

Eine neue Extrapolationsmethode zur Berechnung der Molpolarisation und des Dipolmoments gelöster Stoffe.

Von

E. Treiber und G. Porod.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 10. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Dipolmomente werden bekanntlich vorwiegend aus DK-Messungen, ausgeführt nach der *Debyeschen* Methode an verdünnten Lösungen, unter Benützung der *Debye-Clausius-Mosottischen* Formel ermittelt. Während die Messung der Dielektrizitätskonstante ϵ in modernen quarzgesteuerten Apparaturen nach der Resonanz- und vor allem der Schwebungsmethode¹ bereits als äußerst präzise bezeichnet werden kann, ist schon die Berechnung der Molpolarisation durch die Extrapolation auf unendliche Verdünnung mit Unsicherheiten behaftet. Zusätzliche Schwierigkeiten² in der weiteren Auswertung entstehen vor allem durch den Lösungsmiteleinfluß und insbesondere durch die Unkenntnis des Beitrages der Ultrarotglieder.

In vorliegender Arbeit soll nun eine exakte und einfach handhabbare Formel zur Berechnung der Molpolarisation und Molrefraktion beim Molenbruch $x_S = 0$ aus ϵ - (bzw. n -) Messungen bei kleinen Konzentrationen hergeleitet und ihre Anwendung an zwei Beispielen erläutert werden. Ferner wird kurz der gegenwärtige Stand der Berücksichtigung von Lösungsmiteffekten und Ultrarotanteilen diskutiert.

Bezeichnung. Die gewählte Bezeichnung entspricht der in der Literatur

¹ G. Rössler, Z. Physik **103**, 191 (1936).

² O. Fuchs und H. L. Donle, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 1 (1933). — J. Errera in „Dipolmoment und chemische Struktur“ von P. Debye, S. 121 ff. Leipzig: Verlag Hirzel, 1929. — K. L. Wolf und O. Fuchs in „Stereochemie“ von K. Freudenberg, S. 191 ff. Leipzig: Verlag Deuticke, 1933. — H. A. Stuart, „Molekülstruktur“, S. 121 ff. Berlin, 1934.

üblichen und lehnt sich besonders an die von *K. L. Wolf*³ und *L. Ebert*⁴ gebrauchten Symbole an. Die Molpolarisation P einer Substanz mit dem Dipolmoment μ ist bekanntlich durch die Ausdrücke

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \left(\alpha_\infty + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

definiert. Dabei stellt der temperaturabhängige Ausdruck $\frac{4\pi \cdot N_L \cdot \mu^2}{9kT}$ die

Orientierungspolarisation P' , der Summand $\frac{4\pi}{3} \cdot N_L \cdot \alpha_\infty$ die Verschiebungspolarisation P'' dar. P'' seinerseits ist wieder aufspaltbar in die Summanden P_{El}'' , der „Elektronenpolarisation“ und P_{UR}'' , dem „Ultrarotglied“ (auch Atompolarisation oder Ionenteil der Molrefraktion genannt). P_{El}'' ist identisch mit der Molrefraktion R_∞ , extrapoliert auf lange Wellen.

Zufolge der Additivität der Molpolarisation bei Mischungen — sofern die Molekelarten keine merkliche Wechselwirkung aufeinander ausüben — gilt, falls x den Molenbruch darstellt, die Beziehung

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{x_L \cdot M_L + x_S \cdot M_S}{\varrho_{1,2}} = x_L P_L + x_S P_S; \quad (2)$$

dabei bezieht sich der Index L auf das dipolfreie Lösungsmittel, S auf die Substanz und der Doppelindex auf die Mischung.

Berechnung der Molpolarisation.

a) *Bisherige Methoden.* Gl. (2) ergibt den bisher verwendeten Ansatz:

$$P_S' = \frac{P_{1,2} - x_L P_L}{x_S} - P_S'' \quad (3)$$

Üblicherweise faßt man zur Auswertung zunächst $P_S' + P_{UR,S}''$ zusammen (= \mathfrak{P}'_S) und erhält die von *Wolf*³ angegebene und am meisten verwendete Formel

$$\mathfrak{P}'_{S,x_S} = \frac{(P_{1,2} - R_{1,2}) - x_L P_{UR,L}''}{x_S}$$

Obwohl diese Berechnungsweise durch Einsetzen der jeweils gemessenen Werte $R_{1,2}$ den Fehler vermeidet, den man machen würde, wenn man R_L , die Molrefraktion der reinen Substanz, benutzt [Gl. (3)], so ist man, nachdem die Gl. (2) nur für unendliche Verdünnung gilt, nach dieser Formel gezwungen, für jedes x_S das zugehörige \mathfrak{P}'_{S,x_S} auszurechnen und \mathfrak{P}'_S doch durch graphische Extrapolation zu ermitteln.

Eventuell kann man zur Extrapolation⁵ in Anlehnung an *F. E. Hoecker*⁶ $\mathfrak{P}'_{S,x_S} \cdot x_S$ gegen x_S (für kleine x_S !) auftragen; dann ist $\text{tg } \alpha$ der Geraden = \mathfrak{P}'_S .

³ *K. L. Wolf*, Z. physik. Chem., Abt. B 2, 39 (1929). — Siehe auch *K. L. Wolf* und *O. Fuchs* in „Stereochemie“ von *K. Freudenberg*.

⁴ *L. Ebert* in „Leipziger Vorträge 1929“. Leipzig: Verlag Hirzel.

⁵ Vgl. auch *R. Sängewald* und *A. Weißberger*, Physik. Z. 30, 792 (1929).

⁶ *F. E. Hoecker*, J. chem. Physics 4, 431 (1936).

Die Gültigkeit dieser Annahme für kleine x_S (!) wurde von uns an Aceton (Messungen von *K. L. Wolf*), Schwefelkohlenstoff (Messungen von *G. Briegleb*) und anderem geprüft.

Einen rechnerischen Fortschritt zeigt die Methode von *Hedestrand*,⁷ der von dem Gedanken ausgeht, daß für kleine Konzentrationen sich die Dielektrizitätskonstanten und Dichten der Mischungen durch die Gleichungen $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_L (1 + \alpha x_S)$, $\varrho_{1,2} = \varrho_L (1 + \beta x_S)$ ausdrücken lassen. Für kleine Konzentrationen ist im allgemeinen die Linearität hinreichend gewahrt, wie Untersuchungen von *Hedestrand*,⁷ *Berger*,⁸ *Hausser*,⁹ *Goss*¹⁰ und *Errera*¹¹ beweisen. Bezeichnet man die gemittelten Ausdrücke aus

den Quotienten $\frac{\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_L}{x_S}$ mit a und die analogen Mittelwerte aus $\frac{\varrho_{1,2} - \varrho_L}{x_S}$ mit b , so wird beim Grenzübergang $x_S \rightarrow 0$:

$$P_S = \frac{\varepsilon_L - 1}{\varepsilon_L + 2} \frac{M_S \cdot \varrho_L - b \cdot M_L}{\varrho_L^2} + \frac{3 a M_L}{\varrho_L (\varepsilon_L + 2)^2}.$$

*W. Kuhn*¹² schließlich differenziert Gl. (2) in der Form:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} \sum n_i \alpha_i ; \left(n_i = \frac{\varrho_i N_L}{M_i} \right)$$

und erhält:

$$\frac{d\varepsilon}{dc} = \frac{(\varepsilon_{1,2} + 2)^2}{3000} \cdot \left(\mathfrak{P}'_S + R_S - \frac{P_L}{M_L} \cdot \frac{M_S}{\varrho_S} \right).$$

Auch diese Gestalt der Bestimmungsgleichung bringt keine neuen Vorteile.

Weitere Versuche, zu brauchbaren und praktischen Interpolationsformeln für das Gebiet extrem verdünnter Lösungen zu kommen, wurden von *L. Ebert* und Mitarbeitern^{12a} unternommen. (In den zitierten Arbeiten werden auch die Fehler eingehend diskutiert.)

b) *Neues Verfahren*. Unser Ansatz vermeidet einerseits die experimentelle Schwierigkeit der jeweiligen Bestimmung von $\varrho_{1,2}$ und berücksichtigt andererseits die Veränderlichkeit des Molvolumens mit der Konzentration. Zu diesem Zweck führen wir als Maß den Molenbruch x_S ein und nehmen für kleine Konzentrationen Additivität der Volumina an. Wir sind nun zunächst in Anlehnung an *W. Kuhn*¹² von der aus Gl. (2) folgenden Gleichung

⁷ *G. Hedestrand*, Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 428 (1929).

⁸ *G. Berger*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 283 (1933).

⁹ *I. Hausser*, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., 6. Abhandl., Jg. 1935.

¹⁰ *F. Goss*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1147 (1935).

¹¹ *J. Errera* in „Dipolmoment und chemische Struktur“ von *P. Debye*, S. 25ff. Leipzig. 1929.

¹² *W. Kuhn* und *M. Martin*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1526 (1934).

^{12a} *L. Ebert*, *R. Eisenschütz* und *H. v. Hartel*, Z. physik. Chem., Abt. B, **1**, 94 (1928); *E. Waldschmidt*, Dissertation, Univ. Würzburg 1933.

$$\frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2} \cdot V_{1,2} = [x_S (V_S - V_L) + V_L] \cdot \frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2} = x_S (P_S - P_L) + P_L$$

ausgegangen. Durch Differentiation und dem Limesübergang $x_S \rightarrow 0$ folgt:

$$\frac{d\varepsilon}{dx_S} = \frac{\varrho_L}{3M_L} \left[(P_S - P_L) \cdot (\varepsilon_L + 2)^2 - \left(\frac{M_S}{\varrho_S} - \frac{M_L}{\varrho_L} \right) (\varepsilon_L - 1) \cdot (\varepsilon_L + 2) \right]. \quad (4)$$

Zur Berechnung von P_S läßt sich die Gl. (4) auf die Form bringen:

$$P_S = \frac{\frac{d\varepsilon}{dx} + A \left(\frac{M_S}{\varrho_S} - V_L \right)}{B} + P_L,$$

worin A , B , V_L und P_L nur lösungsmittelabhängige Konstanten darstellen.

Unter Zugrundelegung der Präzisionsmessungen an Benzol von *Hartshorn* und *Oliver*¹³ sowie von *E. Darmois*,¹⁴ ferner der Angaben über Hexan, Heptan, CCl_4 und CS_2 von *Williams* und Mitarbeitern,¹⁵ *Smyth* und *Morgan*, *Hoecker*, *Matswicke* und anderen ergeben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Lösungsmittelkonstanten.

Tabelle 1.

t	Lösungsmittel	A	B	V_L	P_L	ϱ_L	ε_L
20°	Benzol ...	0,02058	0,06875	88,902	26,616	0,87865	2,2820
20°	n-Heptan .	0,00832	0,03515	146,531	34,676	0,6837	1,930
25°	n-Hexan ..	0,00996	0,04348	132,981	30,451	0,648	1,891
25°	CCl_4	0,01786	0,06141	97,120	28,241	1,5840	2,230 ^{15a}
25°	CS_2	0,04154	0,11796	60,603	21,344	1,2562	2,631

Besonders hingewiesen muß auf die Tatsache werden, daß die Angaben über Hexan ($\varepsilon_{28^\circ} = 1,879$) und Heptan ($\varepsilon_{20^\circ} = 1,930$, $\varrho_{20^\circ} = 0,6838$) sich auf die Normalketten beziehen. Als Lösungsmittel dient jedoch praktisch stets Hexan (Heptan) aus Petroleum. Die ε -Werte der Isomeren des Heptans z. B. liegen nach *Smyth* und *Stoops*¹⁶ zwischen 1,915 bis 1,942, in noch größerem Maße weichen die ε -Werte der benachbarten Kohlenwasserstoffe ab. Dasselbe gilt für die Dichte. Wir fanden bei einem nach den üblichen Methoden gereinigten und fraktionierten Heptan aus Petroleum (Präparat „*Schering &*

¹³ *L. Hartshorn* und *D. A. Oliver*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **123**, 664 (1929).

¹⁴ *E. Darmois*, Electricité **24**, 1 (1940).

¹⁵ *J. W. Williams* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1676, 2408, 2416 (1927); **50**, 94, 362 (1928).

^{15a} 2,2355 nach *Rodebush*.

¹⁶ *C. P. Smyth* und *W. N. Stoops*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1536 (1928).

Kahlbaum^{16a}) $\varrho_{20^\circ} = 0,720 \pm 0,001$. Somit scheint eine Bestimmung von ϱ , ε und \overline{M} hier stets erforderlichlich zu sein.^{16a}

Der Wert von $\frac{d\varepsilon}{dx}$ wird nach der Ausgleichsrechnung aus den Meßwerten errechnet. Setzt man die Veränderung von ε mit x_S linear an, was bei allen wenig zu Assoziierung neigenden Substanzen der Fall ist ($\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_L + a \cdot x_S$), so folgt $\left. \frac{d\varepsilon}{dx} \right|_{x=0} = a = \frac{\sum x_i (\varepsilon_i - \varepsilon_L)}{\sum x_i^2}$; für Alkohole, Ketone, aromatische Karbonsäuren usw. setzt man vorteilhafter $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_L + a x_S + b x_S^2$. Es folgt wieder $\left. \frac{d\varepsilon}{dx} \right|_{x=0} = a$, wobei $a = \frac{\sum x_i^4 \cdot \sum x_i (\varepsilon_i - \varepsilon_L) - \sum x_i^3 \sum x_i^2 (\varepsilon_i - \varepsilon_L)}{\sum x_i^2 \sum x_i^4 - (\sum x_i^3)^2}$ ist.

Für das Beispiel Benzol-Benzoesäure¹⁷ findet sich nach der Methode von Hedestrand $P_S = 51,6 \pm 1,2$, nach unserer Methode $52,0 \pm 1,1$. Für das Beispiel: Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff¹⁸ findet man nach Gl. (2) extrapoliert $P_S = 73,5$, Hedestrand (je nach Art der graphischen Bestimmung von a bzw. b) gibt die Werte 44,1 bis 47,8 an, wir finden $51,9 \pm 2,4$ ccm.

Aus den so erhaltenen P_S -Werten erhält man den Ausdruck \mathfrak{P}_S' durch Subtraktion von $R_{S, \infty}$, wobei die Extrapolation von $R_{1,2 \infty}$ in der nämlichen Form durchzuführen ist. Man braucht in Gl. (4) nur ε durch n^2 zu ersetzen, hat jedoch den besonderen Vorteil, daß man nur n_L auf ∞ zu extrapolieren braucht, nicht jedoch $n_{1,2}$. Denn der Fehler in $\frac{dn^2}{dx}$ für n_D statt n_∞ ist bestimmt viel kleiner als Fehler durch die Extrapolation auf n_∞ selbst.

Was nun die Extrapolation auf $n_{L, \infty}$ betrifft [Gl. (6)], so kann man — außer von graphischen Extrapolationsverfahren mittels „Dispersionspapiers“ — von folgender Überlegung ausgehen:

Die Dispersionskurve wird bekanntlich durch die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel $n^2 = A_0 + \sum_m \frac{A_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$ richtig wiedergegeben. Für durchsichtige Stoffe einfacheren Baues findet man im allgemeinen mit der vereinfachten Form

$$n_i^2 = A_0 + \frac{A_1}{\lambda_i^2 - \lambda_{UV}^2} + \frac{A_2}{\lambda_i^2 - \lambda_{UR}^2} \quad (5)$$

das Auslangen. Will man aus Messungen im sichtbaren Frequenzgebiet heraus, unter Umgehung des Ultrarotgebietes, gegen $\lambda \rightarrow \infty$ extrapolieren, kann man $n_i^2 = A_0 + \frac{A_1}{\lambda_i^2 - \lambda_{UV}^2}$ setzen, wobei $\sqrt{A_0} = n_\infty$ ist. Aus vier über das Frequenzgebiet verteilte Meßpaare erhält man so

^{16a} \overline{M} für obiges Beispiel wurde nach der Dumasschen Methode zu $104,5 \pm 0,3$ gefunden.

¹⁷ J. W. Williams und R. J. Allgeier, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2416 (1927).

¹⁸ J. W. Williams und I. J. Krczma, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2408 (1927).

$$A_0 = \frac{(n_3^2 \cdot \lambda_3^2 - n_4^2 \cdot \lambda_4^2) \cdot (n_2^2 - n_1^2) - (n_1^2 \cdot \lambda_1^2 - n_2^2 \cdot \lambda_2^2) \cdot (n_4^2 - n_3^2)}{(\lambda_2^2 - \lambda_1^2) \cdot (n_4^2 - n_3^2) - (\lambda_4^2 - \lambda_3^2) \cdot (n_2^2 - n_1^2)} = n_\infty^2. \quad (6)$$

Für Benzol errechnet man nach Gl. (6) aus den Meßwerten von *Lowry* und *Allsopp*¹⁹ $n_\infty = 1,478$, $R_\infty = 25,173$ cm; λ_{UV} , der Schwerpunkt der Ultraviolettabsorption, läge bei $\sim 0,15 \mu$. Extrapoliert man jedoch unter Einbeziehung des ultraroten Frequenzgebietes unter Benutzung der Gl. (5), indem man für die Lage des UR-Hauptmaximums nach *L. Liese* und *K. Schaum*²⁰ $\sim 1,68 \mu$ nimmt und für λ_{UV} die Lage der um etwa 40mal stärker absorbierenden kurzwelligen Benzolbande bei $\sim 0,18 \mu$ (nach *Henri* 0,19 bis 0,2 μ ; Anregung der π -Elektronen nach *Sklar*: 0,19 μ), so erhält man $A_0 = 2,274$ und daraus $P'' = 26,50$ cm. Die Differenz $P'' - R_\infty = 1,4$ cm und entspricht, wie erwartet, dem UR-Glied, wie es z. B. von *L. Ebert*, *Fuchs* und *Donle* und anderen angegeben wird (siehe Tabelle 2).^{20a}

Lösungsmiteleinfluß und Ultrarotglied, Berechnung von μ . Was nun den Lösungsmiteleinfluß betrifft, so beobachtet man rein phänomenologisch, daß $P_{\text{Gas}} > P_{\text{Fl}}$, P nicht unabhängig von x ist und P einer polaren Verbindung in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln nicht immer denselben Wert annimmt. Ohne hier auf die von *Piekara*,²¹ *F. H. Müller*²² und *Goss*²³ näher diskutierten Ursachen einzugehen, sei erwähnt, daß bereits eine Reihe empirischer Beziehungen gefunden wurden, um einerseits auf P_{Gas} zu schließen, andererseits die P -Werte aus verschiedenen Lösungsmitteln miteinander zu vergleichen. Nach *Müller*²⁴ gilt z. B.: $\mu_{\text{Gas}}/\mu_{\text{Fl}} = 1 - 0,038 \cdot (\varepsilon - 1)^2$; nach *LeFevre*²⁵ $\frac{P_{\text{Fl}}}{P_{\text{Gas}}} = \frac{\varepsilon}{f(\varepsilon + 2)}$. Für

¹⁹ *T. M. Lowry* und *C. B. Allsopp*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 133, 26 (1931).

²⁰ *L. Liese* und *K. Schaum*, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 31, 217 (1933).

^{20a} Unter Benutzung der Angaben von *Kettering*, *Barchewitz*, *Wall*, *Barnes* u. a. errechnet aus vier Absorptionsstellen ($\lambda_{UV} = 0,1975$ und $0,255 \mu$; $\lambda_{UR} = 1,68$ und $2,50 \mu$) P_{UR}'' sich zu 1,3 cm.

²¹ *A. Piekara*, Acta phys. polon. 6, 130 (1937).

²² *F. H. Müller*, Physik. Z. 38, 283 (1937).

²³ *F. G. Goss*, J. chem. Soc. London 1940, 752. — Vgl. ferner *W. H. Rodebush* und *D. R. Eddy*, J. chem. Physics 8, 424 (1940).

²⁴ *F. H. Müller*, Trans. Faraday Soc. 30, 729 (1934). — Vgl. auch *K. Higasi*, Chem. Zbl. 1936 I, 4262.

²⁵ *C. G. LeFevre* und *R. J. W. LeFevre*, J. chem. Soc. London 1935, 1747.

verschiedene Lösungsmittel (1, 2) gilt nach *LeFevre* $\frac{P_1'}{P_2'} = \frac{K(\epsilon_2 + 2)}{\epsilon_1 + 2}$,²⁶ vgl. auch ²⁷.

Zur Berechnung von μ aus P gibt es grundsätzlich zwei Wege, nämlich die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von P oder die Bestimmung von P' . Während die erste Methode streng nur auf Gase anwendbar ist und laut *Jenkins*²⁷ (vgl. *L. Ebert*⁴ und *F. H. Müller*²⁸) nicht kritiklos auf Lösungen angewendet werden darf (ferner ist z. B. durch Assoziation das P_L für Benzol als Solvens selbst temperaturabhängig), ist die Berechnung von P' aus P und P'' bzw. aus β' durch die erwähnte Unsicherheit im Betrag des UR-Gliedes wenig exakt. Eine direkte Bestimmung würde die Kenntnis der Ultrarotfrequenzen oder eine Messung mit UHF-Schwingungen voraussetzen.

Eine Reihe von neueren P_{UR}'' -Bestimmungen^{27, 29, 30} zeigten, daß der Wert für organische Substanzen 6 bis 10% von R ist, so daß *Sugden*³¹ $P_{UR}'' \sim 0,1 \cdot R_\infty$ setzt (ältere Faustregel: 15%; vgl. auch *L. Ebert*⁴). *Audsley* und *Goss*³² berechnen bei aliphatischen KW den Anteil P_{UR}'' pro gebundenes Atom;³² inwiefern eine Abschätzung von P_{UR}'' aus solchen „Inkrementen“³³ möglich wäre, soll hier nicht untersucht werden; immerhin sei darauf hingewiesen, daß z. B. bei größeren Molekülen innere Schwingungskompensationen dabei unberücksichtigt bleiben, denn *Cartwright* und *Errera*²⁹ finden aus UR-Messungen z. B. für Paraffinöl $P_{UR}'' = 0$. Tabelle 2 zeigt die großen Unsicherheiten in der heutigen Kenntnis der P_{UR}'' -Werte (vgl. auch *L. Ebert*³⁴ und ³⁰!).

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Ultrarotglieder P_{UR}''	Versuch einer Abschätzung aus Inkrementen ^{32 33}
Benzol	0,55, ²⁹ 1,5, ² 1,3, ² 1,4—1,9, ³¹ 1,4 (<i>Ebert</i>)	1,7
Hexan	0,26, ²⁹ 0,6, ² 0,65, ³⁰ 0,6 (<i>Smyth & Morgan</i>)	0,52
Heptan	1, ² 1,1, ³⁵ 0,88, ^{2, 30} 2,54	0,60
CCl ₄	1,2, ²⁹ 3,0 ³⁰	2,44
CS ₂	2,3, ²⁹ 2,5, 4,1, ³¹ 0,9 ³⁰	—

²⁶ *R. J. W. LeFevre*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 316 (1935); vgl. ferner: *F. G. Goss* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1937**, 1915; **1940**, 752, 752, 888; **1941**, 864; **1942**, 358.

²⁷ *H. O. Jenkins*, Trans. Faraday Soc. **30**, 739 (1934).

²⁸ Vgl. auch *F. H. Müller*, Physik. Z. **35**, 346 (1934).

²⁹ *C. H. Cartwright* und *J. Errera*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **154**, 138 (1936).

³⁰ *C. P. Smyth*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2051 (1929). — Vgl. auch *G. Briegleb*, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 276 (1932).

Zusammenfassung.

Es wurde die Ableitung und Anwendung einer neuen Extrapolationsformel für die Berechnung der Molpolarisation und Molrefraktion aufgezeigt. Die Konstanten einiger Lösungsmittel zur Berechnung von P wurden mitgeteilt; im Falle des Benzols konnte rechnerisch auch der Betrag des UR-Gliedes abgeschätzt werden. Darüber hinaus wurde der derzeitige Stand und die Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Dipolmoments aus DK-Messungen erwähnt. Die Untersuchungen zwecks weiteren Aussagen über die Größe μ und P_{UR} werden fortgesetzt.

Nachsatz: Vorliegende Arbeit nahm die Gültigkeit der *Debyeschen* Beziehung — wie sie für Gase gilt — auch für verdünnte Lösungen an³⁶ und beschäftigt sich nicht mit Folgerungen, die sich aus einer Nichtanwendbarkeit derselben auf Lösungen ergeben. Andererseits soll nochmals erwähnt werden, daß schon die vielfach beobachtete Ungleichung $P_{\text{Gas}} > P_{F_1}$ zeigt, daß die *Debyesche* Formel nicht das gesuchte „praktische“ Grenzgesetz darstellen kann.³⁷

Zum Schluß danken wir Herrn Univ.-Prof. Dr. O. Kratky für besonderes Interesse an dieser Arbeit.

³¹ S. Sugden, Trans. Faraday Soc. **30**, 734 (1934).

³² A. Audsley und F. G. Goss, J. chem. Soc. London **1941**, 864.

³³ C: 0,04; H: 0,02; CH₂: 0,08; Cl, Br, J in R—X: 4,1, 5,0, 3,4; : 1,7.

³⁴ L. Ebert, Z. physik. Chem. **113**, 1 (1924).

³⁵ C. P. Smyth, J. chem. Physics **1**, 247 (1933).

³⁶ Vgl. H. Rolinski, Physik. Z. **29**, 658 (1928).

³⁷ Vgl. W. Hückel, Z. Naturforsch. **3b**, 140 (1948).