

die Ringdicke also (s. Abb. 5) $\Delta q_1 = \Delta q_2 = 2\Delta P < P$ ist. Dann liefert die Integration über g im wesentlichen nur Beiträge im Intervall $0 \leq g \leq \Delta P$ (vgl. hierzu Abb. 1). In diesem Intervall aber gelten völlig die gleichen Voraussetzungen wie in (51) bzw. (59) für den ganz speziellen Fall $\lambda \gg 1$, und wir berechnen hier wie in (59) und (59a) das Glied aus a_1 , welches die Ordnung auf weite Abstände hervorruft:

$$a_1(\xi_1 \xi_2) = \frac{1}{8P^4 \Delta P^2} \frac{\hbar}{s_{12}} \int_0^{\Delta P} g \, dg \sin \frac{g s_{12}}{\hbar} \left[P^2 g - \frac{1}{12} g^3 \right] \\ \approx -\frac{1}{8} \left(\frac{\hbar}{Ps_{12}} \right)^2 \cos \frac{\Delta P s_{12}}{\hbar}. \quad (72)$$

Die wenigen ΔN Elektronen also, die sich in dem schmalen Ringe $2\Delta P$ um die Oberfläche herum aufhalten können, zeigen somit ganz genau das gleiche Verhalten, als seien sie *allein im Volumen*, und dürften daher im Grundzustande auf dieselbe Weise kondensieren wie ein sehr dünnes klassisches Elektronengas im Falle $\lambda \gg 1$. Diejenigen Elektronen dagegen, welche in den inneren Ringen der Kugel liegen, werden von der Coulombschen Wechselwirkung überhaupt nicht mehr beeinflußt.

Natürlich kann nur eine energetische Untersuchung exakte Antwort auf die Frage geben, ob und unter welchen Umständen es die Elektronen vorziehen, sich in ebenen Wellen anzutun oder Wellenpakete der soeben besprochenen Art zu bilden. Da die Entschei-

dung hierüber aber nur von einem sehr kleinen Bruchteil der Gesamtenergie abhängen kann, scheint dieser Weg vom Standpunkte der gegenwärtigen Untersuchung ziemlich aussichtslos, zumal die dabei um eine weitere Potenz wachsenden mathematischen Schwierigkeiten zu weiteren Vereinfachungen und Vernachlässigungen zwingen würden. Sucht man hingegen vom Experiment aus an diese Frage heranzu-

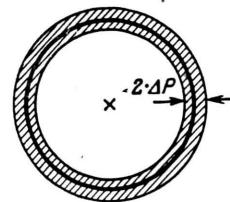


Abb. 5.

treten, so scheint die Existenz der Supraleitung durchaus ein Argument für eine Ordnung von der zuletzt beschriebenen Art zu sein.

Sichergestellt hingegen ist auf jeden Fall, daß die Oberfläche der Fermi-Kugel in der Tat eine ausgezeichnete Rolle spielt gegenüber dem Kugellinneren und daß einmal vorhandene lokalisierte Elektronen an dieser Oberfläche durch ihre Coulombsche Wechselwirkung in Ordnungen auf weite Abstände gezwungen werden.

Hrn. Prof. W. Heisenberg danke ich für wertvolle Anregungen und Unterhaltungen zum Thema.

Beitrag zur Berechnung der Molpolarisation III¹ Lösungsmittelkonstanten und Ultrarotglieder

Von E. TREIBER, H. KOREN und J. SCHURZ

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. 5a, 208—213 [1950]; eingegangen am 30. Januar 1950)

Im folgenden werden in Weiterführung der II. Mitteilung die Lösungsmittelkonstanten und Ultrarotglieder (Atompolarisationen) für die wichtigsten Lösungsmittel: Benzol, Tetrachlor-kohlenstoff, Hexan, Heptan, Dioxan und Schwefelkohlenstoff zur Berechnung der Molpolarisation und Molrefraktion gelöster Stoffe mitgeteilt. Außerdem wird eine empirische Beziehung zur Abschätzung von Ultrarotgliedern unpolarer oder schwach polärer Verbindungen angegeben.

Wie in der vorausgegangenen Mitteilung¹ kurz bemerkt wurde, können Dipolmomente im allgemeinen — unpolares Lösungsmittel und nicht zu starkes Assoziationsbestreben vorausgesetzt — immer

¹ I. Mitteilung: E. Treiber u. G. Porod, Mh. Chem. 80, 481 [1949]; II. Mitteilung: E. Treiber u. H. Koren, Mh. Chem. 1950 (im Druck).

noch am einfachsten aus der Molpolarisation P_S , berechnet nach der Beziehung von Debye, Clausius und Mosotti (DCM) und extrapoliert auf unendliche Verdünnung, bestimmt werden. Denn es scheint doch, daß der Debyesche Wert für den g -Faktor des inneren Feldes von $1/3$ — der streng für den Fall der völligen Unorientierung sowie der höchstmöglichen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ordnung im Falle des kubischen Gitters gilt — auch den Verhältnissen bei *sehr* verdünnten Lösungen weitgehend gerecht wird. Sehr beachtenswert in diesem Zusammenhang erscheint uns eine Arbeit von Maryott², der an den relativ stark assoziierenden Alkoholen nachweist, daß die von Müller³ und Ho ecker⁴ gefundenen Minima von P bei einem Molenbruch von $\sim 5 \cdot 10^{-3}$, die die Extrapolation und letzten Endes auch die Anwendung der DCM-Beziehung problematisch machen, nicht reell sind. Nach Maryott zeigt die Kurve der Molpolarisation in Abhängigkeit vom Molenbruch x_S der untersuchten Alkohole bei extremer Verdünnung einen geraden Verlauf und die so extrapolierten Werte nach der DCM-Methode stimmen mit den Gaswerten nun gut überein. In weiterer Übereinstimmung damit steht eine Beobachtung von Errera und Mitarbb.⁵. Es wird auf Grund von Ultrarotmessungen der Schluß gezogen, daß bei einer kleineren Alkoholkonzentration als 0,02-molar keine Assoziation mehr stattfindet.

Aus den durch Extrapolation erhaltenen P_S -Werten kann bei Kenntnis der auf unendlich lange Wellen bezogenen Molrefraktion $R_{S\infty}$ und dem Ultrarotglied $P''_{UR,S}$ der Substanz das Dipolmoment μ berechnet werden. Wegen der Schwierigkeit einer exakten Bestimmung von P''_{UR} faßt man zweckmäßigerverweise Orientierungspolarisation P'_S und Atompolarisation $P''_{UR,S}$ zusammen zur direkt berechenbaren „unkorrigierten Orientierungspolarisation Ψ'_S “, die ein unkorrigiertes Dipolmoment

$$\mu' = 0,012813 \sqrt{\Psi'_S T} 10^{-18} \text{ ergibt}^1.$$

Nach Angaben von Mecke und Mitarbb.⁶ kann das so erhaltene Dipolmoment μ bzw. μ' sehr einfach im Sinne von Onsager durch Multiplikation mit dem Faktor

$$k = \frac{(n_L^2 + 2)(2n_L^2 + n_S^2)}{3n_L^2(n_S^2 + 2)} \quad (\text{gültig für den Molenbruch } x_S = 0)$$

korrigiert werden.

Unter der Annahme, daß $n_S \sim n_L$ und der Ausdruck $n_S^2 - n_L^2 = \Delta n$ klein ist, ergibt sich für k in erster Näherung der Ausdruck: $1 - \Delta n f_{(n_L^2)}$, wobei die Funktionswerte f sich zwischen 0 und $\sim 0,09$ bewegen. Somit wird

² A. A. Maryott, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3079 [1941].

³ F. H. Müller u. P. Mortier, Physik. Z. **36**, 371 [1935].

⁴ F. E. Ho ecker, J. chem. Physics **4**, 431 [1936].

⁵ J. Errera, R. Gaspart u. R. Sack, J. chem. Physics **8**, 63 [1940].

⁶ R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforsch. **4a**, 182 [1949]; vgl. ferner: R. Mecke, u. A. Reuter, Naturwiss. **36**, 251 [1949]; R. L. Schupp, Z. Elektrochem. **53**, 12 [1949].

für positives Δn das so korrigierte Dipolmoment etwas kleiner gefunden als nach DCM, und zwar läge k etwa in der Größenordnung von 0,95 (für negatives Δn in der Gegend von 1,06).

Die Diskrepanzen gegenüber den Gaswerten μ_{Gas} werden dadurch aber keineswegs wesentlich verkleinert, auch dann nicht, wenn man etwa die Gleichung von Onsager⁷ für kugelförmige Moleküle

$$\mu_{\text{Onsager}} = \frac{2\bar{\varepsilon} + 1}{2\bar{\varepsilon} + n_S^2} \frac{n_S^2 + 2}{3} \mu_{\text{Gas}} \quad (1)$$

in diesem Falle berücksichtigen könnte.

Aus der durch Kirkwood verallgemeinerten Theorie von Onsager⁷ folgt

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} V = P'' + \frac{4\pi N_L \mu_{\text{Onsager}}^2 g}{9kT}. \quad (2)$$

(g ist der Kirkwoodsche Parameter für den Behinderungseffekt, hervorgerufen durch die Nachbarmoleküle; für $x_S = 0$ geht $g \rightarrow 1$). Gemäß der Onsager-Kirkwoodschen Beziehung (2) wird nun P_{Onsager} um den Faktor $z = \frac{2\varepsilon^2 + 5\varepsilon + 2}{9\varepsilon}$ größer gefunden als

P_{DCM} , wobei sich leicht zeigen läßt, daß bis zu etwa $\varepsilon = 2$ ($z = 1,11$) noch eine gewisse Übereinstimmung mit P_{DCM} besteht. Jedoch wird stets $\mu_{\text{Onsager}}^2 > \mu_{\text{DCM}}^2$ und selbst schwach größer als μ_{Gas}^2 sein. Dies steht auch in Übereinstimmung mit Gleichung (1), nachdem das Verhältnis $\mu_{\text{Onsager}}/\mu_{\text{Gas}} = b$ stets ≥ 1 ist. (Für reine polare Flüssigkeiten gilt nach Onsager⁷ die Beziehung

$$P'_{\text{DCM}} = \frac{3\varepsilon_S(n_S^2 + 2)}{(2\varepsilon_S + n_S^2)(\varepsilon_S + 2)} 0,6091 \frac{\mu_{\text{Gas}}^2}{T} 10^{40}.)$$

Für den Fall der unendlichen Verdünnung unter den eingangs betonten Voraussetzungen ist es jedoch fraglich, ob die Onsager-Kirkwoodsche Auswertung wesentliche Vorteile bringt. Daher glauben wir, daß den Methoden der Extrapolation auf $x_S = 0$ nach DCM sowie den dazu notwendigen Konstanten noch immer ein gewisses Interesse zukommt.

Schließlich läßt sich auch P_S , *extrapoliert auf unendliche Verdünnung*, berechnet nach DCM, auf P_{Gas} korrigieren. Eine Reihe empirischer Formeln sind in diesem Zusammenhang bereits bekannt ge-

⁷ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936]; J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **7**, 911 [1939]; vgl. ferner: W. H. Rodebush u. C. R. Eddy, J. chem. Physics **8**, 424 [1940]; G. Oster, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2036 [1946]; J. G. Kirkwood in „Proteins, Amino Acids and Peptides“ von E. J. Cohn u. J. T. Edsall, New York 1943, S. 276.

Stoff	Lösungsm.	$P_{\text{exp.}}$	$P_{\text{Gas}} (\text{ber.})$
Chloroform ($\beta = 1,3$)	(als Gas)	52,8	—
	C_6H_{14}	51	52,6
	CCl_4	50,5	53,7
	CS_2	47,5	53,0
Chlorbenzol ($\beta = 1,3$)	(als Gas)	~91	—
	C_6H_{14}	86	90
	C_6H_{12}	83	89,5
	CCl_4	81	91
	C_6H_6	80	89,5
	CS_2	76	89

Tab. 1.

worden⁸. Man kann aber, wie gezeigt werden soll, noch einen Schritt weitergehen: setzt man nämlich den g-Faktor des inneren Feldes $= a/3$, so unterscheidet sich — wie sich leicht zeigen lässt — der neue Ausdruck für die Polarisation, der dem P_{Gas} entsprechen müßte, von P_{DCM} um den Faktor

$$\frac{\epsilon_S + 2}{a(\epsilon_S - 1) + 3}.$$

In die unbekannte Größe a geht nun vor allem der Einfluß der Lösungsmittelmoleküle ein. Man kann nun versuchen, als empirische Näherung für $a = \beta/n_L$ zu setzen und erhält so einen brauchbaren Ausdruck, der einer Reihe experimenteller Meßwerte hinreichend genügt. (In β stecken noch Faktoren, die von der Art der gelösten Moleküle und den Lösungsmittelmolekülen sowie deren Wechselwirkungen, so weit diese über die elektrostatische Wechselwirkung hinausgehen, abhängen. Für viele Stoffe wird β annähernd konstant und in der Größenordnung von 1,3 gefunden. Als Beispiel siehe Tab. 1).

Bezeichnung

In vorliegender Arbeit werden folgende Bezeichnungen unter weitgehender Anlehnung an die in der Literatur üblichen Symbole benutzt.

Den Indizes kommen zunächst folgende Bedeutungen zu: S bzw. Σ bezeichnet die Substanz, L bzw. Λ das dipolmomentlose Lösungsmittel; Größen, die aus Mischungen abgeleitet werden, sind überstrichen ($\bar{\epsilon}$, \bar{n} , V usw.). P_S bzw. P_L ist dann die Polarisation der Komponenten beim Molenbruch x_S bzw. $x_L = 0$, also bei unendlicher Verdünnung, P_S^* bzw. P_L^* ist die Polarisation beim Molen-

⁸ C. G. LeFevre u. R. J. W. LeFevre, J. chem. Soc. [London] 1935, 1747; vgl. ferner: F. R. Goss, Trans. Faraday Soc. 30, 751 [1934]; M. A. G. Raub, Chem. Zbl. 1935 I, 3890.

⁹ Vgl. G. Briegleb in „Zwischenmolekulare Kräfte“ von H. Friedrich-Freksa, B. Rajewsky u. M. Schön, Karlsruhe 1949.

bruch 1 und \bar{P} die Mischpolarisation bei einem beliebigen Molenbruch. Für \bar{P} gilt stets die allgemeine Beziehung: $\bar{P} = x_L P_\Lambda + x_S P_\Sigma$, wobei P_Λ und P_Σ die partiellen Molpolarisationen der beiden Komponenten darstellen. Im Falle einer dipolmomentlosen Substanz in einem dipolmomentlosen Lösungsmittel — sofern wir unspezifische Assoziationen, Wechselwirkung von Partialmomenten und Dispersionskräfte¹⁰ ausschließen können — wird $P_S^* = P_\Sigma = P_S$ und $P_L^* = P_\Lambda = P_L$ sein.

Die Orientierungspolarisation der Substanz sei dann P'_S — zusammengefaßt mit dem Ultratotglied derselben $(P'_{\text{UR},S})$: \mathfrak{P}'_S — und die Verschiebungspolarisation P''_S , die sich bekanntlich aus den Summanden $P'_{\text{El}} = R_{S\infty}$ (Molrefraktion) und $P'_{\text{UR},S}$ zusammensetzt. Ferner bezeichnen folgende Buchstaben, sofern sie nicht im Text näher erläutert wurden, die Größen: ϵ = Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsindex, V = Molvolumen, M = Molekulargewicht und ϱ = Dichte.

Experimentelles

Die Messungen wurden an p.a. Substanzen von Mallinckrodt, die noch einer weiteren Reinigung unterzogen wurden, ausgeführt. Reines medizinisches Paraffinöl wurde in Anlehnung an Reinigungsvorschriften für Hexan bzw. Heptan für die UV-Absorptionsspektrographie¹⁰ gereinigt, wobei die Entwässerung nach dem gründlichen Auswaschen durch Erwärmen im Vakuum auf 80°C vorgenommen wurde.

Gemessen wurde in einer Dipolapparatur nach dem Resonanzverfahren mit einem quarzgesteuerten (1 MHz) und NF-modulierten Sender. Zur Anzeige diente ein empfindliches Audion; die Ablesung selbst erfolgte mittels eines Mikroampereometers. Die Temperaturkonstanz war besser als $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Die Berechnung von \mathfrak{P}'_S nach Debye-Clausius-Mosotti

Zur Berechnung von \mathfrak{P}'_S muß bekannt sein:
a) Bei der am meisten benutzten Formel von Wolf

$$\mathfrak{P}'_\Sigma = \frac{\bar{P} - \bar{R} - x_L P'_{\text{UR},L}}{x_S}$$

$$\mathfrak{P}'_\Sigma \text{ (für } x_S \rightarrow 0) \rightarrow \mathfrak{P}'_S$$

das Ultratotglied des Lösungsmittels $P'_{\text{UR},L}$.

b) Bei einer in der I. Mitteilung veröffentlichten Formel¹¹

$$\mathfrak{P}'_S = \frac{\frac{d \bar{\epsilon}}{dx_S} + a(V_S - V_L)}{b} + P_L^* - R_{S\infty}$$

¹⁰ s. z. B. G. Scheibe in E. Abderhalden, „Handbuch der biol. Arbeitsmethoden“, Abt. II/2, Heft 10, Berlin-Wien 1931; H. Meyer, „Analysen und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, 6. Aufl., Wien 1938; ferner: M. Pestemer, Angew. Chem. (im Druck); P. Großmann, Z. physik. Chem. 109, 327 [1924].

¹¹ E. Treiber u. G. Porod, Mh. Chem. 80, 481 [1949].

— die in exakter und einfacher Weise auf unendliche Verdünnung extrapoliert bei gleichzeitiger Umgehung der jeweiligen Dichtebestimmung —, V_L , ε_L und $R_{S\infty}$.

$$\left(a = \frac{(\varepsilon_L - 1)(\varepsilon_L + 2)}{3V_L}, \quad b = \frac{(\varepsilon_L + 2)^2}{3V_L}; \right)$$

$d\varepsilon/dx_S$ ergibt sich nach der Ausgleichsrechnung aus mehreren $\bar{\varepsilon}$ -Messungen bei kleinen Molenbrüchen zu

$$\frac{\sum x_S (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_L)}{\sum x_S^2} \text{ (lineare Extrapolation) bzw. } \frac{\sum x_S^4 \sum x_S (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_L) - \sum x_S^3 \sum x_S^2 (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_L)}{\sum x_S^2 \sum x_S^4 - (\sum x_S^3)^2}.$$

Die Bestimmung von $R_{S\infty}$, extrapoliert auf unendliche Verdünnung und unendliche Wellenlänge, erfolgt analog

$$R_{S\infty} = \frac{\frac{d\bar{n}^2}{dx_S} + c(V_S - V_L)}{d} + R_{L\infty}^*,$$

$$\left(c = \frac{(n_{L\infty}^2 - 1)(n_{L\infty}^2 + 2)}{3V_L}, \quad d = \frac{(n_{L\infty}^2 + 2)^2}{3V_L} \right),$$

wobei die Formel neben der neuerlichen Umgehung der Dichtebestimmung den Vorzug hat, daß man nur $R_{L\infty}$ und $n_{L\infty}$ zu kennen braucht, während man praktisch ohne Fehler die Messungen der Brechungsindizes der einzelnen Gemische \bar{n} mit Natriumlicht (D-Linie $[\Delta n]$) ausführen kann (man kann daher nach der Ausgleichsrechnung

$$\frac{d\bar{n}^2}{dx_S} = \frac{\sum x_S (\Delta n^2 - \Delta n_{L\infty}^2)}{\sum x_S^2}$$

setzen).

Die Ermittlung von n_∞

Zur Extrapolation auf n_∞ stehen uns verschiedene Formeln — wenn man von der graphischen Methode mittels Dispersionspapiers absieht — zur Verfügung.

Zunächst ausgehend von der Ketteler-Helmholtzschen Beziehung die Formel (bei Kenntnis der m Eigenfrequenzen λ_{UV}):

¹² L. Tiganik, Z. physik. Chem. (B) **13**, 425 [1931].

¹³ C. P. Smyth u. W. N. Stoops, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 [1928].

¹⁴ St. S. Kurz, J. R. u. M. R. Lipkin, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2158 [1941].

$$n_i^2 = n_\infty^2 + \sum \frac{A_m}{\lambda_i^2 - \lambda_{UV(m)}^2},$$

sowie die Beziehung

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

Aus der Dispersionsformel vom Sellmeier-Typ läßt sich folgende Formel herleiten:

$$n_\infty^2 = 1 + \frac{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)(n_1^2 - 1)(n_2^2 - 1)}{\lambda_1^2(n_2^2 - 1) - \lambda_2^2(n_1^2 - 1)}$$

und schließlich gibt Tiganik¹² in Abwandlung einer von Smyth und Stoops¹³ benutzten Formel den Ausdruck

$$R_\infty = \frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\lambda_1^2/R_1 - \lambda_2^2/R_2} \text{ an.}$$

Um das n_∞ von Normalparaffinen zu ermitteln, kann man auch eine von Kurtz und Mitarb.¹⁴ mitgeteilte und auf den Sellmeier-Drude-Typ zurückgehende Formel umformen. Für eine Temperatur von 20° (!) ergibt sich der Ausdruck:

$$n_\infty^2 = \frac{\varrho b \cdot 52,5745}{M(3,2313 - 0,3911 \cdot \varrho)^2} + 1$$

(b , die Anzahl der Bindungen = $3c + 1$ [c = Zahl der C-Atome], M = Molekulargewicht).

Man erhält so für $n_{\text{Hexan}} = 1,366$ und für $n_{\text{Heptan}} = 1,378$ in sehr guter Übereinstimmung mit den anderen Werten.

Meßergebnisse

Genaue Messungen von ε und ϱ an nachstehenden Lösungsmitteln ergaben folgende Werte (die beiden Mittelwerte für n -Hexan und n -Heptan wurden der Literatur entnommen¹⁵; die Eichung erfolgte mit Benzol nach den Angaben von Hartshorn und Oliver¹⁶ [Benzol: $\varepsilon_{f0} = 2,2915 \pm 5 - 0,00198 \pm 3 \cdot (t - 15^\circ)$] (Tab. 2)).

¹⁵ s. T. W. Richards u. W. Shipley, J. Amer. chem. Soc. **41**, 2002 [1919]; C. P. Smyth u. W. N. Stoops, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 [1928]; R. W. Dornte u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3546 [1930]; C. P. Smyth u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **50**, 1547 [1928]; A. Piekarra u. M. Scherer, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**, 840 [1934]; Internat. Critical Tables, New York-London 1933; hinsichtlich Dichte s. auch: C. F. Kettering u. W. W. Sleator, Physics **4**, 39 [1933].

¹⁶ L. Hartshorn u. D. A. Oliver, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **123**, 664 [1929], National Physical Lab. **22**, 325 [1930].

Lösungsmittel	ε_{20°	ϱ_{20°	V_L
Benzol	2,2825	0,87870	88,8911
<i>n</i> -Hexan	1,88 _s	0,6595	130,66 ₃
<i>n</i> -Heptan	1,9 ₃₈	0,6839	146,51 ₂
Heptan ¹⁷	1,9652	0,7209	144,9
Tetrachlorkohlenstoff .	2,2360	1,5941	96,50 ₄
Schwefelkohlenstoff .	2,6304	1,26345	60,24 ₈
(p. a. Mallinckrodt) direkt gemessen			
Schwefelkohlenstoff ¹⁸ .	2,6338	1,26360	85,19
1,4-Dioxan	2,2869	1,0342	

Tab. 2.

	a	b	V_L	P^*_L
Benzol	0,02059 ₆	0,06877 ₂	88,8911	26,620 ₇
<i>n</i> -Hexan	0,00881	0,03856	130,66 ₃	29,8 ₄
<i>n</i> -Heptan	0,00840	0,03528	146,51 ₂	34,8 ₃
Tetrachlorkohlenstoff	0,01808	0,06198	96,504	28,158
Schwefelkohlenst.	0,04189	0,11880	60,248	21,242
1,4-Dioxan	0,02159	0,07191	85,19	25,57

Tab. 3.

(Nachdem die Literaturwerte für CS_2 sehr stark differieren, wurde „Carbon disulfide, highest purity, Mallinckrodt“ direkt gemessen und hierauf unmittelbar nach einer weiteren sorgfältigen Reinigung die Messung wiederholt.)

Unter Verwendung der Werte aus Tab. 2 ergeben sich für eine Temperatur von 20° nachstehende Werte für die Konstanten a , b , V_L und P^*_L (Tab. 3).

Die Auswertung der Brechungsexponenten — z. Tl. Literaturwerte¹⁹, z. Tl. eigene Messungen — ergab als Mittelwert aus verschiedenen Angaben und jeweils nach allen angeführten Extrapolationsformeln gerechnet, folgende Werte für n_∞ (Tab. 4). Daraus errechnen sich für 20°C die Konstanten c , d und $R^*_{L\infty}$ (Tab. 5).

Die Bestimmung der Ultrarotglieder

Die Ermittlung von P''_{UR} kann — wenn man von sehr komplizierten direkten Messungen im langwelligen Ultrarot oder im Zentimeterwellengebiet absieht — indirekt bei unpolaren Stoffen durch Differenzbildung von P und R , bei einfachen Stoffen auch durch Berechnung von P'' bei Kenntnis der UV- und UR-Eigenfrequenzen erfolgen¹¹.

¹⁷ Aus Petroleum, Präparat., Scherring & Kahlbaum“; gereinigt mit Oleum¹⁰. Mittleres Molekulargewicht nach der Dumasschen Methode $104,5 \pm 0,3$.

¹⁸ Unmittelbar nach der Reinigung des Mallinckrodt-Präparates mit $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, anschließend mit HNO_3 und mehrmaliger Fraktionierung gemessen.

Benzol	1,477 ₉
<i>n</i> -Hexan	1,366
<i>n</i> -Heptan	1,379
Tetrachlorkohlenstoff	1,445
Schwefelkohlenstoff	1,581
1,4-Dioxan	1,41 ₃

Tab. 4.

	c	d	$R^*_{L\infty}$
Benzol	0,01858	0,06565	25,157 ₅
<i>n</i> -Hexan	0,00854	0,03813	29,268
<i>n</i> -Heptan	0,00800	0,03463	33,858
Tetrachlorkohlenstoff	0,01536	0,05772	25,684
Schwefelkohlenstoff	0,03733	0,11201 ₅	20,079
1,4-Dioxan	0,01557	0,06248	21,2 ₂

Tab. 5.

Setzt man schließlich $1/r^2_{\text{UR}} = a$, $1/r^2_{\text{UR}} - 1/r^2_i = a_i$ und analog $1/r^2_{\text{UV}} = b$, $1/r^2_{\text{UV}} - 1/r^2_i = b_i$ usw., so findet man für P'' den Ausdruck

$$-P'' = \frac{\begin{array}{|c|c|} \hline a_1, b_1 & i_1, R_1 \\ a_2, b_2 & i_2, R_2 \\ \vdots & \vdots \\ a, b & i, 0 \\ \hline \end{array}}{\begin{array}{|c|c|} \hline a_1 b_1 & i_1 \\ a_2 b_2 & i_2 \\ \vdots & \vdots \\ a_i b_i & i_i \\ \hline \end{array}}.$$

Beide Gleichungssysteme sind im allgemeinen durch Näherungsverfahren lösbar.

Die Tab. 6 zeigt die Resultate für P''_{UR} bei 20° .

Die Messungen an Paraffinöl sollten zeigen, ob $\mu = 0$ und P''_{UR} (gemäß den Untersuchungen von Cartwright und Errera²⁰) = 0 ist, da in diesem Falle Paraffinöl eine Hilfssubstanz für die Eichung des Flüssigkeits kondensators bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen darstellen würde. Unsere Messungen zeigen jedoch, daß entweder $P''_{\text{UR}} \neq 0$ (auch aus Abb. 1 würde sich ein P''_{UR} von $\sim 0,5$ abschätzen lassen) und/oder $\mu \neq 0$ ist. Ein solches Moment von der Größenordnung $\sim 0,25$ D wäre z. B. durch die Anwesenheit von verzweigten Kohlenwasserstoffketten ohne weiteres verständlich.

¹⁹ Landolt - Börnstein, „Physikalisch - chemische Tabellen“, 5. Aufl., Berlin 1935; Internat. Critical Tables, New York-London 1933; R. W. Dorné u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3546 [1930]; A. F. Shephard, A. L. Henne u. T. Midgley, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1948 [1931]; H. I. Waterman u. W. J. C. de Kok, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 234, 250 [1933].

²⁰ C. H. Cartwright u. J. Errera, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **154**, 138 [1936].

Substanz	$P_{\text{exp.}}$	$R_{\infty \text{ opt.}}$	$R_{\infty \text{ exp.}}^{20}$	$P''_{\text{UR}} (P-R)$	$P'' \text{ ber.}$	$P''_{\text{UR}} \text{ ber.}$
Benzol	26,621	25,157	25,119	1,48	26,45	1,3
n-Hexan	29,84	29,268	29,339	0,5	29,9	0,6
n-Heptan	34,8	33,858	—	1,0	34,7	0,9
Heptan	35,27	34,552	—	0,7	—	—
Paraffinöl ²¹	117,9	116,0	(117,2)	(~1,9?)	—	—
CCl ₄	28,158	25,684	25,734	2,4	27,78	2,1
CS ₂	21,242	20,079	19,966	1,2	(20,6?)	[0,6] ²⁵
1,4-Dioxan	25,57	21,22	—	[2,9] ²³	—	[~1] ²⁴

Tab. 6.

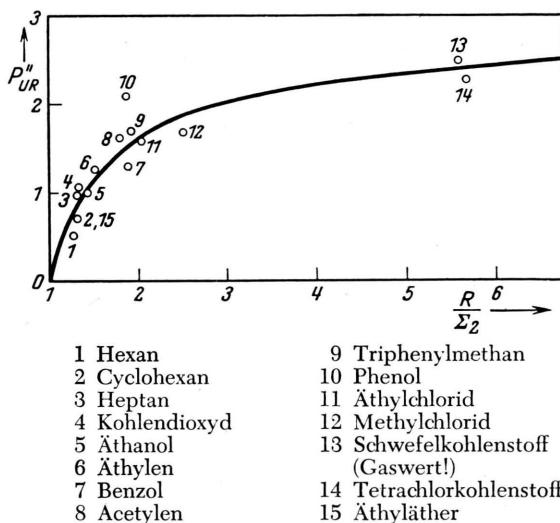


Abb. 1. Empirisch-funktioneller Zusammenhang zwischen P''_{UR} und $R/\Sigma q$ bei unpolaren bzw. schwach polaren Molekülen, die keine zu große Längserstreckung aufweisen und keine -CN-Gruppe tragen.

In den meisten Fällen versagt jedoch eine einfache Bestimmung von P''_{UR} und man ist dann auf Faustregeln angewiesen (ältere Regel: 15% von R , nach Sugden: < 7%^{22,23}).

Wir fanden nun eine *empirische* Beziehung, die bei dipolmomentlosen Substanzen und solchen mit kleinen Dipolmomenten gilt:

²¹ $\varepsilon_{20} = 2,1707$, $\Delta\varepsilon/\Delta t = 0,00104$ (pro Grad), Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode: $365 \pm 6\%$, $V_L \sim 420$.

²² S. Sugden, Trans. Faraday Soc. **30**, 734 [1934].

²³ Aus Gasmessungen nach Angaben von C. H. Schwingel u. E. W. Greene (J. Amer. chem. Soc. **56**, 653 [1934]) unter der Annahme, daß $\mu = 0$ ist.

nem Dipolmoment eine genauere *Abschätzung* erlaubt.

Bildet man den Ausdruck $R/\Sigma q$ (q sind Bindungsinkremente und annähernd übereinstimmend mit den auf die C-C-Bindung normierte Bindungsenergien nach Pauling und Sherman), so liegen die Quotienten im allgemeinen mit geringer Streuung auf der Kurve in Abb. 1.

Bindung	q	Bindung	q
C — C	1,0	C — H	1,1 _s
C — C	1,1	C = O	2,5
C — C	1,7	C — Cl	1,1 ₄
C — C	2,1	C — S	1,8

Zum Schluß danken wir Hrn. Prof. Dr. O. Kratky für das Interesse an dieser Arbeit und deren besondere Förderung. Nicht minder zu Dank verpflichtet sind wir Hrn. Prof. Dr. M. Pester (Leverkusen) für Zurverfügungstellung von Literatur sowie Hrn. Dr. G. Porod für anregende Diskussionen.

²⁴ Aus Abb. 1 schätzt man P''_{UR} von Dioxan zu ~1 ab; somit hätte 1,4-Dioxan ein permanentes Moment von ~0,4 D (vgl. auch die Angaben in „A table of Dipole Moments“ in Trans. Faraday Soc. **30**, 904 ff. [1934]). Daß trotzdem Dioxan ein noch brauchbares Lösungsmittel sein kann, zeigt J. W. Williams, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1831, 1838 [1930]. Immerhin ist in der Verwendung besondere Vorsicht geboten, nachdem Dioxan als Base in einer mesomeren Form (vgl. W. F. Luder u. S. Zuffanti, „The Electronic Theorie of Acids and Bases“, New York 1946) in Aktion treten und in dieser mit starken Säuren sogar Molekülverbindungen bilden kann (Y. Syrkin u. K. A. Anisimova, Chem. Abstracts **1948**, 6593*j*).

²⁵ Besonders niedere Werte für P''_{UR} findet A. J. Dekker, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **64**, 122 [1945] aus Ultrarot und Raman-Daten (z. B. CS₂ = 0,54; vgl. auch Tab. 6).