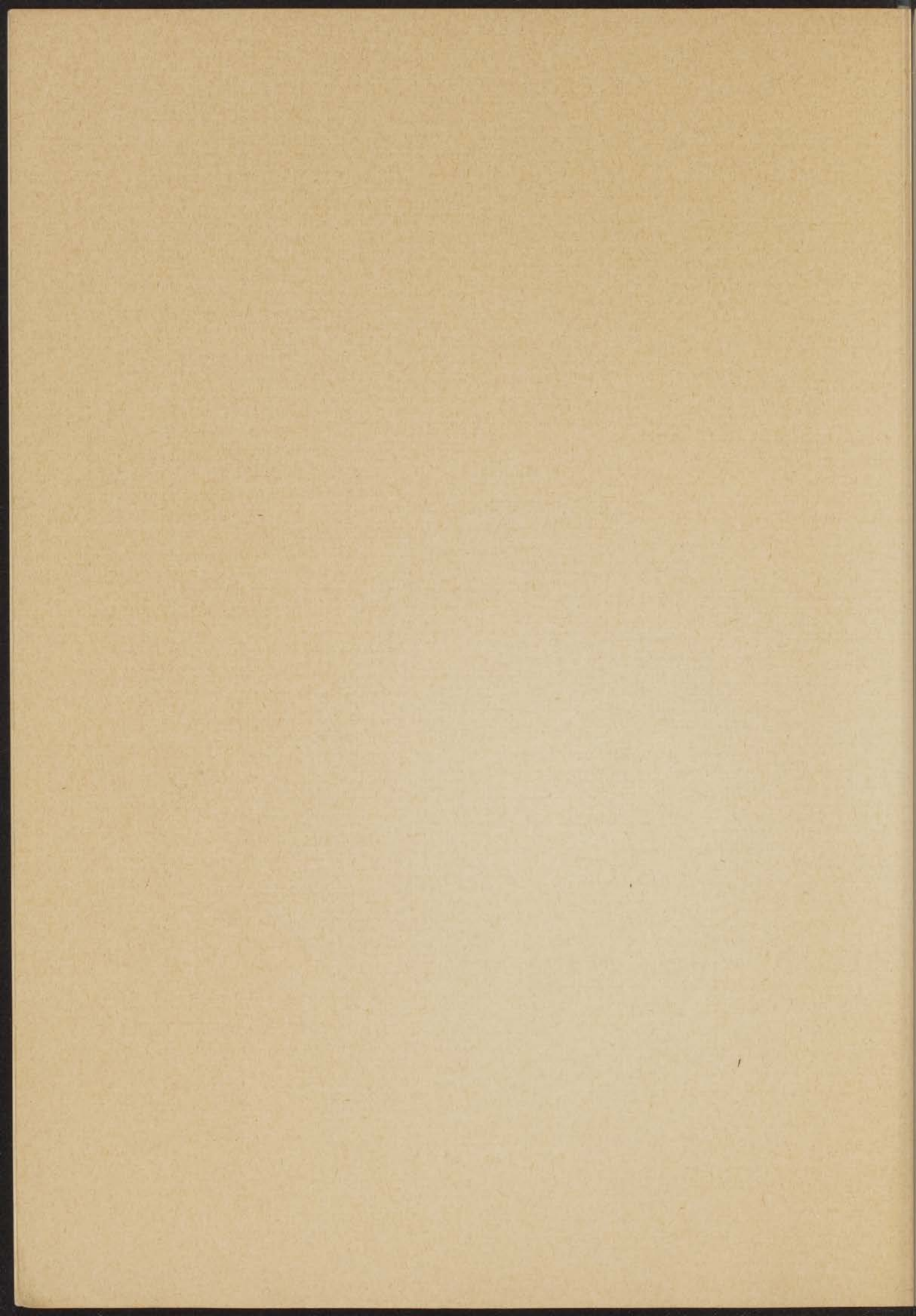
Nog kan worden opgemerkt, dat alle in het voorafgaande getrokken conclusies kunnen worden gebaseerd op de momenten, berekend volgens de methode van Higasi (vergelijking 20). Dit geldt in het algemeen voor alle gevallen, waarbij de bepaling van het dipoolmoment wordt gebruikt als hulpmiddel voor structuurbevestigingen. In die gevallen zou dan ook voor de berekening van het moment kunnen worden volstaan met de bepaling van  $\partial\epsilon/\partial x$  zijnde de enige experimenteel te bepalen grootheid, die benodigd is om de berekening van het dipoolmoment met de methode van Higasi te kunnen doorvoeren.

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

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document.

Bottom section of faint, illegible text, possibly a conclusion or a separate paragraph.

SUMMARY.	99
LITERATUURLIJST.	101



## SUMMARY

The values obtained for electric dipole moments from measurements on dilute solutions of polar molecules in non-polar solvents vary according to the method used for the calculation of the dipole moment from the experimental data. This thesis deals with a comparative investigation of the results obtained with the various calculation methods.

Most of the equations for computing dipole moments from measurements done in dilute solutions are based on Debye's dielectric theory. Chapter I gives a survey of the methods derived from the Debye equation for mixtures. A calculation method was developed for the present study, based on a substitution of the supposition of additivity of molar volumes for the generally accepted additivity of molar refractions. The Onsager-Böttcher theory is in many respects an improvement on the theory of Debye. In Chapter II, the former theory is discussed with respect to our investigations. Special attention has been given to Scholte's extension, where the polar molecules are considered as ellipsoidal bodies.

The equations for the calculation of dipole moments from measurements done in dilute solutions as developed by Scholte are derived anew and corrected. These equations are brought into a form that facilitates comparison with the relations resulting from the Debye theory, especially with the formula based on the supposition of additivity of molar volumes. Lastly, the results are transformed in such a way as to enable separate examination of the kind of influence exerted by the various assumptions included in Scholte's theoretical approach concerning the value to be calculated for a dipole moment. It is shown that the equations with the differential quotient  $\partial\epsilon/\partial x$  usually derived from the Debye equation, can be obtained from the Onsager equation by introducing some simplifications with a small quantitative effect. For the Debye equation itself, this cannot be done without making further approximations.

To permit comparison of the results obtained by the various methods of calculation, measurements were performed in dilute solutions of several polar substances in non-polar solvents, some at different temperatures. Chapter III contains a description of the experimental methods used to determine the static dielectric constant, the refractive indices for some wavelengths, and the specific volume.

Chapter IV reports experiments in which chloroform, nitrobenzene, and chlorocyclohexane were studied in cyclohexane, carbon tetrachloride, benzene, and 1,4-dioxane. All the observations were performed at three temperatures (25, 35, and 45°C). From the resulting data the dipole moments were calculated by the various methods described in Chapter I. On the basis of the results, a systematic discussion of the utility of these methods is given.

The results indicate that in view of the dependence of the calculated dipole moments on temperature, no preference can be given to any of the methods. The differences between the values for the various temperatures are on the order of the experimental uncertainties. A slight indication in favour of some of the calculation methods follows from the dependence of the calculated values on the dielectric constant of the solvents. The results obtained by the methods of Hedestrand/Halverstadt-Kumler, Cohen Henriquez, and equation (39) show more agreement with the expectations arising from the theoretical considerations mentioned in Chapter II. The deviation from a spherical shape of the polar molecules proved to be the primary cause of the solvent effect. On this basis it can be predicted that the gas-phase value for the dipole moment of chlorocyclohexane will be somewhat greater than the values from solutions.

The fact that the application of the method of Debye requires more elaborate calculations is in agreement with the theoretical considerations. If the measurements are performed in the concentration range used in our experiments, an extrapolation procedure to infinite dilution must be applied in the determination of the value for  $(\partial P/\partial x)_{x=0}$ . This holds especially for compounds with large dipole moments ( $C_6H_5NO_2$ ).

The most simplified method for calculating dipole moments, proposed by Higasi, does not lead to values that differ greatly from those obtained by the other methods. Hence, it is concluded that the latter give only small corrections to the results of the Higasi method. The corrections are not such that the values obtained are always in better agreement with the gas-phase value.

Particular attention is paid to the values resulting from the measurements done in dioxane solutions. It is stated that the discrepancies between the results with this solvent and those obtained with the others are not explainable within the theoretical approaches discussed in this thesis. Only specific interactions between the molecules of solvent and solute can account for the observed deviations. If the interactions are considered to result in the formation of intermolecular complexes, it becomes possible to calculate the dipole moment of the 1 : 1-chloroform-dioxane complex.

Lastly, in Chapter V the measurements done at 25°C on solutions of several other polar compounds in non-polar solvents are reported. The dipole moments of these molecules were calculated from the experimental data. For the first group of investigated compounds (esters of polyalcohols), the value for the dipole moment computed by means of the Higasi formula differs only slightly from the values obtained with several more traditional methods.

The second group of compounds consisted of four pairs of cis/trans-isomers, individually characterized by their melting-points. The computed dipole moments make it possible to distinguish between the two possible molecular structures in the four cases. The values for the dipole moments calculated with the Higasi method differ considerably from those computed with the other methods, but do not affect the identification. This distinction can therefore be obtained solely by measurement of the dielectric constant as a function of the concentration.

The aforementioned results and considerations lead to the following conclusions:

- a) the method of Higasi (equation 20) gives values for the dipole moments that are in many respects satisfactory, but the results for molecules with high polarizability are questionable.
- b) the methods of Hedestrand/Halverstadt-Kumler, Cohen Henriquez, and equation (39) lead to equivalent results.
- c) from the viewpoint of experimental simplicity, equation (39) is very attractive for cases in which the polar compound occurs in the liquid state at room temperature; for the application of this method - in combination with equation (36) - only the refractive index and the specific volume of the pure polar compound require determination in addition to the dielectric constants of the solutions, as in the Higasi method.



## LITERATUURLIJST

1. P. DEBIJE, Polare Molekeln, Leipzig 1929  
Polar Molecules, New York 1947
2. H.A. LORENTZ, The Theory of Electrons, Leipzig 1909  
New York 1952
3. G. HEDESTRAND, Z. physik. Chem., B 2 (1929) 428
4. I.F. HALVERSTADT, W.D. KUMLER, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 2988
5. P. COHEN HENRIQUEZ, Dissertatie, Delft 1935
6. K. HIGASI, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 22 (1943) 805
7. E.A. GUGGENHEIM, Trans. Far. Soc. 45 (1949) 714
8. C.J.F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Amsterdam 1952
9. A.A. MARYOTT, F. BUCKLEY, Table of Dielectric Constants and Electric Dipole Moments of Substances in the Gaseous State,  
N. B. S. Circular 537, Washington 1953
10. J. LECOMTE, Molecular Structure and Spectroscopy, Tokyo 1962, A-213
11. D.A.A.S.N. RAO, Atomic Polarisation, Dissertatie, Sydney 1954
12. R.J.W. Le FÈVRE, Dipole Moments, London 1953
13. C.V. RAMAN, K.S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. 117A (1928) 589
14. F.C. FRANK, Proc. Roy. Soc. 152A (1935) 171
15. K. HIGASI, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 28 (1936) 284
16. F.E. HARRIS, S.G. BRUSH, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 1280
17. A.D. BUCKINGHAM, Trans. Far. Soc. 52 (1956) 1551
18. Th.G. SCHOLTE, Dissertatie, Leiden 1950
19. Th.G. SCHOLTE, Rec. Trav. Chim. 70 (1951) 50
20. L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1486
21. C.J.F. BÖTTCHER, Physica 5 (1938) 635
22. C.J.F. BÖTTCHER, Physica 6 (1939) 59
23. C.J.F. BÖTTCHER, Physica 9 (1942) 937
24. C.J.F. BÖTTCHER, Physica 9 (1942) 945
25. F.W. PIJPERS, Dissertatie, Leiden 1958
- 25a. J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids,  
New York, London, 1954
26. L. HARTSHORN, J.W.L. PARRY, L. ESSEN, Proc. Phys. Soc. B68 (1955) 422
27. A.A. MARYOTT, E.R. SMITH, Table of Dielectric Constants of Pure Liquids,  
N. B. S. Circular 514, Washington 1951
28. International Critical Tables of Numerical Data.  
Physics, Chemistry and Technology. Vol. III, New York 1928
29. W.F. BROWN, J. Chem. Phys. 18 (1950) 1193, 1200
30. L. ROTINJANZ, N. NAGORNOV, Z. phys. Chem. 169 (1934) 20
31. S.R. de GROOT, C.A. ten SELDAM, Physica 13 (1947) 47  
Physica 18 (1952) 905
32. C.A. ten SELDAM, Energies and Polarizabilities of Compressed Atoms, New York 1953
33. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band VIII (6e ed.), Berlin 1962
34. J. TIMMERMANS, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Amsterdam 1950
35. L. JANSEN, P. MAZUR, Physica 21 (1955) 193
36. P. MAZUR, L. JANSEN, Physica 21 (1955) 208
37. L. JANSEN, Phys. Rev. 112 (1958) 434
38. P.F. VAN VELDEN, Dissertatie, Amsterdam 1950
39. F. VAN MEURS, Dissertatie, Amsterdam 1956
40. R.N. WORK, J. Phys. Chem. 63 (1959) 548
41. Cl. BÉGUIN, Dissertatie, Zürich 1959

42. I. G. ROSS, R. A. SACK, Proc. Phys. Soc. B63 (1950) 893  
B64 (1951) 619, 620
43. Th. G. SCHOLTE, Physica 15 (1949) 437
44. J. A. OSBORN, Phys. Rev. 67 (1945) 351
45. E. C. STONER, Phil. Mag. 36 (1945) 803
46. C. J. F. BÖTTCHER, Rec. Trav. Chim. 64 (1945) 360
47. W. F. BROWN, Handbuch der Physik, Band XVII, Berlin 1956
48. F. BUCKLEY, A. A. MARYOTT, J. Res. N. B. S. 53 (1954) 229
49. E. W. HOBSON, The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics, Cambridge 1955
50. H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Berlin 1952
51. F. R. GOSS, J. Chem. Soc. 1934 696
52. A. D. BUCKINGHAM, H. G. HOLLAND, R. J. W. LE FÈVRE, J. Chem. Soc. 1954 1646
53. F. H. MÜLLER, Physik. Z. 34 (1933) 689  
Trans. Far. Soc. 30 (1934) 731
54. F. R. GOSS, Trans. Far. Soc. 30 (1934) 751
55. S. SUGDEN, Nature 133 (1934) 415
56. C. G. LE FÈVRE, R. J. N. LE FÈVRE, J. Chem. Soc. 1935 1747
57. W. P. CONNER, R. P. CLARKE, C. P. SMYTH, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 1379
58. A. D. BUCKINGHAM, J. A. POPLE, Trans. Far. Soc. 51 (1955) 1029
59. R. H. COLE, Theories of Dielectric Polarization and Relaxation;  
Progress in Dielectrics, Vol. 3 (1961)
60. F. C. DE VOS, Dissertatie, Leiden 1958
61. F. C. DE VOS, Rec. Trav. Chim. 69 (1950) 1157
62. A. J. DEKKER, J. CLAY, Physica 10 (1943) 768
63. Th. G. SCHOLTE, F. C. DE VOS, Rec. Trav. Chim. 72 (1953) 625
64. H. MARGENAU, G. M. MURPHY, The Mathematics of Physics and Chemistry, New York 1943
65. K. B. EVERARD, R. A. W. HILL, L. E. SUTTON, Trans. Far. Soc. 46 (1950) 417
66. H. W. JOUSTRA, Dissertatie, Leiden 1959
67. M. DAVIES, Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure, Amsterdam 1963
68. C. J. F. BÖTTCHER, Dissertatie, Leiden 1940
69. I. E. COOP, L. E. SUTTON, J. Chem. Soc. 1938, 1269
70. E. N. DICARLO, C. P. SMYTH, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1128
71. J. W. SMITH, Trans. Far. Soc. 46 (1950) 394
72. S. R. PALIT, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3952
73. Th. G. SCHOLTE, Physica 15 (1949) 450
74. O. HASSEL, H. VIERVOLL, Tidsskr. Kjemi 3 (1943) 35
75. O. HASSEL, Quarterly Reviews 7 (1953) 221
76. P. KLAEBOE, J. J. LOTHE, K. LUNDE, Acta Chem. Scand. 10 (1956) 1465
77. L. W. REEVES, K. O. STRØMME, Can. J. Chem. 38 (1960) 1241
78. W. C. NEIKAM, B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. 38 (1963) 445
79. C. G. LE FÈVRE, R. J. W. LE FÈVRE, R. ROPER, R. K. PIERENS, Proc. Chem. Soc. 1960 117
80. E. C. WESSELS, Dissertatie, Leiden 1960
81. H. J. V. H. GEISE, Dissertatie, Leiden 1964
82. C. P. SMYTH, Dielectric Behaviour and Structure, New York/London 1955
83. D. R. LIDE Jr., J. Chem. Phys. 33 (1960) 1514
84. D. R. LIDE, D. E. MANN, J. Chem. Phys. 29 (1958) 914
85. A. A. MARYOTT, G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys. 24 (1956) 1022
86. M. D. JOHNSON, Bromine and its Compounds, Ed. Z. E. Jolles, London 1966
87. A. L. McCLELLAN, Tables of Experimental Dipole Moments, San Francisco/London 1963
88. D. A. RAMSEY, Proc. Roy. Soc. S. A. 190 (1947) 562

89. S. C. BURKET, R. M. BADGER, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4397
90. M. YASUMI, M. SHIRAI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 28 (1955) 192
91. M. KUBO, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* 30 (1936) 238
92. C. H. SCHWINGEL, E. W. GREENE, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1964) 653
93. B. C. CURRAN, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1835
94. B. C. CURRAN, G. K. ESTOK, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4575
95. G. K. ESTOK, C. H. STEMBRIDGE, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4316
96. G. K. ESTOK, S. P. SOOD, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1445
97. G. K. ESTOK, S. P. SOOD, C. H. STEMBRIDGE, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 1464
98. G. K. ESTOK, S. P. SOOD, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1372
99. A. V. FEW, J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1949 753, 2663, 2781
100. J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1950 3532
101. J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1953 109
102. J. W. SMITH, S. M. WALSHAW, *J. Chem. Soc.* 1957 3217, 4527
103. J. W. SMITH, S. M. WALSHAW, *J. Chem. Soc.* 1959 3784
104. J. H. RICHARDS, S. WALKER, *Trans. Far. Soc.* 57 (1961) 399, 406, 412, 418
105. S. NAGAKURA, H. BABA, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 5693
106. G. C. PIMENTEL, A. L. McCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, New York 1960
107. O. HASSEL, A. H. UHL, *Naturwiss.* 18 (1930) 247
108. D. P. EARP, S. GLASSTONE, *J. Chem. Soc.* 1935 1709
109. S. GLASSTONE, *Trans. Far. Soc.* 33 (1937) 200
110. D. DECROOCQ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964 127
111. J. BARRIOL, A. WEISBECKER, *J. Chim. Phys.* 62 (1965) 623
112. M. L. McGLASHAN, R. P. RASTOGI, *Trans. Far. Soc.* 54 (1958) 496
113. H. LUMBROSO, *J. Chim. Phys.* 61 (1964) 132
114. J. R. HULETT, J. A. PEGG, L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1955 3901
115. B. ERIĆ, E. W. GOODE, D. A. IBBITSON, *J. Chem. Soc.* 1960 55
116. G. A. BARCLAY, R. J. W. Le FÈVRE, *J. Chem. Soc.* 1950 556
117. C. L. ANGYAL, G. A. BARCLAY, R. J. W. Le FÈVRE, *J. Chem. Soc.* 1950 3370
118. A. D. BUCKINGHAM, R. J. W. Le FÈVRE, *J. Chem. Soc.* 1952 1932
119. J. W. SMITH, *Science Progress* 37 (1949) 82
120. A. V. FEW, J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.* 1949 3057
121. D. H. WHIFFEN, *Trans. Far. Soc.* 46 (1950) 130
122. G. KLAGES, R. LANGPAPE, *Z. Naturforsch.* 15A (1960) 964
123. J. W. SMITH, L. B. WITTEN, *Trans. Far. Soc.* 47 (1951) 1304
124. B. C. CURRAN, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 830
125. G. K. ESTOK, J. H. SIKES, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2745
126. G. K. ESTOK, J. S. DEHN, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4769
127. W. D. KUMLER, C. HUITRIC, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 3369
128. R. S. MULLIKEN, W. B. PERSON, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 13 (1962) 107
129. R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.* 61 (1964) 20
130. A. N. SHARPE, S. WALKER, *J. Chem. Soc.* 1961 2974
131. A. D. BUCKINGHAM, J. Y. H. CHAU, H. C. FREEMAN, R. J. W. Le FÈVRE, D. A. A. S. NARAYANA RAO, J. TARDIF, *J. Chem. Soc.* 1956 1405
132. K. L. WOLF, *Z. physik. Chem.* B2 (1929) 39
133. H. H. GÜNTARD, T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 39
134. J. B. BENTLEY, K. B. EVERARD, R. J. B. MARSDEN, L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1949 2957
135. K. L. WOLF, W. J. GROSS, *Z. physik. Chem.* B14 (1931) 305
136. J. W. SMITH, D. CLEVERDON, *Trans. Far. Soc.* 45 (1949) 109
137. A. A. ANTONY, *Dissertation*, Princeton 1963

138. A. A. ANTONY, C. P. SMYTH, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 152
139. H. O. JENKINS, *J. Chem. Soc.* 1934 480
140. M. A. G. RAU, B. N. NARAYANASWAMY, *Proc. Ind. Ac. Sci.* 1A (1935) 489
141. W. WASSILIEV, J. SYSKIN, *Acta Phys. Chim. USSR* 14 (1941) 415
142. R. DAVIS, H. S. BRIDGE, W. J. SVIRBELY, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 857
143. B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 835
144. S. C. SRIVASTAVA, P. CHARANDAS, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 816
145. B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 663
146. E. G. CLAEYS, G. P. VAN DER KELEN, Z. EECKHAUT, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 70 (1961) 462
147. G. P. VAN DER KELEN, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 71 (1962) 421
148. J. BARRIOL, *Les Moments Dipolaires*, Paris 1957
149. LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen*, Band II (5e ed.) Berlin 1923
150. J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, London 1955
151. R. J. W. LE FÈVRE, A. SUNDARAM, *J. Chem. Soc.* 1962 3904
152. S. D. GOKHALE, N. L. PHALNIKAR, S. D. BHAWE, *J. Univ. Bombay* A11 Pt5 (1943) 56
153. R. J. B. MARSDEN, L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1936 1383
154. J. M. O'GORMAN, W. SHAND Jr., V. SCHOMAKER, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4222
155. P. W. ALLEN, L. E. SUTTON, *Acta Cryst.* 3 (1950) 46
156. L. E. SUTTON et al., *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*,  
*Chem. Soc. Spec. Publ. No. 11* (1958)
157. R. A. ORIANI, C. P. SMYTH, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 1174
158. N. VAN MEURS, *Dissertatie*, Amsterdam 1956
159. J. A. A. KETELAAR, N. VAN MEURS, *Rec. Trav. Chim.* 76 (1957) 437
160. C. P. SMYTH, W. S. WALLS, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 527
161. M. J. ARONEY, D. IZSAK, R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.* 1962 3997
162. G. R. PARANJPE, P. Y. DESHPANDE, *J. Univ. Bombay* 9 (1940) 24
163. W. N. STOOPS, *J. Phys. Chem.* 35 (1931) 1704
164. G. R. PARANJPE, D. J. DAVAR, *Ind. J. Phys.* 12 (1938) 283
165. M. P. VOLAROVICH, N. N. STEPANENKO, *Acta Phys. Chim. USSR* 13 (1940) 647  
*J. Exp. Theor. Phys. (USSR)* 10 (1940) 817
166. N. N. STEPANENKO, V. AGRANAT, *J. Exp. Theor. Phys. (USSR)* 14 (1944) 226
167. M. P. VOLAROVICH, N. N. STEPANENKO, *J. Exp. Theor. Phys. (USSR)* 14 (1944) 313
168. R. KUHN, F. A. NEUGEBAUER, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2629
169. R. KUHN, B. SCHULZ, *Chem. Ber.* 98 (1965) 3218
170. A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. J. JEFFERY, J. LEICESTER, *Chem. and Ind.* 1950 358  
*J. Chem. Soc.* 1952 514
171. K. B. EVERARD, L. KUMAR, L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.* 1951 2807
172. C. W. N. CUMPER, S. WALKER, *Trans. Far. Soc.* 52 (1956) 193
173. C. W. N. CUMPER, A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.* 1959 3521
174. H. F. VAN WOERDEN, *Dissertatie*, Leiden 1964
175. W. OTTING, F. A. NEUGEBAUER, *Chem. Ber.* 95 (1962) 540
176. H. Th. KALFF, *Dissertatie*, Leiden 1964
177. C. J. F. BOTTCHER, C. ALTONA, H. F. VAN WOERDEN, *Rec. Trav. Chim.* 80 (1961) 5

Enige biografische gegevens:

- 1946 - 50 leerling van de Openbare School voor Ulo te Oud-Beijerland.  
 1950 examen M. U. L. O. -B.  
 1950 - 53 werkzaam bij de N. V. Rotterdamsche Verzekering-Sociëteiten (R. V. S. ) te Rotterdam;  
 leerling van het Gemeentelijk Avondlyceum te Rotterdam.  
 1953 staatsexamen H. B. S. -B.  
 1953 - 54 militaire dienst.  
 okt. 1954 inschrijving in de Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen van de Rijksuniversiteit te Leiden.  
 jan. 1958 candidaatsexamen (letter e).  
 1958 - 61 doctoraalstudie met hoofdvak fysische scheikunde onder leiding van de-hoogleraar dr. C. J. F. Böttcher;  
 voor de bijvakken theoretische natuurkunde en wiskunde werden tentamens afgelegd bij de hoogleraren dr. S. R. de Groot, dr. P. Mazur en dr. C. Visser.  
 juli 1961 doctoraalexamen.

Vanaf 1 september 1957 ben ik verbonden geweest aan de afdeling Fysische Chemie II, (sinds 1965 opgenomen in het Gaubius Instituut); aanvankelijk als assistent, na het doctoraalexamen als wetenschappelijk medewerker (tot 1 maart 1963 in Z. W. O. -verband).

Aan de velen, die in de loop der jaren op welke wijze dan ook ertoe hebben bijgedragen dat dit proefschrift tot stand kon komen, wens ik mijn erkentelijkheid te betuigen. Niet in de laatste plaats betreft dit mijn ouders, die mij hebben geleerd wat het betekent de verantwoordelijkheid voor een taak te aangaan. De bedachtzame welwillendheid, waarmee zij mij hebben begeleid bij de volvoering van mijn voor hen zo vreemde plannen, is mij steeds tot grote steun geweest.

Voorts wil ik niet nalaten te vermelden, dat in eerste instantie de lessen van de heer W. F. Misset, destijds leraar voor de exacte vakken aan de Openbare School voor Ulo te Oud-Beijerland, mij hebben geïnspireerd tot de door mij ingeslagen weg.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in approximately 20 horizontal lines, with some lines appearing to be numbered or bulleted. The characters are too light and blurry to be accurately transcribed.

## STELLINGEN

### I

De door Rowlinson met behulp van een electrostatisch model voor het watermolecuul berekende waarde van het quadrupoolmoment is veel minder afwijkend van de met behulp van de quantummechanica verkregen waarden, dan wordt gesuggereerd door Glaeser en Coulson.

R. M. Glaeser, C. A. Coulson, *Trans. Far. Soc.* **61** (1965) 389  
J. S. Rowlinson, *Trans. Far. Soc.* **47** (1951) 120  
J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird,  
*Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York 1954, blz. 839

### II

De wijze waarop door Arridge voor de berekening van het veld ter plaatse van een dipool in een oneidig lange helix de andere dipolen paarsgewijze ten opzichte van de centraal gekozen dipool worden gecombineerd is niet juist.

R. G. C. Arridge, *Proc. Phys. Soc.* **85** (1965) 1157

### III

De bewering van Barriol en Weisbecker dat een dipoolmoment van 1,28D voor het complex  $C_4H_8O_2 \dots (CHCl_3)_2$  impliceert, dat voor dit complex geen structuren mogelijk zijn van het type waar- bij de  $CHCl_3$ -moleculen beide axiaal of equatoriaal zijn gebonden, is onjuist.

J. Barriol, A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.* **62** (1965) 623

### IV

Het door Kearns voorgestelde model voor het complex  $(CH_3)_2C=O \dots (CHCl_3)_2$  is niet waarschijnlijk.

E. R. Kearns, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 314  
A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, *Can. J. Chem.* **38** (1960) 652

### V

De door Looyenga gegeven voorbeelden, waarin met de door hem voorgestelde berekeningsmethode een waarde voor een dipoolmoment wordt verkregen meer in overeenstemming met de waarde bepaald in de gasfase, is geen bewijs voor de juistheid van de aan deze berekeningsmethode ten grondslag liggende theorie.

H. Looyenga, *Mol. Phys.* **9** (1965) 501  
Dit proefschrift, hoofdstuk IV

### VI

De door Fletcher en Gloster gegeven onderverdeling van de totale hoeveelheid lipiden in het serum bij xanthomatose-patiënten kan niet juist zijn.

R. F. Fletcher, J. Gloster, *J. Clin. Invest.* **43** (1964) 2104

## VII

Voor de veronderstelling van Myers en Sun, dat de correlatieparameter (g-factor van Kirkwood) voor een polaire stof, die wordt opgelost in een oplosmiddel bestaande uit een polaire en een niet-polaire component, gelijk is aan de correlatieparameter voor de polaire moleculen van het oplosmiddel, indien oplossing en oplosmiddel dezelfde diëlectrische constante hebben, ontbreekt elke grond.

R. Th. Myers, V. M. L. Sun, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 3217

## VIII

De bewering van Garg, dat voor de beschrijving van het diëlectrisch gedrag van de enkelvoudige halogeenderivaten van benzeen geen tweede relaxatiegebied, als voorgesteld door Poley, nodig is, is in het licht van de waarnemingen van Gebbie c.s. voorbarig.

S.K. Garg, C.P. Smyth, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 1397  
H.A. Gebbie, N.W.B. Stone, F.D. Findley, E.C. Pyatt, *Nature* **205** (1965) 377  
J.P. Poley, *J. Appl. Sci. Res.* **4B** (1955) 337

## IX

Bij de samenstelling van tabellen met numerieke gegevens voor chemische verbindingen verdient het aanbeveling gebruik te maken van de door de IUPAC gegeven nomenclatuurregels.

A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, San Francisco 1963, blz. 256-7, 295-6.

## X

Het is te betreuren, dat het Bestuursreglement van de Leidse Universiteit geen voorschrift bevat voor de bestuursvorm van de organisatie van de civitas.

Bestuursreglement van de Leidse Universiteit, art. 42, lid 5

## XI

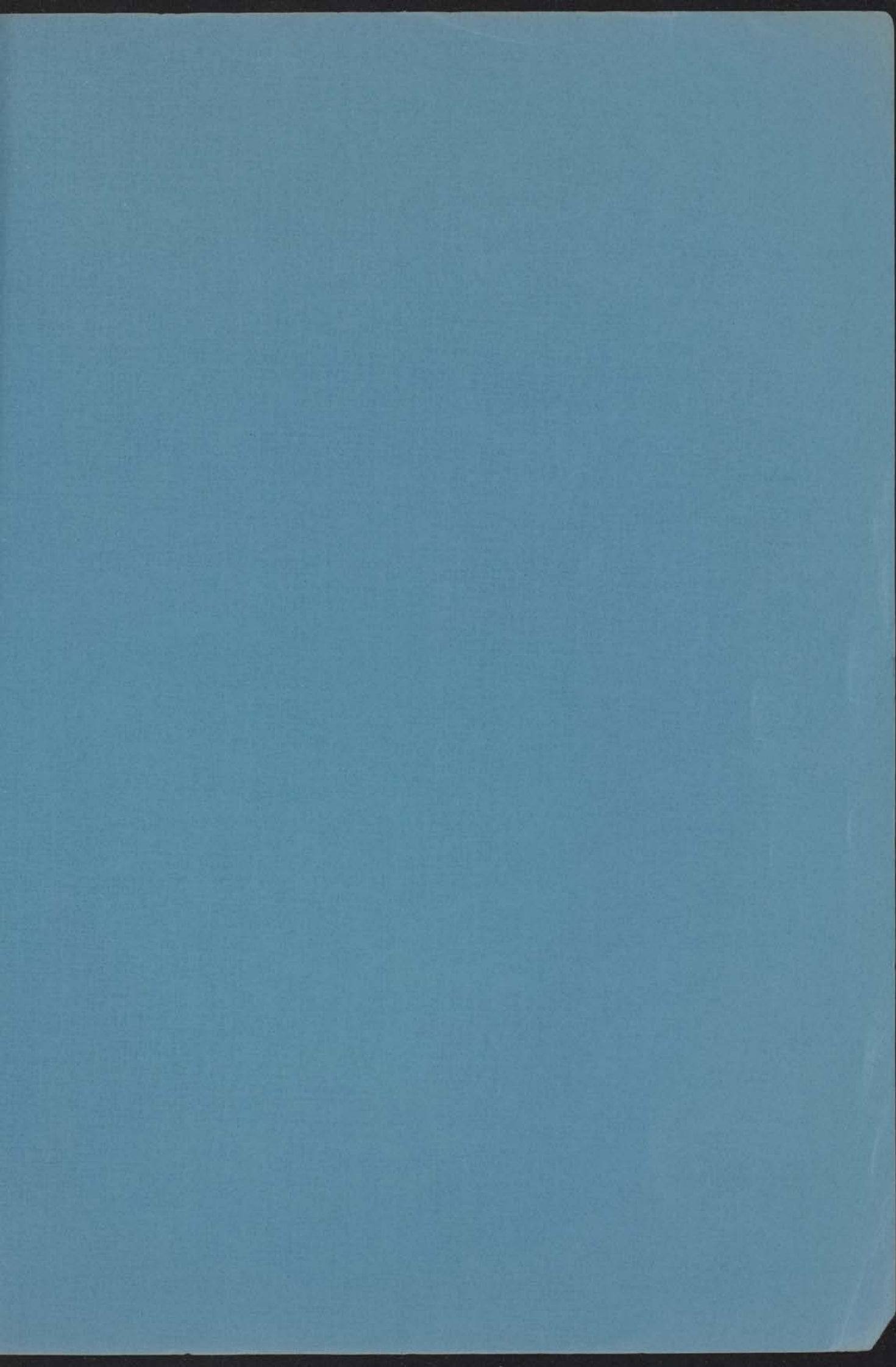
De door W. den Hollander - Bronder beschreven situaties in een dorp op de Zuidhollandse eilanden zijn slechts karakteristiek voor één of hoogstens enkele gemeenten en mogen niet gezien worden als kenmerkend voor alle dorpen op deze eilanden.

W. den Hollander - Bronder, *Land van Zon en Wijn*

## XII

Het door een aantal Nederlandse schrijvers ingenomen standpunt dat zij de bij uitstek aangewezenen zouden zijn om spellingsvoorschriften voor de Nederlandse taal op te stellen en/of te beoordelen is zeer aanvechtbaar.





Reproductie-ondersteuning  
Elkerhout

W. A. M. J. Straat 29<sup>b</sup> • Tel. 54 53 07 • - Scheveningen