

## 177. Bestimmung des Dipolmoments von Lösungen

von H. Mohler.

(Mitbearbeitet von J. Sorge).

(22. X. 37.)

Wir haben die Absicht, im Rahmen unserer Untersuchungen über chemische Kampfstoffe und  $R_1$ - $R_1$ -Systeme einige Arbeiten, die sich mit der Messung von Molekularpolarisationen und Dipolmomenten befassen, zu veröffentlichen. Im Interesse der Raumsparnis schicken wir eine Darstellung der rechnerischen Grundlagen und der von uns angewandten Messtechnik voraus, um in allen späteren Mitteilungen darauf verweisen zu können.

In neuerer Zeit bildet das Dipolmoment bekanntlich einen wichtigen Faktor bei der Beurteilung der räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel, denn es vermittelt uns einen Einblick in die Symmetrie der Ladungsverteilung und damit in die Symmetrie des Molekelbaues überhaupt. Durch Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation im statischen Feld bei Molekeln mit permanentem Dipolmoment ist es ferner möglich, wichtige Aufschlüsse über die Art der Assoziation der Molekeln in Lösung zu erhalten, indem sich nachweisen lässt, ob sich diese zu Ketten mit erhöhtem Dipolmoment aneinanderreihen oder zu Quadrupolen mit erniedrigtem Moment nebeneinanderlegen, was auch für die Absorptionsspektrophotometrie von Lösungen von Wichtigkeit ist.

Da der Ausdruck für das Dipolmoment auch die Molekularrefraktion enthält, die durch Elektronenverschiebung im Wechselfeld des sichtbaren (und ultravioletten) Lichtes bedingt ist, lassen sich Zusammenhänge zwischen Dipolmoment und Ultraviolettaborption ableiten, denn es besteht die Beziehung<sup>1)</sup>:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu} \cdot \frac{M}{d}$$

Darin bedeutet  $n$  den Brechungsindex für die Frequenz  $\nu$ ,  $M$  das Molekulargewicht,  $d$  die Dichte und die einzelnen  $\nu_i$  die Absorptionsfrequenzen der in Frage stehenden Atom- oder Molekelart. Die  $C_i$  sind den  $\nu_i$  zugehörige molekulare Konstanten, die die Stärke der durch  $\nu_i$  bestimmten Absorptionsstellen enthalten.  $C_i$  steht ferner in Beziehung zu  $p_i$ , der Zahl der je Molekel an der betreffenden Absorption beteiligten Elektronen.

Der Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Lichtabsorption wird augenfällig, wenn man berücksichtigt, dass viele Chromophore,

<sup>1)</sup> K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. [B] 2, 39 (1929).

die die Absorption im leicht zugänglichen Spektralbereich verursachen, auch Gruppenmomente bilden. Nur ist der Chromophorenbegriff weiter als nach der Theorie von *Witt*, etwa in der von *Ramart-Lucas*<sup>1)</sup> gegebenen Formulierung zu fassen. „Chromophor“ wird dann identisch mit „ $R_1$ “ unserer  $R_1-R_1$ -Systeme<sup>2)</sup>. Der Zusammenhang zwischen Absorption (in obiger Formulierung) und Dipolmoment wird unverkennbar, wenn für die Absorption Valenzelektronen, d. h. Elektronen der äussersten Atomschalen, die als Elektronen einer chemischen Bindung auftreten können, verantwortlich gemacht werden. Diese Elektronen zeigen eine lockerere Bindung zum Atomkern als die übrigen Elektronen und sind deshalb besonders leicht anregbar. Sie treten auch mit anderen Elektronen der äussersten Atomschalen einer Molekel unter energetischen Veränderungen in Koppelungsbeziehungen. Dies kommt im Absorptionsspektrum zum Ausdruck<sup>3)</sup>. Gleichsinnige Beziehungen finden wir zwischen den einzelnen Gruppenmomenten. Darauf werden wir in folgenden Arbeiten näher eintreten.

Die Bestimmung des Dipolmoments kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen, durch

1. Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Molekel im Gaszustand,

2. Studium der Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen der zu untersuchenden Molekel in einem unpolaren (nicht assoziierenden) Lösungsmittel.

Unter Zugrundelegung des *Clausius-Mosotti*'schen Gesetzes kann die Molekularpolarisation  $P$  aus der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , dem Molekulargewicht  $M$  und der Dichte  $d$  einer Substanz nach der Gleichung:

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

ermittelt werden. Dies gilt jedoch streng genommen nur für den Fall, dass keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekeln auftreten, also in erster Linie bei Gasen und Dämpfen. Die Grösse  $P$  ist bei dipollosen Substanzen konstant, bei Dipolsubstanzen dagegen temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit gestattet nach *Debye*<sup>4)</sup>, das Dipolmoment  $\mu$  nach der Formel:

$$P = \frac{4}{3} \pi N \left( \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad 2)$$

<sup>1)</sup> Structures des molécules et spectres d'absorption, *Traité de chimie organique* 2, Paris (1934).

<sup>2)</sup> *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 289 (1937).

<sup>3)</sup> *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 811 (1937).

<sup>4)</sup> *P. Debye*, *Polare Molekeln*, Leipzig (1929). Ferner: *J. W. Williams*, *Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung*, Berlin (1930), *O. Fuchs* und *K. L. Wolf*, *Dielektrische Polarisation*, *Jahr- und Handbuch der chem. Physik*, **6**, Abschn. IB, Leipzig (1935).

zu berechnen, wobei  $N$  die *Avogadro'sche* Zahl,  $\alpha_0$  den Deformationsfaktor,  $k$  die *Boltzmann'sche* Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten.

Die zweite Methode zur Berechnung des Dipolmoments besteht darin, dass man neben der Molekularpolarisation noch die durch die Elektronenverschiebung bedingte Polarisation, die sogenannte optische Polarisation oder Molekularrefraktion misst. Bei den hohen Frequenzen des sichtbaren Lichtes ist nämlich anzunehmen, dass der Orientierungseffekt der Molekeln, wie er im statischen Feld auftritt, ausbleiben wird und nur noch die den Elektronen zukommenden Schwingungen vorhanden sind. Kennt man also den Brechungs-exponenten  $n$  einer Substanz, so kann man die Elektronenpolarisation  $P_E$  auf Grund der *Maxwell'schen* Relation

$$n_{\lambda=\infty}^2 = \epsilon$$

berechnen nach der *Lorenz-Lorentz'schen* Formel:

$$P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Die so erhaltene Elektronenpolarisation entspricht also dem temperaturunabhängigen Teil der Molekularpolarisation, das heisst

$$\frac{4\pi}{3} N \alpha_0$$

in Gleichung 2). Man kann daher diese Gleichung auch schreiben:

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N \mu^2}{3kT} = P - P_E$$

und daraus wird nach Einsetzen der Zahlenwerte für  $k$  und  $N$  für das Dipolmoment der Ausdruck erhalten:

$$\mu = 0,01237 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - P_E) \cdot T} \text{ e. s. E.} \quad 3)$$

*Debye* hat nun gezeigt, dass diese Methode, die streng genommen nur für den Gaszustand gilt, in erster Annäherung auch auf verdünnte Lösungen der betreffenden Substanz in einem dipolfreien Lösungsmittel anwendbar ist. Für das binäre Gemisch lautet dann der Ausdruck für die Molekularpolarisation, unter Voraussetzung der Gültigkeit des *Clausius-Mosotti'schen* Gesetzes:

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d} = f_1 P_1 + f_2 P_2. \quad 4)$$

In dieser Formel der Molekularpolarisation der Lösung, wie auch in den folgenden Ableitungen gilt der Index 1 für das dipolfreie Lösungsmittel, der Index 2 für die gelöste Substanz;  $\epsilon$  bedeutet die Dielektrizitätskonstante der Lösung,  $d$  deren Dichte,  $f$  bezeichnet den Molenbruch der Lösung bzw. des gelösten Stoffes. Er wird definiert als das Verhältnis der Gramm-Mole der einen Komponente zur Summe der Gramm-Mole der beiden Komponenten des binären Gemisches, also:

$$\frac{\text{Gramm-Mol (Substanz) 1}}{\text{Gramm-Mol 1} + \text{Gramm-Mol 2}}.$$

Da der Molenbruch direkt die molekularen Mengenverhältnisse berücksichtigt, ist er einer molekularen Betrachtungsweise angepasst. Wir werden daher die Konzentrationsverhältnisse stets in Molenbrüchen angeben.

Aus Gleichung 4) erhalten wir für die Polarisierung der gelösten Substanz:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - f_1 P_1}{f_2} \quad 5)$$

$P_2$  ist nun bei den Dipolsubstanzen von der Konzentration abhängig und für sehr verdünnte Lösungen eine lineare Funktion von  $f_2$ ; für höhere Konzentrationen ist infolge der Assoziation der Molekeln bei den meisten Dipolsubstanzen die Proportionalität zwischen  $P_2$  und der Konzentration nicht mehr erfüllt.

Man kann den Wert für  $P_2$  auf zwei verschiedene Arten erhalten:

a) Graphisch durch Extrapolation. Man trägt die Werte für  $P_{1,2}$  gegen  $f_2$  auf und legt an die so erhaltene Kurve im Punkte  $f_1 = 1$  ( $f_2 = 0$ ) eine Tangente. Ihr Schnittpunkt mit der Achse  $f_2 = 1$  ( $f_1 = 0$ ) gibt den Wert für  $P_2$  an,

b) Rechnerisch, indem man  $P_2$  als den Grenzwert für unendliche Verdünnung aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante und Dichte an Lösungen verschiedener Konzentration ermittelt. Dadurch wird die Wirkung einer einzelnen gelösten Molekel zwischen den Platten eines Kondensators dargestellt, und es werden Störungen, die durch eine Assoziation der Molekeln auftreten können, vermieden<sup>1)</sup>.

G. Hedestrand<sup>2)</sup> hat eine Formel abgeleitet, welche die Berechnung der Molekularpolarisation für unendliche Verdünnung gestattet. Da wir uns bei der Berechnung der Dipolmomente dieser Formel bedienen werden, sei ihre Ableitung kurz skizziert.

Setzt man die Ausdrücke für  $P_1$  und  $P_{1,2}$  nach 1) und 4) in Gleichung 5) ein, so erhält man:

$$P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_2}{d} + \frac{f_1 M_1}{f_2} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \right). \quad 6)$$

Für kleine Konzentrationen ist  $\epsilon$  bzw.  $d$  eine lineare Funktion von  $f_2$ . Man kann also setzen:

$$\epsilon = \epsilon_1 \cdot (1 + a f_2) \quad \text{und} \quad d = d_1 (1 + b f_2). \quad 7)$$

$a$  und  $b$  sind Konstanten.

Diese beiden Ausdrücke setzt man in 6) ein. Für den Fall unendlicher Verdünnung wird, wenn

$$f_2 \rightarrow 0, \quad \lim_{f_2 \rightarrow 0} P_2 = P_\infty$$

<sup>1)</sup> J. W. Williams, loc. cit.

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. [B] 2, 428 (1929).

und dabei auch

$$\lim_{f_2 \rightarrow 0} \varepsilon = \varepsilon_1, \quad \lim_{f_2 \rightarrow 0} d = d_1, \quad \lim_{f_2 \rightarrow 0} f_1 = 1$$

und man erhält nach dem Grenzübergang:

$$P_\infty = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - b M_1}{d_1} + \frac{3 M_1 a \varepsilon_1}{d_1 (\varepsilon_1 + 2)^2}.$$

Diese Gleichung lässt sich einfacher schreiben:

$$P_\infty = A \left( M_2 - b d_1 \cdot \frac{M_1}{d_1} \right) + B a \varepsilon_1. \quad 8)$$

$A$  und  $B$  sind Konstanten, die von der Natur des Lösungsmittels abhängen und für ein und dasselbe Lösungsmittel nur einmal bestimmt werden müssen. Sie werden ausgedrückt durch die Beziehungen:

$$A = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad \text{und} \quad B = \frac{3 M_1}{d_1 (\varepsilon_1 + 2)^2}. \quad 9)$$

Die Werte für  $a \varepsilon_1$  und  $b d_1$  gehen aus der Differenz  $\varepsilon - \varepsilon_1$  bzw.  $d - d_1$  nach folgenden Gleichungen hervor:

$$a \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{f_2} \quad \text{und} \quad b d_1 = \frac{d - d_1}{f_2}. \quad 10)$$

Die Formeln 8) und 10) gestatten also, aus Dielektrizitätskonstante und Dichte der Lösung bzw. des reinen Lösungsmittels, sowie dem Molenbruch der gelösten Substanz die Molekularpolarisation der gelösten Substanz  $P_\infty$  für unendliche Verdünnung zu berechnen.  $P_\infty$  setzt sich additiv zusammen aus den beiden Grössen  $P_E$ , der Verschiebungspolarisation und  $P_O$ , der Orientierungspolarisation.  $P_E$  erhält man aus der *Lorenz-Lorentz'schen* Formel durch Einsetzen des auf unendlich lange Wellen extrapolierten Brechungsindex.

Somit ist  $P_O$  als Differenz von  $P_\infty$  und  $P_E$  bekannt, und es ergibt sich das Dipolmoment aus dem Ausdruck:

$$\mu = 1,273 \cdot 10^{-20} \sqrt{\overline{TP}_O} \text{ e. s. E.} \quad 11)$$

Allerdings enthält das auf diese Weise bestimmte Dipolmoment noch das Ultrarotglied oder die sogenannte Atompolarisation  $P_{UR}$ , die durch Atomschwingungen innerhalb der Molekel im ultraroten Spektralgebiet bedingt ist. Da aber die Kenntnis des Ultrarotspektrums bei den meisten Molekeln heute noch sehr unvollständig ist, ist man bei der Angabe der Atompolarisation auf rohe Abschätzung angewiesen, was uns veranlasste, bei der Berechnung des Dipolmomentes von der Berücksichtigung dieser Grösse in den meisten Fällen abzusehen, umso mehr, als die Atompolarisation nur etwa 8—10% von  $P_E$  beträgt, was beim Wert für das Dipolmoment etwa 2% ausmacht und somit der entstehende Fehler ohne grosse Bedeutung ist.

In Fällen, wo es möglich ist, die Dielektrizitätskonstante und Dichte der festen Substanz zu messen, lässt sich das Ultrarotglied genau ermitteln. Nach *Ebert*<sup>1)</sup> erhält man die Summe der Atom- und Elektronenpolarisation  $P_{UR} + P_E$  aus Dichte und Dielektrizitätskonstante der festen Substanz nach der *Clausius-Mosotti*'schen Gleichung, da im festen Zustand die Einstellung molekularer Dipole im elektrischen Feld ausbleibt und somit der Anteil der Orientierungspolarisation  $P_O$  wegfällt. Statt  $P_\infty = P_O + P_E + P_{UR}$  kann man in diesem Falle setzen  $P_\infty = P_E + P_{UR}$  und daraus ergibt sich das Ultrarotglied:

$$P_{UR} = P_\infty - P_E.$$

### Experimenteller Teil.

#### 1) Apparatur zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante erfolgt nach der Schwebungsmethode. Das Schaltschema der von uns konstruierten Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Der Apparat besteht aus dem Hochfrequenzteil I, dem Verstärker II und dem Gleichrichterteil III. Der Hochfrequenzteil enthält zwei lose gekoppelte Oszillatorkreise, die je eine Telefunkenröhre AC2 als Schwingungserzeuger enthalten. Die Oszillatorkontakten sind freitragend und verlustfrei gewickelt und senkrecht übereinander angeordnet. Sie bestehen beide aus 50 Windungen und haben einen Durchmesser von 90 mm. Die beiden Kreise können durch die Drehkondensatoren  $C_1$  und  $C_2$  aufeinander abgestimmt werden.  $C_2$ , der eine Kapazität von 250 cm besitzt, ermöglicht eine rohe Abgleichung, während der Kondensator  $C_1$  im ersten Kreis, der parallel zum Flüssigkeitskondensator liegt und eine Kapazität von etwa 25 cm besitzt, zur Feinabstimmung dient. Die Schwingungen werden auf die Rückkopplungsspule übertragen und wiederum der zweiten Röhre zugeführt, wo sie gleichgerichtet werden, weshalb diese Röhre als Detektor geschaltet ist. Im Verstärkerteil II werden die niederfrequenten Schwingungen nochmals verstärkt und über eine Penthode dem Lautsprecher zugeführt.

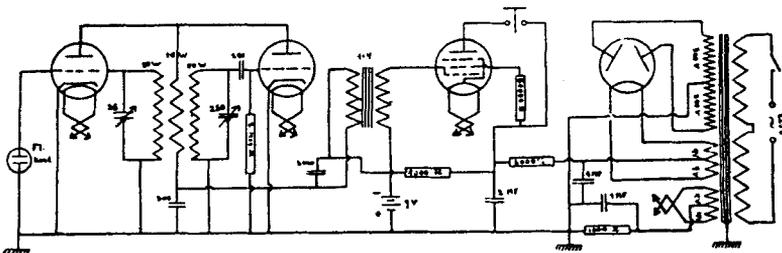


Fig. 1.

Schaltschema der Apparatur.

<sup>1)</sup> Z. physik. Ch. [A] 113, 1 (1924).

Der Betriebsstrom für den Apparat wird dem Wechselstrom-Lichtnetz entnommen. Die Gleichrichtung erfolgt im Gleichrichter-  
teil III durch eine Doppelweggleichrichterröhre. Die einzelnen  
Anodenspannungen werden durch verschieden dimensionierte Wider-  
stände auf ihren erforderlichen Wert reduziert.

Der ganze Apparat ist mit Aluminiumblech abgeschirmt und  
geerdet. Auf der Frontplatte aus Isoliermaterial befinden sich nur  
die Skalen der beiden Abstimmkondensatoren mit den Drehknöpfen  
und der Ausschalter. Auf der rechten Seite des Apparates sind die  
beiden Buchsen für den Flüssigkeitskondensator montiert.

## 2) *Der Flüssigkeitskondensator.*

Fig. 2 zeigt den von uns konstruierten Flüssigkeitskondensator.  
Er besteht im wesentlichen aus zwei 46 mm hohen, vernickelten  
Zylindern, von denen der äussere einen Durchmesser von 22 mm,  
der innere einen solchen von 17 mm besitzt. Sie sind durch eingelegte  
Glasperlen gegeneinander fixiert. Der Anschluss des Kondensators  
an den Apparat erfolgt durch in die Buchsen passende Stecker, die  
eine genau reproduzierbare Verbindung gewährleisten. Die Zu-  
leitungen von den Steckern zu den Kondensatorplatten befinden  
sich in einem geerdeten Gehäuse, dessen Boden einen Ring zum Ein-  
drehen des die Lösung enthaltenden Glasgefässes trägt. Diese An-  
ordnung ermöglicht ein bequemes Wechseln des Gefässes mit der  
Lösung und eine schnelle Reinigung der Kondensatorplatten, was  
besonders für Messungen an Kampfstoffen von Vorteil ist. Die Glas-  
gefässe sind mit einer Marke versehen, bis zu welcher jeweils die  
Lösung einzufüllen ist.

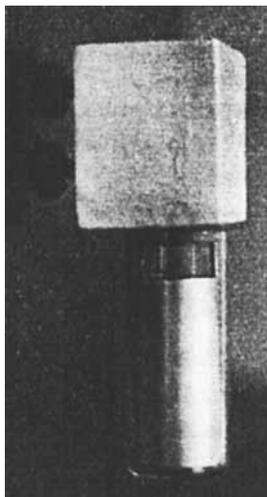


Fig. 2. Flüssigkeitskondensator.

Bei der Messung befindet sich der Flüssigkeitskondensator, wie Fig. 3 zeigt, in einem Thermostaten mit Rührwerk und elektrischer Temperaturregulierung mittels Relais und Vertex-Thermometer, wobei die Temperatur auf  $0,1^{\circ}$  konstant gehalten wird.

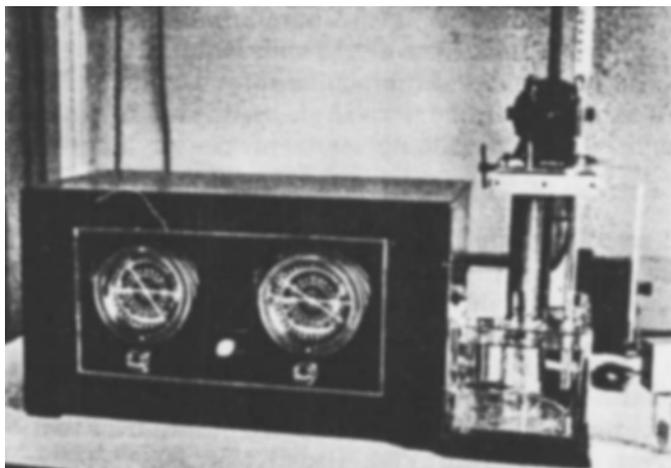


Fig. 3.  
Apparatur mit Thermostat.

### 3) *Das Lösungsmittel.*

Als Lösungsmittel verwenden wir für unsere Dipolmessungen Hexan aus Petroleum (*Kahlbaum*), das in grösseren Mengen vorrätig gehalten wird, um gut vergleichbare Messwerte zu erhalten. Auf eine weitere Reinigung dieses Hexans wurde verzichtet, da vergleichende Messungen mit weitgehend gereinigtem Hexan keine Unterschiede zeigten.

Die Dielektrizitätskonstante unseres Hexans wurde zu 1,940, die Dichte zu 0,6928 bei  $20^{\circ}$  C bestimmt. Unter Annahme des sich aus  $C_6H_{14}$  ergebenden Molekulargewichtes von 86,11 erhält man daraus für die Konstanten *A* und *B* nach Gleichung 9) die Werte:

$$A = 0,3443 \text{ und } B = 24,02.$$

Auf Grund dieser Werte wurden aus Gleichung 8) die weiter unten angeführten Zahlen für die Molekularpolarisation erhalten.

### 4) *Eichung des Apparates.*

Die Eichung erfolgte mittels der *Drude'schen* Eichflüssigkeiten, die aus reinstem Benzol und Aceton hergestellt wurden. Als Ausgangspunkt für die Eichung dient der mit Hexan gefüllte Flüssigkeitskondensator. Die bei höheren Dielektrizitätskonstanten sich ergebenden Kapazitätsdifferenzen werden gegen die Dielektrizitäts-

konstante aufgetragen. Die so erhaltene Eichkurve ist vollständig linear und wird vor jeder Messreihe überprüft.

Da bei den Messungen zur Bestimmung der Molekularpolarisation nur sehr verdünnte Hexanlösungen angewendet werden, können die sich ergebenden Kapazitätsänderungen immer mit der Feinabstimmung allein kompensiert werden, was eine sehr hohe Genauigkeit der Ablesungen gewährleistet. So stehen z. B. für die  $\epsilon$ -Werte von 1,950—2,800 mehr als 160 Skalenteile zur Verfügung. Eine Änderung von  $\epsilon$  um 0,001 entspricht also rund 2 Skalenteilen des Kondensators.

Der Apparat wird jeweils 1½—2 Stunden vor Beginn der Messungen eingeschaltet, um die Elektroden der Röhren und die Widerstände auf konstante Temperatur zu bringen. Alle Messungen werden bei 20° C ausgeführt.

5) *Methodik der Bestimmung der Molekularpolarisation und des Dipolmomentes.*

Es werden 4—8 Lösungen verschiedener Konzentration der zu messenden Substanz in Hexan hergestellt. Die Konzentration hängt von der in Frage kommenden Substanz ab; sie wird möglichst so gewählt, dass die Dielektrizitätskonstante der Lösung  $< 3$  bleibt. Zur Herstellung der Lösung wird in ein tariertes Wägegglas von etwa 60 cm<sup>3</sup> Inhalt zuerst die Substanz eingewogen, hierauf gibt man ungefähr 30 cm<sup>3</sup> Hexan zu, verschliesst und wägt wieder. Die Konzentration wird als Molenbruch der gelösten Substanz angegeben. Die Lösung wird erst kurz vor der Messung hergestellt und bis zu deren Beginn gut verschlossen gehalten, um Konzentrationsänderungen durch verdampfendes Hexan zu vermeiden.

Neben der Dielektrizitätskonstante wird in der gleichen Lösung auch die Dichte, ebenfalls bei 20° C bestimmt. Wir führen diese Bestimmungen in einem Flaschenpyknometer von 10 cm<sup>3</sup> Inhalt auf der Dämpfungswage aus.

Hat man so  $f_2$ ,  $\epsilon$  und  $d$  erhalten, dann ermittelt man aus Gleichung 10) für jede Lösung  $a\epsilon_1$  und  $bd_1$  und berechnet aus den Mittelwerten nach 8) die Molekularpolarisation für unendliche Verdünnung. Nach Abzug der aus dem Brechungsindex nach der *Lorenz-Lorentz'schen* Formel erhaltenen optischen Polarisation erhält man die Orientierungspolarisation, die zur Berechnung des Dipolmoments nach 11) dient.

Die praktische Durchführung einer solchen Bestimmung soll am Beispiel des Chlorbenzols gezeigt werden. Verwendet wurde Chlorbenzol puriss. (*Siegfried*), frisch destilliert. Es wurden 4 Hexanlösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Über die Konzentrationsverhältnisse und die gemessenen Werte gibt Tab. 1 Aufschluss.

Tabelle 1.  
Chlorbenzol.

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4
Einwage: Chlorbenzol g . . . .	1,2310	2,2282	3,1173	5,0016
Einwage: Hexan g . . . . .	20,77	20,80	20,78	20,69
= Mole Chlorbenzol . . . . .	0,01094	0,01981	0,02771	0,04446
= Mole Hexan . . . . .	0,2412	0,2415	0,2412	0,2403
Molenbruch für Chlorbenzol . .	0,0434	0,0758	0,1030	0,1561
$\epsilon$ . . . . .	2,047	2,130	2,203	2,337
$d$ . . . . .	0,7077	0,7193	0,7288	0,7470
$a\epsilon_1$ . . . . .	2,47	2,50	2,55	2,54
$bd_1$ . . . . .	0,3433	0,3490	0,3489	0,3468

Aus den Mittelwerten für  $a\epsilon_1 = 2,515 \pm 0,018$  und für  $bd_1 = 0,347 \pm 0,0042$  erhält man  $P_\infty = 84,3$ . Da die optische Polarisation  $P_E = 31$  beträgt, bleibt für die Orientierungspolarisation  $P_O = 84,3 - 31 = 53,3$ . Daraus berechnet sich das Dipolmoment:

$$\mu = 1,273 \times 10^{-20} \cdot \sqrt{293 \cdot 53,3} = 1,59 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

Nach der Literatur: 1,55<sup>1)</sup>. In unserem Wert ist das Ultrarotglied miteingeschlossen.

6) Genauigkeit der Bestimmung.

Wie bereits aus dem gezeigten Beispiel hervorgeht, stimmen die durch Messungen an verschiedenen Konzentrationen erhaltenen  $a\epsilon_1$ - und  $bd_1$ -Werte sehr gut miteinander überein. Der mittlere Fehler beträgt bei  $a\epsilon_1$  0,7%, bei  $bd_1$  0,1%. Berechnet man für jede Lösung gesondert den Wert für  $P_\infty$  und das Dipolmoment, so ergeben sich die in Tab. 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2.

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4
$P_\infty$ . . . . .	83,27	84,00	85,11	84,97
$\mu \times 10^{-18}$ .	1,58	1,59	1,60	1,60

Man erhält daraus für  $P_\infty$  einen Mittelwert von  $84,34 \pm 0,43$  und für das Dipolmoment  $1,59 \pm 0,005$ .

In den Tabellen 3 und 4 sind als weitere Beispiele noch die Messungen an Toluol und Benzol wiedergegeben.

<sup>1)</sup> Tabellen O. Fuchs und K. L. Wolf, loc. cit.

Tabelle 3.  
Toluol in Hexan.

	1	2	3	4
Molenbruch Toluol . . . . .	0,1606	0,2178	0,2837	0,3711
Dielektrizitätskonstante . . . .	2,010	2,033	2,055	2,092
Dichte . . . . .	0,7169	0,7258	0,7364	0,7504
Mittel $a\varepsilon_1 = 0,419$ $a\varepsilon_1$ . . . .	0,434	0,427	0,405	0,410
Mittel $bd_1 = 0,152$ $bd_1$ . . . .	0,150	0,151	0,153	0,155

$$P_\infty = 36, P_E = 30, P_O = 6; \mu = 0,53 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

Nach der Literatur: 0,4<sup>1)</sup>). In unserem Wert ist wiederum das Ultrarotglied eingeschlossen.

Tabelle 4.  
Benzol in Hexan.

	1	2	3	4
Molenbruch Benzol . . . . .	0,1177	0,1827	0,2255	0,2979
Dielektrizitätskonstante . . . .	1,968	1,986	1,998	2,017
Dichte . . . . .	0,7079	0,7168	0,7228	0,7336
Mittel $a\varepsilon_1 = 0,252$ $a\varepsilon_1$ . . . .	0,240	0,252	0,257	0,258
Mittel $bd_1 = 0,1342$ $bd_1$ . . . .	0,1279	0,1317	0,1331	0,1368

$$P_\infty = 27, P_E = 25,9, P_{O+UR} = 1,1.$$

Da bei Benzol zufolge seiner symmetrischen Molekelstruktur eine Orientierung der Molekel im elektrischen Feld ausbleibt, so erhält man hier aus der Differenz  $P_\infty - P_E$  direkt das Ultrarotglied  $P_{UR} = 1,1$ . Somit wird

$$P_O = P_\infty - (P_E + P_{UR}) = 0$$

und

$$\mu = 0$$

entsprechend der Literatur<sup>1)</sup>).

In letzter Zeit haben wir analoge Messungen auch an  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid (Yperit, Lost, Gelbkreuz) durchgeführt, dessen Dipolmoment unseres Wissens bis jetzt noch nicht bestimmt wurde.

Wir erhielten:  $P_\infty = 112,6, P_E = 38,6^2), P_{UR} = 8,4$  und  $P_O = 65,6$ . Daraus ergibt sich das Dipolmoment:

$$\mu = 1,76 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

Auf eine Diskussion dieses Wertes treten wir später in Verbindung mit Versuchen an Modellkörpern ein.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

<sup>1)</sup> Tabellen O. Fuchs und K. L. Wolf, loc. cit.

<sup>2)</sup> Aus den Atomrefraktionen berechnet.