

METINGEN VAN HET ELECTRISCH MOMENT VAN
EENIGE CIS-TRANS ISOMEREN IN VERBAND MET
DE CONFIGURATIEBEPALING VAN OLIEZUUR EN
- ELAIDINEZUUR.

METINGEN VAN HET ELECTRISCH MOMENT VAN EENIGE CIS-TRANS ISOMEREN IN VERBAND MET DE CONFIGURATIEBEPALING VAN OLIEZUUR EN ELAIDINEZUUR

PROEFSCHRIFT, TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE
WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOG-
SCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR MAGNIFICUS IR J. A. GRUTTERINK,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER
MIJNBOUWKUNDE, VOOR EEN COMMISSIE UIT
DEN SENAAAT TE VERDEDIGEN OP WOENS-
DAG 7 DEC. 1932, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,
DOOR

ADRIAAN JAN WILDSCHUT
SCHEIKUNDIG INGENIEUR
GEBOREN TE WORMERVEER

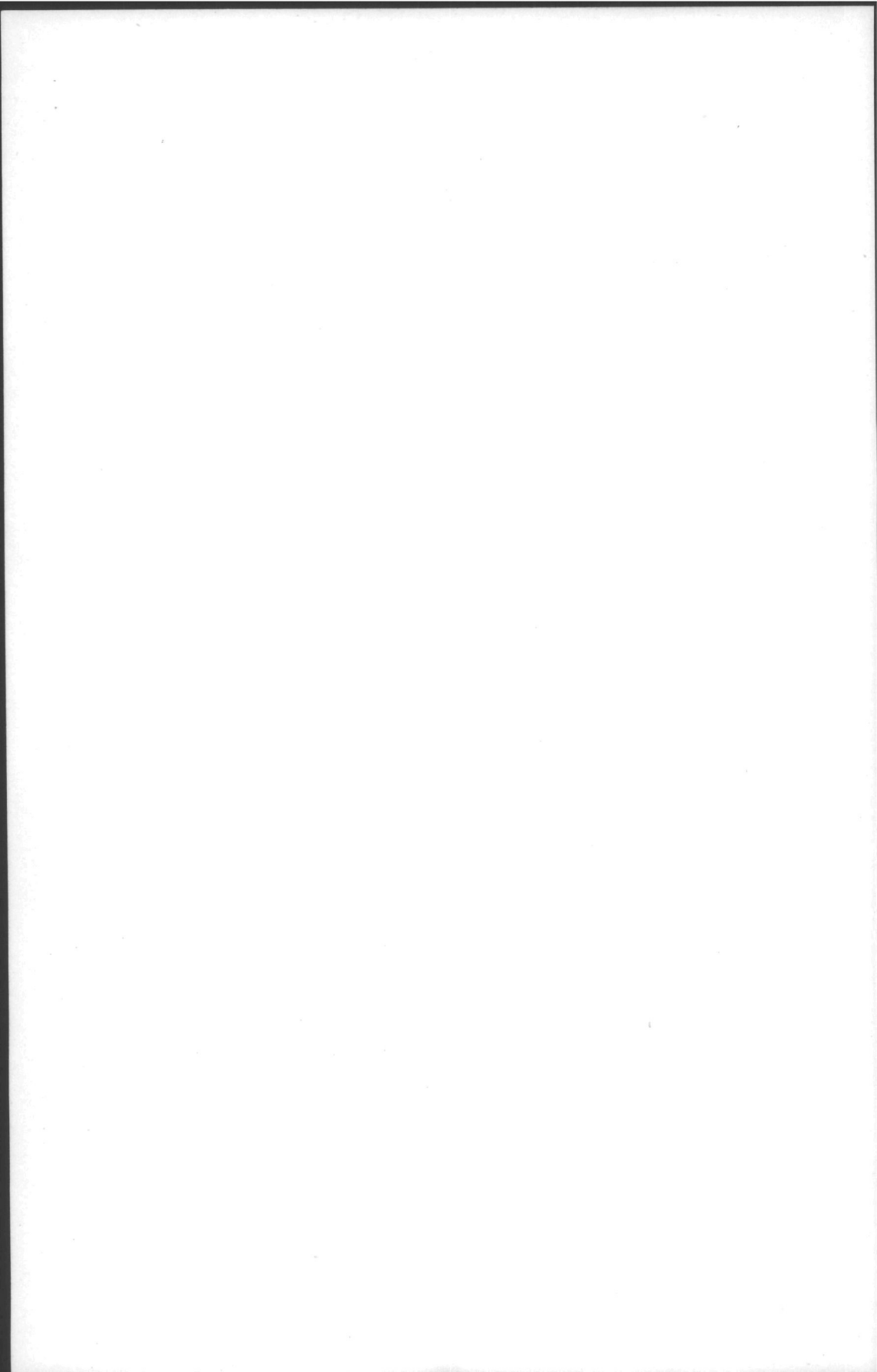


N.V. BOEKHANDEL EN DRUKKERIJ VOORHEEN FIRMA A. J. BRONSWIJK TE OOSTBURG

10 21 e 21



AAN MIJN OUDERS.



Gaarne breng ik op deze plaats een hartelijk woord van dank aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

U, Hoogleeraren van de Afdeelingen der Algemeene Wetenschappen en der Scheikundige Technologie betuig ik mijn grootten dank voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren.

Hooggeleerde Böeseken, Hooggeachte Promotor, U ben ik in het bijzonder dankbaar voor Uw leiding. De besprekingen met U en Uw warme belangstelling, ook toen het onderzoek mede in physische richting geörienteerd werd, zijn mij steeds een groote steun geweest.

Daarnaast betuig ik U, Hooggeleerde Zwikker, Hooggeachte Medè-Promotor, mijn oprechte erkentelijkheid. Toen ik eenige jaren geleden met het plan voor een physisch onderzoek bij U kwam, heb ik vanaf het eerste oogenblik Uw volle belangstelling en medewerking mogen genieten.

U, zeer geachte Heer Morel, dank ik voor Uw hulp bij het opbouwen en stabiliseeren der zenders; hierin hebt Gij een belangrijk aandeel gehad. Ook de samenwerking met den Heer Bronkhorst blijft mij een prettige herinnering.

U, Zeergeleerde Cohen, ben ik erkentelijk voor Uw constante belangstelling.

Een apart woord van dank breng ik U, mej. Kr. Peeren, voor het overnemen van een deel van het organisch laboratoriumwerk, toen ikzelf dat niet meer kon doen. De toetsing van de publicatie van May is geheel Uw werk geweest.

Waarde Vermaas, Uw veelomvattende belangstelling en hulp, met name ook bij berekeningen en correcties, zal ik niet licht vergeten.

Tenslotte betuig ik ook mijn hartelijken dank aan de Directie der Hollandsche Draad- en Kabelfabriek, die mij in staat stelde werk in Amsterdam en in Delft tijdelijk te combineeren.

Ik zou deze regels niet willen beëindigen zonder ook een woord van dank te spreken aan het personeel van het Scheikundig Laboratorium aan de Westvest en van het Laboratorium voor Technische Physica. Met name dank ik den Heer v. d. Akker voor de nauwgezetheid en het geduld, waarmee steeds weer wijzigingen aan de apparatuur werden aangebracht, en den Heer v. d. Bosch voor het vervaardigen van alle in dit proefschrift voorkomende teekeningen.

INHOUD.

INLEIDING	1
HOOFDSTUK I	
De configuratie van oliezuur en elaidinezuur	5
HOOFDSTUK II	
Dipoolmoment en configuratie.	
§ 1. Het moment als karakteristieke constante	14
§ 2. Over de vectorieele samenstelling van dipool- momenten uit groepmomenten	16
HOOFDSTUK III	
Berekening van het electrisch moment uit de experi- menteele gegevens.	
§ 1. Bepaling bij constante temperatuur	25
§ 2. Bepaling uit het temperatuureffect	35
§ 3. Dipoolassociatie	40
HOOFDSTUK IV	
Uitvoering der metingen.	
§ 1. Over het meten van capaciteitsveranderingen met behulp van hoogfrequente stroomen	47
§ 2. Apparatuur, ijking en meetmethode	50
HOOFDSTUK V	
Foutenberekeningen bij dipoolmetingen.	
§ 1. Over den invloed van den relaxatietijd van dipo- len in verband met de gebruikte golflengte ...	70
§ 2. Grenzen der meetmogelijkheid	73
§ 3. Afwijkingen van de theorie van Debye	78

HOOFDSTUK VI

Het chemisch onderzoek inzake de isomerie oliezuur-elaïdinezuur.

- § 1. Configuratiebepaling langs chemischen weg ... 81
- § 2. Bereiding van zuiver olie- en elaïdinezuur volgens de methode van Bertram 82
- § 3. Reductie van zuur tot alcohol 87
- § 4. Inwerking van phosphortribromide op oliealcohol 90
- § 5. Reductie der alcohol via mierenzure ester ... 92
- § 6. Reductie van zuur tot koolwaterstof via de bariumzeep 95

HOOFDSTUK VII

Toepassing van dipoolmetingen op organische configuratie-problemen.

- § 1. De isomerie oliezuur-elaïdinezuur en van hunne derivaten 97
- § 2. De isomerie stilbeen-isostilbeen 113
- § 3. Contrôlemetingen aan benzophenon en toluol ... 117

SLOTBESCHOUWING 121

INLEIDING

Reeds sinds haar ontstaan heeft de chemie zich bediend van fysieke methoden om het inzicht in de materie te verdiepen. Bleef aanvankelijk de toepassing van de natuurkundige wetenschap zeer bescheiden, en voornamelijk beperkt tot de bepaling van het smeltpunt, het kookpunt en het soortelijk gewicht, in het eind der vorige eeuw werden reeds de refractometrie en de spectraal-analyse als hulpmiddelen der scheikunde ingevoerd. Vooral van de spectraalanalyse verwachtte men in den beginne wonderen, die evenwel, ongetwijfeld tot veler teleurstelling, uitgebleven zijn.

Na de ontdekking van deze meetmethoden heeft de natuurkunde zich nog op andere wijze aan de chemie dienstbaar weten te maken, bijv. doordat de metingen van de draaiing van het polarisatievlak, van de geleidbaarheid, de potentiometrie en de Röntgen-spectrografie mogelijk werden.

Sedert korten tijd zijn nu twee nieuwe, voor de chemie belangrijke methoden bezig zich in te burgeren, namelijk de meting van het Ramàn-spectrum en van het elektrisch moment der moleculen.

Evenals het tijdens de opkomst der spectraalanalyse onmogelijk was te zeggen welke functie deze op den duur in de chemie zou gaan vervullen, zoo is het ook in dit geval onmogelijk om aan bovengenoemde effecten nu reeds hun juiste plaatsen te geven. Het aantal publicaties erover — vooral over het Ramàn-effect — neemt zeer snel toe, zoodat we kunnen verwachten, dat over b.v. een vijftal jaren het een en ander in een duidelijker licht zal komen te staan. Wel kan echter reeds gezegd worden, dat beide methoden bewezen hebben voor configuratiebepalingen alle interesse waard te zijn; het volgend onderzoek

is bedoeld als bijdrage tot de kennis van het praktische nut van dipoolmetingen voor configuratiebepalingen.

Onder electricch moment ofwel dipoolmoment wordt verstaan het product van lading en afstand der ladingen in een electricch asymmetrisch molecule. In een dergelijk molecule vallen de centra der positieve en negatieve ladingen niet samen (over de oorzaak hiervan zie Hoofdstuk II); het geheel is natuurlijk wel neutraal, maar de ladingen der atoomdeelen — en wel vooral de negatieve, dus de electronenwolk — zijn iets verschoven. Wordt nu dit molecule in een electricch wisselveld geplaatst, dan tracht het zich zooveel mogelijk in de veldrichtingen te stellen; bovendien worden de ladingen iets verder uit elkaar getrokken. Het laatste is een electronenbeweging, en dus minder traag dan de oriëntering, die een beweging van het geheele molecule is. Vandaar, dat bij toenemende frequentie tenslotte de molecule-oriëntatie uitblijft en we dus het dipoleffect kunnen constateeren en berekenen uit het verschil in electricche en optische refractie.

Is er géén verschil, dan wordt voldaan aan de reeds lang bekende betrekking van Maxwell, dat het kwadraat van den brekingsindex gelijk is aan de diëlectricche constante, en dan is het molecule niet polair. Het is niet alleen neutraal, maar ook electricch symmetrisch; de centra der positieve en negatieve ladingen vallen samen.

Het belang nu voor de chemie is, dat een electricch symmetrisch molecule ook atomistisch symmetrisch moet zijn opgebouwd; bij elke afwijking hiervan resulteert een moment, waarvan de grootte, mits op de juiste wijze beschouwd, een inzicht kan geven in de mate van asymmetrie. In het stadium, waarin de theorie op het oogenblik verkeert, moet hier nog voornamelijk vergelijkenderwijs te werk gegaan worden; misschien zal het in de toekomst mogelijk worden ook in absoluten zin conclusies te trekken.

Een natuurlijk gevolg van de recente opkomst van dit soort onderzoekingen is, dat de meeste publicaties handelen over metingen aan bekende, chemisch goed gedefinieerde moleculen. Hieruit kunnen dan hypothesen afgeleid worden die het moge-

lijk maken om van een gegeven stof het moment te voorspellen. Deze voorspellingen berusten grootendeels op het experiment; berekeningen met behulp der atoomphysica zijn nog niet mogelijk, daar deze een algeheele kennis zouden eischen van de plaats der atomen en de verschuivingen van de zwaartepunten der electronenwolken. Wat hiervan bekend is wordt juist afgeleid uit dipoolmetingen.

De uitweg uit dezen vicieusen cirkel ligt in het opstellen van een op experimenteele gegevens berustende practisch bruikbare werkhypothese. Hiervoor is natuurlijk een omvangrijk materiaal noodig, meer nog dan er op het oogenblik reeds is, hoewel er in deze richting al belangrijk werk gedaan is. De naam van Debye blijft onafscheidelijk verbonden aan het opzet der geheele theorie en het aangeven van methoden om het moment experimenteel te bepalen. Onderzoekers als C. P. Smyth, Eucken en Meyer, Williams, Errera, Weiszberger en Sängewald en anderen hebben aangetoond, dat het vaak reeds mogelijk is uit metingen van het moment conclusies te trekken aangaande de structuur van het molecule. (zie Hoofdstuk II).

Het is duidelijk, dat deze theorie in de chemie juist dáár toepassing zal vinden, waar chemisch een oplossing uiterst moeilijk of in het geheel niet mogelijk is. Dit is vooral het geval bij stoffen die chemisch heel weinig verschillen, zooals stereoisomeren. Daarom is bij het zoeken naar methoden om de configuratie van oliezuur en elaidinezuur in absoluten zin vast te stellen, door schrijver dezes een plaats aan de dipoolmetingen ingeruimd, vooral in verband met de interessante metingen van Errera aan cis-trans isomere aethyleenderivaten, later bevestigd door Smyth (zie Hoofdstuk I en II).

Nu is het noodig om in oplossing te meten, en vetzuren zijn dan altijd sterk geassocieerd. Om die reden is gezocht naar methoden om de carboxylgroep te doen verdwijnen en dus de associatie te beperken. (zie Hoofdstuk VI). Daar het hier alleen gaat om een verschil dat veroorzaakt wordt door een verschillende stand van een koolwaterstofketen en daar de invloed van de koolwaterstofrest uiterst klein is, was het noodig een apparaatuur uit te werken waarmee dergelijke kleine moment-

verschillen tusschen twee verbindingen kunnen worden aangetoond. Die is beschreven in Hoofdstuk IV.

Een complicatie veroorzaakt door den invloed, dien zelfs geringe associatie op het temperatuureffect heeft, wordt behandeld en berekend in Hoofdstuk III.

HOOFDSTUK I.

DE CONFIGURATIE VAN OLIEZUUR EN ELAIDINEZUUR

De methoden die gebruikelijk zijn om cis-trans isomeren te onderscheiden kunnen ingedeeld worden in chemische en fysieke, en tevens in relatieve en absolute. Alhoewel absolute methoden steeds de voorkeur verdienen, omdat ze twee onafhankelijke gegevens leveren, die dus tevens een contrôle vormen, zijn ze in aantal toch sterk in de minderheid tegenover de relatieve methoden. De oorzaak hiervan schuilt wel in het feit dat verschillen tusschen cis-trans isomeren, b.v. in hun fysieke constanten, gemakkelijk geconstateerd kunnen worden. Een verband echter tusschen dergelijke constanten en de molecuulstructuur is er in het algemeen niet, zoodat de gegevens van slechts één der isomeren geen resultaat kunnen geven.

Een compromis tusschen directe en indirecte methoden is te bereiken door òf van een der isomeren de structuur vast te stellen en hieruit die van de andere af te leiden, òf door de verbindingen in homologe reeksen te rangschikken en het verloop van hun eigenschappen en constanten na te gaan. Er worden dan twee groepen verkregen, waarvan de leden resp. allen de cis- en allen de trans-configuratie hebben. Verder komt men menigmaal niet, totdat het op een of andere wijze gelukt van één der leden van één der groepen de structuur te bepalen, waardoor dan tevens de configuratie van alle homologen bewezen is.

De bepaling van de configuratie der zuren uit de oliezuurreeks, $C_n H_{2n+1} COOH$, verkeert feitelijk nog in het eerste stadium. Het verschil tusschen de isomeren is evident, en uit zich in alle constanten. De configuratie van deze zoo belangrijke ver-

bindingen wordt door deze verschillen niet opgehelderd, zoodat het te begrijpen is dat talrijke onderzoekers zich met dit probleem hebben beziggehouden. Van de chemische methoden, die toegepast zijn, is er echter geen enkele absoluut. Van de fysieke zouden de metingen van Langmuir aan monomoleculaire laagjes als zoodanig kunnen gelden, maar hiertegen zijn weer andere bezwaren. (zie verder). Vandaar dan ook dat de meningen verschillen gelijk de isomeren zelf en het aantal voorstanders van een trans-structuur van oliezuur alhaast even groot is als die van een cis-structuur.

We kunnen al deze zuren opvatten als aethyleenderivaten van het type $RHC=CHR_1$. Voor dergelijke derivaten ligt het voor de hand dat gebruik dient te worden gemaakt van het feit dat in de cis-verbindingen de groepen R en R_1 dichter bij elkaar liggen dan in de transverbindingen. Dit kan b.v. gebeuren door in de cis-verbinding een inwendige ring tot stand te brengen (b.v. anhydride- of lactonvorming), of door de vorming van complexen, b.v. met boorzuur.

De moeilijkheid bij oliezuur, waar R is $CH_3(CH_2)_7$ en R_1 is $(CH_2)_7COOH$, is, behalve dat door de lange koolstofketens de eindstandige groepen CH_3 en $COOH$ ook in den cis-stand nog ver uit elkaar liggen, vooral de geringe activiteit van de CH_3 -groep. Zelfs bij de eerste termen der reeks, waarbij geen lange koolstofketens optreden, is hierdoor op geenerlei wijze een ringsluiting mogelijk. Uit deze richting kan een oplossing niet komen; bij aantasting van het molecule zullen carboxyl-groep en dubbele binding reageeren lang voordat de CH_3 -groep mede in de reactie betrokken zou worden.

Bertram¹⁾ geeft in zijn dissertatie een overzicht over de verschillende publicaties aangaande de configuratiebepaling van oliezuur en elaïdinezuur, welke als volgt verdeeld kunnen worden:

Een aantal onderzoekers trekken conclusies naar analogie met andere verbindingen. Deze analogieën zijn vaag, en de conclusies dan ook bestrijdbaar en vaak tegengesteld.

1) Bertram. Dissertatie Delft 1928 pag. 169 e.v.

Een tweede groep onderzoekers werkt langs chemische methoden door overvoeren van de eene verbinding in de andere, en wel of van het oliezuur af, of naar het oliezuur toe. Een algemeen bezwaar hiertegen is de mogelijkheid van isomerisatie. Zoodra bij een der overgangen isomerisatie kan optreden, verliest de methode sterk aan waarde. Een oplossing is hier alleen dan mogelijk, als met aan zekerheid grenzende waarschijnlijkheid bewezen kan worden dat de configuratie van het molecule tijdens de chemische omzetting onveranderd blijft. Zooals Bertram terecht opmerkt is dit vaak niet mogelijk — eerder het tegendeel zelfs — waardoor dan de langs dezen weg verkregen conclusies hoogstens als bevestiging van de langs een anderen weg verkregen waarheid kunnen dienen.

De derde groep, waaronder Bertram zelf, heeft langs physichen weg getracht tot een oplossing te geraken. De gevolgde methoden zijn voornamelijk metingen van de lengte der moleculen, het vormen van vaste oplossingen met analoog gebouwde verbindingen, en een vergelijkende studie van het verloop der brekingsindices. Een voordeel is dat gewerkt wordt met de zuren zelf, zoodat er nooit sprake kan zijn van verkeerde conclusies als gevolg van isomerisatie. Echter is langs dezen weg nog geen definitief resultaat bereikt. De meting van de lengte der moleculen scheen een onafhankelijke bepaling te moeten vormen, maar dit bleek niet zoo eenvoudig te zijn als men dacht.

Langmuir¹⁾ vond voor de lengte van het stearinezuurmolecule 25,0 AE, en voor oliezuur 11,2 AE; voor glycerine-trioleaat en -triëlaïdinaat werd echter resp. 13,0 en 13,6 AE gevonden. Een verschil tusschen oliezuur en elaidinezuur komt hieruit dus niet naar voren, alhoewel deze resultaten als bewijs voor de cis-structuur van oliezuur opgevat werden.

De nieuwere onderzoekingen maken het waarschijnlijk dat de metingen van Langmuir ergens fout zijn geweest.²⁾ Shep-

1) Langmuir. Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916).
39, 1848 (1917).

2) Bertram zoekt deze fout in de verandering van het soortelijk gewicht van het monomoleculaire laagje als gevolg van oriëntatie.

pard en Keenan¹⁾ vinden voor stearinezuur 22-24 AE, voor oliezuur 11,2 AE en voor elaidinezuur 12,2 AE, dus in overeenstemming met Langmuir; echter vinden Emir en Jean Perrin²⁾ voor oliezuur, ook door meting der monomoleculaire laag, 23 AE, hetwelk in overeenstemming is met de waarde 22 AE, die Bragg vindt met de Röntgenspectroscop.³⁾

De Röntgenspectrografische methode is echter voor vloeistoffen nog in een eerste stadium van ontwikkeling.⁴⁾ Het meten van het interferentiebeeld geeft aan of er bepaalde afstanden in de vloeistof regelmatig voorkomen. Dit blijkt gewoonlijk wel het geval te zijn, maar deze afstanden geven nog niet de lengte van het molecule. Bragg vindt voor het lengteverschil tusschen een C_n -en een C_{n+1} -zuur steeds dezelfde waarde van 1,0 AE; voor het verschil tusschen een C_n - en een C_{n+1} -ester echter is deze afstand constant 1,4 AE. Hieruit trekt hij de conclusie dat de ketenconstructie in een zuur anders is dan in een ester; dan zou echter bij een verestering de geheele keten moeten veranderen, en dit is noch uit chemisch, noch uit fysisch oogpunt erg waarschijnlijk.

Het is duidelijk dat deze metingen, die steeds meer toegepast worden, in deze meer gecompliceerde gevallen eerst dan licht kunnen brengen, wanneer met behulp van onderzoekingen aan eenvoudiger moleculen het juiste verband tusschen de gemeten karakteristieke afstand en de lengte van het molecule zal komen vast te staan.

In het feit dat de refractie van den oliezuurvorm iets hooger is dan van den elaidinezuurvorm ziet Bertram eenige aanwijzing voor de transconfiguratie van oliezuur. Theoretisch is een verband tusschen refractie of moleculaire refractie en configuratie niet duidelijk. Volgens de voor de polarisatie afgeleide formule (zie Hfdst. III) is de moleculaire refractie onafhankelijk van

1) Sheppard en Keenan. Nature 121 pag. 982 (1928).

2) Fahir Emir, pr. par Jean Perrin. Comtes Rendus 188, 1284 (1929).

3) W. Bragg. Nature 115 pag. 266 (1924).

4) J. R. Katz. Zeitschr. Ang. Chem. 41, pag. 329 (1928).
Chemiker Ztg. 51, pag. 381 (1928).

de molecuulstructuur, maar uitsluitend een functie van de bewegelijkheid der electronen. Kleine verschillen in brekings-index kunnen dan nog eenvoudig een gevolg zijn van kleine verschillen in het soortelijk gewicht in dezelfde richting. Het is daarom bij dergelijke beschouwingen noodzakelijk om het soortelijk gewicht in rekening te brengen, omdat de refractie van een aantal moleculen van het eene isomeer vergeleken moet worden met de refractie van *eenzelfde* aantal moleculen van het andere isomeer, wil men werkelijk een verschil tusschen de molecuulbouw hieruit afleiden. De kleine verschillen in moleculaire refractie, die gevonden zijn voor de zuren uit de oliezuurreeks, zijn echter, zooals Bertram zelf opmerkt, te onregelmatig om hieruit eenige conclusie te trekken. De iets hogere refractie van den oliezuurvorm is dus als een vermeerdering te beschouwen van het materiaal waarop de indeeling van òf alle cis òf alle trans berust; een directe conclusie eruit trekken is wel zeer empirisch.

Een kwestie, die nog betrekkelijk weinig aan de orde gesteld is, maar die toch van groot belang is, is die der stabiliteit. Böeseken en Belinfante¹⁾ schreven terecht dat het niet bekend is of de ongelijke groepen elkaar aantrekken dan wel afstooten; in het eerste geval is de cis-, in het tweede geval de transverbinding stabiel. Om hierin een inzicht te krijgen bereidden zij uit oliezuur en elaïdinezuur via alcohol, bromide en jodide de koolwaterstoffen. In deze laatste verbindingen zijn de groepen gelijk, en kunnen we dus verwachten dat de transverbinding stabiel zal zijn. Door voorzichtige oxydatie der koolwaterstoffen tot 9,10 diolen kon dan nog een bevestiging worden verkregen.

Experimenteel stuit men echter op groote moeilijkheden, zoolwel wat het verkrijgen van zuivere grondstoffen als wat de reductie, met name van alcohol tot bromide, betreft, zoodat dit onderzoek niet in korten tijd beëindigd is. Nader hierover zie Hfdst. VI.

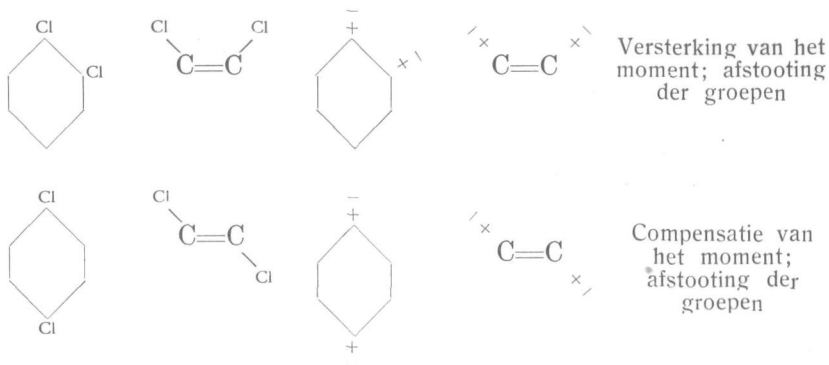
Nu is er echter in den vorm van dipoolmetingen een nieuwe en absolute methode ontstaan om de configuratie van cis-trans

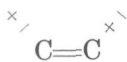
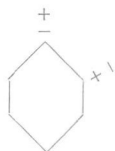
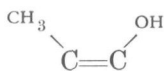
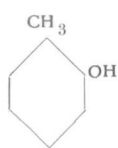
1) Rec. Trav. Chim. 45, 914 (1926).

isomeren te bepalen, terwijl ook langs dezen weg het inzicht in de stabiliteit van deze verbindingen verdiept kan worden, zoodat een gezamenlijke beschouwing op zijn plaats is.

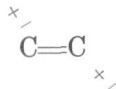
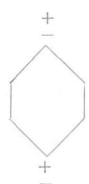
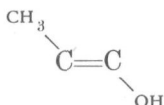
Zooals in Hfdst. II uiteengezet is, kan van cis-trans isomeren met normale substituenten, b.v. 1,2 dichlooraethyleen, de configuratie gevonden worden door gebruik te maken van het feit dat de transverbinding electricch gecompenseerd, en dus niet polair is, terwijl de cisverbinding een eindig, soms vrij groot moment heeft. Bij anormale substituenten (zie Hfdst. II) zijn de toestanden wat ingewikkelder, maar kan toch soms al een conclusie getrokken worden, terwijl deze mogelijkheid met het snel toenemende aantal gemeten momenten steeds grooter wordt. Deze conclusies kunnen vaak afgeleid worden uit het gedrag van dergelijke groepen in gesubstitueerde benzolderivaten; er is een zekere mate van overeenkomst tusschen b.v. cis- en trans-dichlooraethyleen en ortho- resp. paradichloorbenzol.

Uit de vectorieele dipooltheorie (Hfdst. II § 2) blijkt dat aan de groepen CH_3 en NH_2 een ander teeken toekomt tegengesteld aan dat van de groepen Cl , Br , J , OH , COOH , NO_2 , e.a., hetgeen zeggen wil dat CH_3 of NH_2 in parastand tegenover één der andere groepen niet de normale verzwakking resp. compensatie der groepmomenten zal geven, maar juist versterking, terwijl in orthostand verzwakking optreedt. We kunnen dit *schematisch* als volgt voorstellen:





Verzwakking van
het moment;
aantrekking der
groepen



Versterking van het
moment; aantrek-
king der groepen

Dipolen zullen elkaar steeds afstooten, indien de afstand tus-
schen gelijk geladen deelen kleiner is dan tusschen ongelijk

geladen deelen, zooals in den stand $\begin{pmatrix} + & - \\ + & - \end{pmatrix}$. In het andere

geval, dus $\begin{pmatrix} + & - \\ - & + \end{pmatrix}$, trekken ze elkaar aan.

Ofschoon toegegeven wordt dat er geenszins voldoende mate-
riaal aanwezig is, en er nog wel eenige bedenkingen zijn ook,
is het toch logisch om het volgende beeld op te stellen:

De onderlinge inwerking van twee groepen in digesubsti-
tueerde benzolen en aethylenen berust op het polaire karakter
dezer groepen.

Deze inwerking zal daarom zijn *afstooting*, indien de groepen
uit een oogpunt van vectorieele dipooltheorie hetzelfde teeken
hebben. Gelijke groepen zullen dus afstooten.

Deze inwerking zal zijn *aantrekking*, indien de groepen ver-
schillend teeken hebben.

In nauw verband hiermee staat de stabiliteit. Zooals opge-
merkt is, is een *cis*-verbinding stabiel, indien de groepen elkaar
aantrekken, en labiel indien ze elkaar afstooten. De consequen-
tie van het bovenomschreven beeld is dus dat het oliezuur, een
labiel 1,2 gesubstitueerd aethyleen met twee tegengestelde groe-

pen, de trans-configuratie moet hebben, en dat voor de reeks: oliezuur (I), oliezure aethylester (II), olie-alkohol (III), 1-broomoctodecyleen (IV), 1-joodoctodecyleen (V), octodecyleen (VI), geldt: I t/m V labiel, maar VI stabiel. Voor de afgeleiden van het elaidinezuur geldt het omgekeerde.

Nu is het echter opmerkelijk, dat bij deze derivaten van oliezuur en elaidinezuur de stabiliteit zoo snel toeneemt. Het oliezuur zelve is betrekkelijk labiel en kan gemakkelijk geëlaïdineerd worden. Bij de alcoholen zijn de verhoudingen reeds geheel anders. Bouveault en Blanc¹⁾ vermelden, dat zij olie-alkohol met veel moeite gedeeltelijk in elaidine-alkohol konden overvoeren; bij een herhaling van dit experiment is het mij na twee dagen doorleiden van NO_2 niet mogen gelukken om elaidine-alkohol te isoleeren. Het is dus te verwachten dat ook de cis-koolwaterstof een slechts weinig grootere energie-inhoud zal hebben dan de trans-koolwaterstof, zoodat elaidineeren vermoedelijk niet mogelijk is. Maar mocht dit wel zoo zijn, dan zou dus de „elaidine-koolwaterstof” „geëlaïdineerd” moeten kunnen worden tot de „olie-koolwaterstof!”

Er is op dit gebied nog een ruim arbeidsveld open. Meer inzicht in de dipoolverschijnselen wordt langzamerhand verkregen door het toenemende aantal metingen. De gedragingen van de groepen uiteten zich echter juist in afwijkingen van de normale, eenvoudigste rekenwijze der vectorieele dipooltheorie, en het blijft dan steeds opletten of niet deze afwijkingen nog andere oorzaken hebben. Mede omdat deze effecten onderdeelen zijn van het dipoleffect, is een groote nauwkeurigheid en uniformiteit der metingen absoluut noodzakelijk.

Een contrôle op de resultaten langs dezen weg kan eventueel verkregen worden uit metingen van de verbrandingswarmte. Een labiele verbinding heeft een iets grootere verbrandingswarmte dan het stabiele isomeer, en, zooals uit het werk van Verkade blijkt, kunnen ook hier uiterst kleine verschillen gecon-

1) Bouveault en Blanc. Comptes Rendus 137, 328 (1903).

Bull. Soc. Chim. Fr. (3) 31, 1210 (1904).

stateerd worden. Ook in deze materie is nog veel te doen, maar indien de ontwikkelingen gelijken tred houden, kan t.z.t. een combinatie van deze methoden tot positieve, elkaar bevestigende resultaten voeren.

Tenslotte nog een enkel woord over het Ramàn-effect bij cis-trans-isomeren.

Toen het volgende onderzoek begonnen was, was er van het Ramàn-effect nog slechts uiterst weinig bekend, maar al spoedig, nog sneller dan bij de dipoolmetingen, verschenen de publicaties over dit onderwerp. In het pas verschenen werk van Freudenberg over stereochemie¹⁾ beschrijft Dadiou de Ramàn-spectra van eenige cis-trans isomere aethyleenderivaten, en wel dihalogeenaethyleen en fumaarzure- en maleïnezure esters. Alhoewel een quantitative verklaring nog niet mogelijk is, is een verschil tusschen de spectra der cis-isomeren eenerzijds en die der trans-isomeren anderzijds toch duidelijk aanwezig, zoodat de kans groot is dat in de naaste toekomst ook langs dezen weg ophelderingen kunnen worden gegeven.

1) Leipzig, F. Deuticke, 1932.

HOOFDSTUK II.

DIPOOLMOMENT EN CONFIGURATIE.

§ 1. *Het moment als karakteristieke constante.*

Bij de verklaring van de meeste dipoolverschijnselen wordt aangenomen, dat het moment een grootheid is, uitsluitend afhankelijk van den bouw van het molecule. Reeds enkele jaren geleden werd dit ernstig in twijfel getrokken, en zijn er onderzoekingen gepubliceerd over den invloed van de temperatuur en van verschillende oplosmiddelen op de grootte van het moment.¹⁾ Resumeerende kan gezegd worden:

a. Het moment als zoodanig is geen zuivere karakteristieke grootheid, maar heeft bij verschillende temperaturen, in verschillende oplosmiddelen, of in dampvorm, verschillende waarden, vooral bij grootere en meer gecompliceerde moleculen.

b. De afwijkingen zijn zeer klein, en blijven bij vele waarnemingen van dezelfde orde van grootte als de meetfouten. Een gevolg hiervan is weer dat enkele publicaties met elkaar in strijd zijn.

Bij een nadere beschouwing van de oorzaak van het moment worden deze afwijkingen wel duidelijker. Nemen we een heteropolair molecule²⁾ als het zoutzuurmolecule, dan is daarbij de toestand als volgt:

De binding wordt veroorzaakt door de Coulomb'sche aan-

1) Jung en Schleede. Zeitschr. Phys. Ch. B.4 pag. 207-216 (1930).

Werner. Zeitschr. Phys. Ch. B.4 pag. 393-400 (1930).

Hassel en Naeshagen. Zeitschr. Phys. Ch. B.8 pag. 357-364.

Williams. Phys. Zeitschr. 29, 174 (1928).

2) Over heteropolaire en homoöpolaire bindingen zie v. Arkel en de Boer, Chemische Binding pag. 287 e.v.

trekking tusschen H-ion en Cl-ion. Het Cl-ion heeft een electronenwolk, welke gemakkelijk gedefformeerd kan worden, vooral in het sterke veld van het H-ion. Dat deze deformatie aanzienlijk is, kan met een eenvoudige berekening aangetoond worden.¹⁾ Uit absorptiemetingen in het ultra-roode spectrum volgt voor den kernafstand der ionen in het HCl molecule $1,27 \cdot 10^{-8}$ c.m. De lading van een ion is $4,77 \cdot 10^{-10}$ e.s.e.; het dipoolmoment zou dus moeten zijn $6,06 \cdot 10^{-18}$, terwijl gemeten is $1,03 \cdot 10^{-18}$. De oorzaak is: de electronenwolk is verschoven in de richting van het H-ion; de binding is niet meer zuiver heteropolair.

Opgemerkt moet hier worden, dat eenvoudigheidshalve een statisch electronenbeeld gebruikt wordt. Alhoewel als direct voorbeeld onjuist, is het toch ter verduidelijking goed te gebruiken, en geeft het de onderlinge verhouding der feiten in logisch verband weer.

Een ander uiterste is een zuiver homoöpolair molecule als b.v. het stikstofmolecule. Hierin zijn geen ionen aanwezig, en er is dus geen sprake van daardoor veroorzaakte polarisatie. De ladingsverdeeling is symmetrisch; het molecule is niet polair.

Een eenvoudig molecule heeft dus een moment 0 als de bindingen homoöpolair zijn. Bij meer samengestelde moleculen komt er een tweede factor bij. Het moment wordt dan bepaald door de combinatie van de verschillende polaire groepen (zie § 2), dus door hun plaats en bindingsrichting. In enkele gevallen is het moment dan toevallig nul, (bijv. bij para dichloorbenzol), maar gewoonlijk heeft het een eindige waarde. Deze waarde nu is niet *absoluut* karakteristiek, maar kan uiterst kleine verschillen vertoonen, in verband met kleine veranderingen van plaats en richting der het moment bepalende groepen.

Slechts in enkele gevallen is een grootere afwijking gevonden, als gevolg van draaing om de C-C binding²⁾.

1) P. Debye, Polare Molekeln. pag. 69.

2) Smyth, Journ. Am. Chem. Soc. 53, 4242 (1931).
Zahn, Phys. Rev. 38, 521 (1931).

Voor configuratiebepalingen zijn deze secundaire afwijkingen niet van direct belang. In het aanschouwelijk beeld der vectorieele dipooltheorie, zooals in § 2 geschetst, kan het moment onafhankelijk van eenigerlei invloed gesteld worden, temeer waar het gewoonte geworden is steeds bij 20° C. vergelijken-derwijs te werken.

§ 2. *Over de vectorieele samenstelling van dipoolmomenten uit groepmomenten.*

De praktische toepassing van dipoolmetingen voor configuratiebepalingen berust op het feit, dat zeer spoedig bleek, dat de momenten van meer samengestelde moleculen berekend kunnen worden door vectorieele samenstelling van de verschillende in het molecule aanwezige polaire groepen. In het begin gaf dit nogal eens tot foutieve resultaten aanleiding; later werd daar de oorzaak van gevonden, zoodat nu reeds van te voren voorspeld kan worden of een moment te berekenen is en zoo ja, hoe groot het dan ongeveer is.

Deze theorie legt het eigenlijke verband tusschen configuratie en dipoolmoment van moleculen *met meer dan één polaire groep*. Over de groepmomenten zelf zegt de theorie niets; dit is een kwestie van atoomphysica, waarmee slechts in eenvoudige gevallen in dezen iets bereikt kan worden.

Zooals reeds in de inleiding werd opgemerkt is voor een dergelijke hypothese een groote hoeveelheid materiaal noodig, die nog niet voldoende aanwezig is. De hoofdlijnen liggen echter vast, rustend op de volgende waarnemingen:

1. Verzadigde aliphatische koolwaterstoffen zijn niet polair.
2. Het moment van homologe reeksen is nagenoeg constant.

Deze twee punten staan met elkaar in verband. Immers, het is in een verzadigde koolwaterstof steeds mogelijk H door CH₃ te vervangen zonder dat er iets gebeurt. Dit bleek ook op te gaan voor electrisch asymmetrische moleculen, zooals bijv. de alkoholen. Indien van aethylalkohol een H door CH₃ vervangen

wordt, zoodat we propylalkohol krijgen, verandert het moment niet. Sterke afwijkingen van dezen regel zijn nooit gevonden, wel kleine; de invloed der koolwaterstof-radicalen is echter gering.

Dit tweede punt voert logisch naar het aannemen der z.g. groepmomenten. Immers als alle alcoholen dezelfde μ hebben, en wel $1,7 \cdot 10^{-18}$ e.s.e., kunnen we zeggen: het moment der hydroxylgroep is $1,7 \cdot 10^{-18}$, waarmee we dan bedoelen: indien we van een koolwaterstof een H-atoom door de hydroxylgroep vervangen, krijgt het molecule een moment $1,7 \cdot 10^{-18}$ e.s.e.

Komen er nu in een molecule méér dergelijke groepen voor, dan blijkt, dat het resulterende moment te vinden is door de groepmomenten vectorieel samen te stellen. De vectorrichting moet eerst empirisch gevonden worden; hij loopt natuurlijk door de beide polen van het groepmoment.¹⁾

In eerste instantie zijn de volgende regels opgesteld, rustende op metingen aan digesubstitueerde benzolderivaten en de in punt 3 genoemde hypothese van Eucken en Meyer²⁾:

1. Het moment van een molecule kan uit de „momenten” der erin voorkomende groepen door vectorieele samenstelling gevonden worden.
2. De grootte der groepmomenten kan bepaald worden door metingen aan monogesubstitueerde aliphatische koolwaterstof en benzol.
3. De groepmomenten moeten worden voorgesteld door vectoren, die liggen *in de bindingsrichting* der groepen.
4. Het teeken der vector kan gevonden worden door metingen aan digesubstitueerd benzol.

Op deze wijze zijn de in tabel II verzamelde waarden berekend; tabel I geeft aan hoe de verschillende groepmomenten gevonden zijn³⁾. Volledig zijn deze tabellen geenszins; ze zijn als kort voorbeeld bedoeld.

1) Højendahl. Phys. Zeitschr. 30 (1931) pag. 391-397.

2) Eucken en Meyer. Phys. Zeitschr. 30 (1931) pag. 397-402.

3) De momenten zijn grotendeels ontleend aan de tabellen in C. P. Smyth. Dielectric constant and molecular structure. New-York 1931, en Debye, Polare Molekeln. Hier zijn ook de verdere literatuuropgaven te vinden.

Tabel I.

Groep	Verbinding	μ	Groep- moment	Groep	Verbinding	μ	Groep- moment	
Cl	C_2H_5Cl	2,0		OH	C_2H_5OH	1,70		
	C_3H_7Cl	1,9			C_3H_7OH	1,66		
	C_4H_9Cl	1,9	1,9		C_4H_9OH	1,65		
	C_6H_5Cl	1,5	1,5		$C_5H_{11}OH$	1,7		
Br	C_2H_5Br	1,8			$C_6H_{13}OH$	1,6		
	C_3H_7Br	1,8			$C_7H_{15}OH$	1,71		
	C_4H_9Br	1,9	1,8		$C_8H_{17}OH$	1,68		
	C_6H_5Br	1,5	1,5		$C_9H_{19}OH$	1,6		
					$C_{10}H_{21}OH$	1,6		
J	C_2H_5J	1,7			$C_{11}H_{23}OH$	1,7		
	C_3H_7J	1,6			$C_{16}H_{33}OH$	1,66		
	C_4H_9J	1,7	1,7		$C_{18}H_{35}OH$	1,71	1,7	
	C_6H_5J	1,3	1,3		C_6H_5OH	1,70	1,7	
CH_3	$C_6H_5CH_3$	0,4	0,4		C=O	CH_3COCH_3	2,80	
						$CH_3CO C_2H_5$	2,79	
						$C_2H_5CO C_2H_5$	2,72	
NH_2	$C_2H_5NH_2$	1,3		$CH_3CO C_3H_9$		2,73		
	$C_3H_7NH_2$	1,4		$C_3H_7CO C_3H_7$		2,73		
	$C_4H_9NH_2$	1,3		$C_2H_5CO C_4H_9$		2,78		
	$C_5H_{11}NH_2$	1,3	1,3	$CH_3CO C_5H_{11}$		2,59		
	$C_6H_5NH_2$	1,6	1,6	$CH_3CO C_6H_{13}$		2,70		
				$(CH_3)_3CCO C(CH_3)_3$		2,75		
			$CH_3CO C_9H_{19}$	2,69		2,7		
			$C_6H_5CO C_6H_5$	2,95		2,9		

Tabel II.

Substituenten		ortho		meta		para	
		ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
Cl	Cl	2,7	2,3	1,6	1,5	0	0
Br	Br	2,6	2,0	1,5	1,4	0	0
J	J	2,2	1,7	1,3	1,0	0	0
Cl	Br	2,6	2,1	1,5	—	0,1	0
Cl	J	2,5	1,9	1,4	—	0,2	—
Br	J	2,4	1,8	1,4	—	0,2	0,5
CH ₃	CH ₃	0,7	0,6	0,4	0,4	0	0
CH ₃	Cl	1,3	1,4	1,7	1,7	1,9	1,9
CH ₃	Br	1,3	1,5	1,7	1,7	1,9	1,9
CH ₃	OH	1,5	1,5	1,9	1,7	2,1	1,8
NH ₂	NH ₂	2,8	—	1,6	—	0	0
NO ₂	NO ₂	6,8	—	3,9	3,8	0	0
NO ₂	NH ₂	3,3	4,4	4,8	4,7	5,4	7,1
NO ₂	Cl	4,9	3,8	3,4	3,2	2,3	2,4
COOCH ₃	COOCH ₃	3,1	2,3	1,8	—	0	2,2
COOCH ₂	NH ₂	1,7	—	2,9	2,4	3,2	3,3
CHO	CHO	4,9	4,5	2,8	2,8	0	2,4
OCH ₃	OCH ₂	2,1	1,3	1,2	1,6	0	1,7

Een beschouwing van dit materiaal doet begrijpen dat, met hun bekendmaking, er ernstige twijfel rees betreffende het nut van dergelijke berekeningen. Toch is dit niet geheel gerechtvaardigd, want voor de afwijkingen kan een begrijpelijke oorzaak gevonden worden, waardoor de theorie niet onjuist, maar slechts wat uitgebreid wordt.

Allereerst blijkt uit deze en andere gegevens, dat de groepen CH₃ en NH₂ een teeken hebben tegengesteld aan dat van alle

andere groepen. Het is gewoonte geworden de groepen CH_3 en NH_2 van een + teeken, de anderen van een — teeken te voorzien. Staan ze in parastand met een der anderen dan zullen de momenten elkaar dus versterken, in orthostand daarentegen verzwakken. Dit vindt een verklaring in de aanname dat het moment bij deze groepen in anderen zin gericht is; door inductie der negatieve groepen kan in para-stand bovendien nog versterking, in ortho-stand verzwakking optreden.

Ten tweede blijkt dat voor ortho-verbindingen de berekening te hoge waarden levert. Een dergelijk verschijnsel treedt ook op bij gesubstitueerde aethylenen. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in een deformatie van het geheele molecule door onderlinge afstooting der beide groepen. De hoek tusschen de vectoren wordt hierdoor grooter; het moment daalt. Reeds in meta-stand is van dit effect niet veel te merken; het treedt dus alleen op, indien de groepen dicht bij elkaar staan, zooals ook in eenvoudige aethyleenderivaten.

Ten derde is het duidelijk dat deze berekeningen alleen zin hebben, indien de vectorrichtingen der groepmomenten *samen-vallen met de bindingsrichtingen*. Indien de groep uit slechts één atoom bestaat, is dit steeds het geval; overigens alleen als het verbindende atoom *niet of moeilijk deformeerbaar is*. Is dit wel het geval dan treedt een hoekvalentie op, zooals zoo typisch bij zuurstof, en maakt de vector een hoek met de valentierichting. Om het moment te kunnen berekenen is dan niet alleen deze hoek noodig, maar ook de hoek, die de vector met het vlak door de benzolkern maakt; dit laatste gegeven is gewoonlijk niet te verkrijgen, en van een berekening moet worden afgezien; eenige schatting kan nog wel gemaakt worden.

Aan de hand van deze uitbreiding kunnen nu de gekozen voorbeelden (zie tabel II) als volgt toegelicht worden:

Stellen we de beide groepmomenten μ_1 en μ_2 , dan is voor het ideale geval:

$$\text{ortho: } \mu_0^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2 \quad (= \mu \sqrt{3} \text{ als } \mu_1 = \mu_2)$$

$$\text{meta: } \mu_m^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1 \mu_2 \quad (= \mu \text{ als } \mu_1 = \mu_2)$$

$$\text{para: } \mu_p = \mu_1 - \mu_2 \quad (= 0 \text{ als } \mu_1 = \mu_2)$$

Ortho dichloorbenzol is dus gedefformeerd; stellen we de hoek

tusschen de vectoren = φ dan is φ globaal te berekenen uit:

$$\mu_0^2 = 2\mu^2 (1 + \cos\varphi)$$

waaruit $\varphi = 88^\circ$.

Ook de meta verbinding is iets gedefformeerd; uit

$$\mu_m^2 = 2\mu^2 (1 + \cos\varphi)$$

volgt $\varphi = 124^\circ$; deze afwijking is dus reeds klein.

De overige halogeniden vertoonen allen hetzelfde beeld. De para-verbindingen bij verschillende substituenten staan te dicht bij nul om een eindig moment te kunnen bepalen. Bij parabroomjoodbenzol bijv. is 0,2 berekend en 0,5 gemeten een normale overeenstemming (zie hierover Hoofdstuk V).

De drie xylolen vertoonen een normaal beeld. Bij chloortoluol echter hebben we een voorbeeld van tegengestelde vectorteekens. In deze gevallen wordt het moment der ortho-verbindingen iets te hoog gevonden. De oorzaak hiervan is niet duidelijk. Immers, inductie geeft in ortho-stand juist verzwakking van het resulterend moment, terwijl deformatie, die hier zóó moet zijn dat de hoek tusschen de groepen kleiner wordt (dus tusschen de positieve richtingen der vectoren groter) eveneens verzwakking geeft.

Of bij NH_2 en NO_2 vectorrichting en bindingsrichting steeds samen vallen, is uit tabel II niet met zekerheid af te leiden. Volgens de recente metingen van Tiganik¹⁾ aan diamino-benzolen en amino-halogeenebenzolen maakt het moment van NH_2 een hoek van $\pm 40^\circ$ met de valentierichting. Bij NO_2 schijnen valentierichting en bindingsrichting samen te vallen, daar dinitrobenzol niet polair is. Voor paranitraniline vindt Tiganik $6,4 \cdot 10^{-18}$; de waarde $7,1 \cdot 10^{-18}$ is gemeten door Höjendahl²⁾, die echter, zooals hij zelf beschrijft, niet zeer nauwkeurig meten kon.

Bij de kresolen zien we afwijkingen als gevolg van de hoekvalentie van het zuurstofatoom. Bij zuurstof is deze hoek wel geheel als feit te accepteren (immers, anders waren water en aether niet polair); hierdoor worden deze berekeningen in de war gestuurd.

1) Tiganik. Zeitsch. Phys. Ch. B.14 Pag. 135 (1931).

2) Diss. Kopenhagen 1928.

Tabel III.

Verbinding.		moment
aethyleen		0
1,2 dichlooraethyleen	cis	1,85
	trans	0
1,2 dibroomaethyleen	cis	1,35
	trans	0
1,2 dijoodaethyleen	cis	0,75
	trans	0
1,2 chloorbroomaethyleen	cis	1,55
	trans	0
1,2 chloorjoodaethyleen	cis	1,27 ¹⁾
	trans	0,57
1,1 dichlooraethyleen		1,18
1,1 di-p-chloorphenylaethyleen		1,39
α butyleen		0,37
trimethylaethyleen		0,47
phenylaethyleen		0,2 ± 0,2
1 1 diphenylaethyleen		0,5 ± 0,2
1,2 diphenylaethyleen	cis	0,2
	trans	0
triphenylaethyleen		0,6 ± 0,2
tetraphenylaethyleen		0
fumaarzure diaethylester	(trans)	2,40
maleïnezure diaethylester	(cis)	2,56

1) Errera. Phys. Zeitschr. 29, 689, 1928. Hier wordt het andersom opgegeven, maar dit is vermoedelijk een vergissing.

Zeer sterk komen deze afwijkingen naar voren bij verbindingen als phtaalzure- en terephtaalzure methylesters en bij methylaethers van pyrocatechine, resorcine en hydrochinon. Deze metingen zijn dus niet in strijd met de vectorieele dipooltheorie, maar komen slechts op een terrein waar berekeningen, in verband met de verschillende standen, die mogelijk zijn — ook ten opzichte van het vlak van de benzolkern — geen resultaat kunnen geven. Er kan omgekeerd wel uit het dipoolmoment e.e.a. afgeleid worden omtrent den waarschijnlijksten stand der groepen, maar dergelijke metingen doen niet mee aan het completeren der vectorieele dipooltheorie.

Analoge verschijnselen als bij digesubstitueerde benzolderivaten komen voor bij cis-trans isomere aethyleenderivaten. De gemeten verbindingen zijn aangegeven in tabel III.

Er valt uit af te leiden, dat voor normale gelijke substituenten $\mu_{\text{trans}} = 0$, terwijl voor verschillende substituenten steeds $\mu_{\text{trans}} < \mu_{\text{cis}}$. Het is nog niet te zeggen of bij anormale substituenten, waar dus de vectorrichting afwijkt van de bindingsrichting, ook steeds $\mu_{\text{trans}} < \mu_{\text{cis}}$; dit zal onder bepaalde omstandigheden zeker niet het geval zijn.

Men kan hier voorloopig nog minder rekenen dan bij benzolderivaten. Als we de cis-dihalogeenderivaten samenstellen onder aanname van een hoek van 70° tusschen de vectoren dan vinden we waarden die veel te hoog zijn. Het is wel vrij zeker, dat de groepen, zoo dicht bij elkaar, elkaar sterk afstooten, maar of de veel lagere experimenteele waarden niet mede door een invloed der dubbele binding veroorzaakt worden, is niet zonder meer te zeggen.

Relatief kunnen wel conclusies worden getrokken, zooals blijkt uit tabel IV; de absolute waarden der berekende hoeken hebben echter weinig beteekenis.

Tabel IV.

Verbinding	Groepmoment	Vectorhoek	Afwijking
cis dichlooraethyleen	1,9	122°	52°
cis dibroomaethyleen	1,8	134°	64°
cis dijoodaethyleen	1,7	155°	85°

Dat de joodatomen verder uit elkaar staan, terwijl het groepmoment toch kleiner is, kan wijzen op sterische hindering.

Zooals reeds vermeld is het moment van verzadigde aliphatische koolwaterstoffen 0. Dit houdt in, dat men daar steeds H door CH_3 kan vervangen zonder dat hierdoor elektrische asymmetrie optreedt.

Bij substitutie in benzol gaat deze regel niet op, zoodat dus toluol een eindig moment heeft. Bij substitutie in aethyleen treedt een analoog verschijnsel op. Ware dit niet zoo, dan zouden α butyleen en trimethylaethyleen niet polair zijn, hetgeen wel het geval is. De beide aan de dubbel gebonden C-atomen bevestigde H-atomen en het veld der dubbele binding zullen elkaar ongetwijfeld beïnvloeden, waardoor H en CH_3 elkaar niet meer compenseeren, zoomin als H en C_6H_5 . De invloed van methyl schijnt haast nog wel grooter te zijn dan van phenyl, gezien de zeer lage waarden bij de phenylderivaten¹⁾.

In het kort volgen hier nog eens alle regels, die den huidige stand der theorie aangeven:

1. Verzadigde aliphatische koolwaterstoffen zijn niet polair.
2. Het moment van de termen eener homologe reeks is constant.
3. Van een meer samengestelde verbinding kan het moment gevonden worden door vectorieele samenstelling der groepmomenten.
4. De grootte der groepmomenten kan gevonden worden uit monosubstitutieproducten van koolwaterstoffen.
5. Indien de groep uit één atoom bestaat, valt de vectorrichting met de bindingsrichting samen.
6. Indien de groep uit meerdere atomen bestaat valt de vectorrichting alleen dan samen met de bindingsrichting als het verbindend atoom geen hoekvalentie heeft.
7. Het teeken van het groepmoment is te vinden door meting van digesubstitueerde benzolen.

1) Smyth en Dornte. Journ. Am. Chem. Soc. 53 Pag. 1296-1304.

HOOFDSTUK III.

BEREKENING VAN HET ELECTRISCH MOMENT UIT DE EXPERIMENTEELE GEGEVENS.

§ 1. *Bepaling bij constante temperatuur.*

Beschouwen we een condensator met tusschen de platen een stof met de diëlectrische constante ϵ , dan zijn de hoofdformules die hiervoor gelden:¹⁾

$$D = E + 4\pi I. \quad (1).$$

$$\epsilon = \frac{D}{E}. \quad (\text{definitie van } \epsilon). \quad (2).$$

$$F = E + \frac{4\pi}{3} I. \quad (3).$$

waarin beteekenen:

- D diëlectrische verschuiving.
- E veldsterkte.
- I electrisch moment per volume-eenheid.
- ϵ diëlectrische constante.
- F inwendige veldsterkte.

De laatste vergelijking geldt voor den verdunden toestand, dus voor een verdund gas of voor een verdunde oplossing, althans als de onderlinge attractie der moleculen verwaarloosd kan worden. Veiligheidshalve is het gewensch, dat deze voorwaarde bij verdere afleidingen en toepassingen steeds gehandhaafd blijft.

Nu denke men zich tusschen de condensatorplaten een stof, die niet polair is, b.v. verdunde stikstof. Tengevolge van de op het molecule werkende kracht F zal de electronenwolk gedeformeerd worden, waardoor er in het molecule een moment geïn-

¹⁾ Zie P. Debye. Polare Molekeln. Leipzig 1929. Daar de afleidingen daar uitgebreid vermeld zijn, worden ze verder slechts schematisch aangegeven.

duceerd wordt in de richting van het veld. Gemiddeld is dit moment voor te stellen door:

$$\bar{m} = a F. \quad (4).$$

De grootheid a is karakteristiek voor het molecule, en wordt genoemd de polariseerbaarheid of deformeerbaarheid.

Zijn er nu n moleculen per cm^3 aanwezig, dan is:

$$I = n m = n a \left(E + \frac{4\pi}{3} I \right). \quad (5).$$

(5), (1) en (2) geven:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n a \quad (6).$$

Verg. (6) is reeds lang bekend als de vergelijking van Clausius-Mosotti.¹⁾ In dezen vorm is hij dus geldig voor niet-polaire moleculen in den verdunnen toestand.

Vermenigvuldigen we beide zijden der vergelijking met M/d , dan krijgen we:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N a \quad (7).$$

waarin N is het getal van Avogadro ($6,06 \cdot 10^{23}$).

De uitdrukking $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ wordt genoemd de polarisatie p , terwijl

onder moleculaire polarisatie P verstaan wordt de term $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$

Daar a een karakteristieke constante is, is het duidelijk dat de moleculaire polarisatie onafhankelijk is van de temperatuur.

Het bleek nu, dat de wet van Clausius-Mosotti slechts voor een beperkt aantal stoffen geldig was; voor vele andere was de moleculaire polarisatie evenredig met $1/T$. Debye heeft de formule van Clausius-Mosotti dusdanig uitgebreid, dat ook deze tweede groep stoffen er in ondergebracht werd.

1) O. F. Mosotti. Mem. di mathem. e fisica in Modena 24, II, 49, (1850).

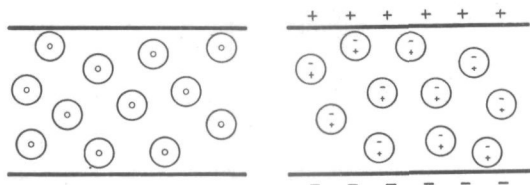


Fig. 1.

We beschouwen weer een condensator met tusschen de platen moleculen van een niet-polaire stof. Eenvoudigheidshalve stellen we deze stof voor door bolletjes met de positieve en negatieve centra in het middelpunt. Geven we nu de condensatorplaten een lading, dan verschuift, zooals reeds gezegd, de electronenwolk, en wordt een moment geïnduceerd. (zie fig. 1). Zoodra de condensatorplaten niet meer geladen zijn, is het moment verdwenen.

Geheel anders wordt dit beeld echter, als we de moleculen reeds van te voren van een onafhankelijk dipoolmoment voorzien. De verbindingslijn van positieve en negatieve centra zal in 't algemeen niet samenvallen met de richting van de krachtlijnen; zoodra het veld verschijnt zal het molecule dus een koppel ondervinden, waardoor het gedraaid wordt. Het molecule wordt gericht, ofwel georiënteerd. Tevens echter wordt door de tegengesteld gerichte krachten, die het molecule ondervindt, het reeds aanwezige moment ook nog vergroot, dus het molecule wordt, evenals in het eerste geval, gedeformeerd. (zie fig. 2).¹⁾

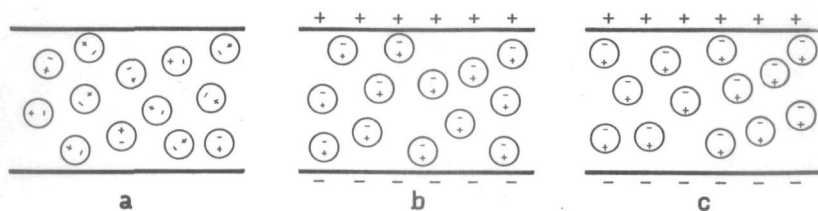


Fig. 2.

¹⁾ De figuren zijn ontleend aan een artikel van Smyth, Chem. Rev. 6, pag. 549, 1930.

De werkelijkheid komt met dit statische beeld natuurlijk niet overeen. Als gevolg van de warmtebeweging zijn de moleculen steeds draaiende; wordt er nu een veld aangelegd, dan zullen de dipolen wat langer in de veldrichting vertoeven dan tevoren, waardoor het oriëntatie-effect veroorzaakt wordt.

Houden we verder gemakshalve vast aan het statische beeld (dat kan als geheel overgezet worden in het dynamische, maar is dan niet meer zoo gemakkelijk voor te stellen), dan wordt het principieele verschil tusschen deze beide gevallen dit, dat het eerste alleen een electronenbeweging is, het tweede bovendien nog een molecuulbeweging. De electronenbeweging wordt door de temperatuur niet beïnvloed, wel echter de draaiing van het molecule. Deze wordt door de warmtebeweging tegenwerkt, dus het is te begrijpen, dat de oriënteringspolarisatie afneemt bij toenemende temperatuur.

Waar nu voor een niet-polaire stof de formule geldt:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha$$

leidt Debye voor een polaire stof af:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (8)$$

Hierin is μ het elektrisch moment, T de absolute temperatuur, en k de constante van Boltzmann. ($k = \frac{R}{N} = 1,37 \cdot 10^{-16}$).

α_0 bepaalt de deformatie.

$\frac{\mu^2}{3kT}$ bepaalt de oriëntatie.

Deze formule geldt algemeen voor elke stof in den verdunnen toestand. Is de stof niet polair, dan is $\mu = 0$, en krijgen we weer de formule van Clausius-Mosotti.

Form. (8) is afgeleid voor een star elektrisch systeem; dit is echter in het algemeen niet zoo. Ook het molecule zal onder invloed van het aangelegde veld gedefformeerd worden, alhoewel veel minder dan de electronenwolk. We kunnen zoo de α splitsen in drie deelen:

a_E het aandeel der electronenverschuivingen.

a_A het aandeel der atoomverschuivingen.¹⁾

a_R het aandeel der radicaalverschuivingen.²⁾

Indien we dit alles in rekening brengen, en tevens beide leden met M/d vermenigvuldigen, dan krijgen we:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N a_E + \frac{4\pi}{3} N a_A + \frac{4\pi}{3} N a_R + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$$

of wel:

$$P = P_E + P_A + P_R + P_O \quad (8a)$$

De totale moleculaire polarisatie P is dus gelijk aan de som van electronen-, atoom-, radicaal- en oriënteringspolarisatie. Indien we nu meten met een wisselveld, dan hangt het van de frequentie af, wát we meten. Voor lange t/m korte radiogolven nemen alle genoemde factoren deel aan de moleculaire polarisatie, en meten we dus alles tegelijk. Verhoogen we echter geleidelijk de frequentie, dan komen we op een punt, dat de dipolen de wisselingen van het veld niet meer kunnen volgen; de term P_O verdwijnt dan. (zie Hfdst. V § 1). De term P_R verdwijnt vermoedelijk in het gebied der warmtegolven, P_A in het ultra-rood, en P_E tenslotte ver in het ultra-violet.³⁾

Voor zichtbaar licht geldt dus de betrekking:

$$P = P_E.$$

Volgens Maxwell is:⁴⁾

$$n = \sqrt{\epsilon}$$

mits brekingsindex en diëlectrische constante bij dezelfde golflengte gemeten worden.

$$\text{Dit geeft:} \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = P_E,$$

en we zien dus, dat dan de electronenpolarisatie numeriek gelijk is aan de moleculaire refractie.

1) K. Höjendahl. Diss. Kopenhagen 1928.

2) Jung en Schleede. Zeitschr. Phys. Chem. B 4, pag. 207.

3) Höjendahl, loc. cit. pag. 16.

4) Treatise on Electricity and Magnetism, 2, 396. (1881).

Verhoogten we nu de golflengte weer tot buiten het zichtbare gebied, zoodat tenslotte de oriëntering weer een rol gaat spelen, dan kan P_E nog gevonden worden door de brekingsindex bij verschillende golflengten te meten, en dan te extrapoleren. Deze extrapolatie is echter, in verband met de onbekende ultrarode absorptiegebieden, nogal onnauwkeurig. Is nu maar de term P_O nogal groot, dan kan zoowel dit verschil als de atoom- en radicaal polarisatie verwaarloosd worden, en is:

$$P = \text{mol. refr.} + P_O$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} + \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \quad (9)$$

Dit levert een van de eenvoudigste en meest toegepaste methoden om μ te meten. Echter komt het er feitelijk op neer, dat men alles verwaarloost, wat men niet meten kan; dit houdt natuurlijk een beperking in zich.

Voor groote moleculen is a priori te verwachten, dat de term P_A ook grooter zal zijn. Verder is de verwaarloozing des te minder geoorloofd, naarmate P_O klein is;¹⁾ daar deze term evenredig is met μ^2 , is de invloed van een afname van μ nogal groot.

Werner gaat uit van het principe dat, indien de polarisatie van de vaste stof gemeten wordt, het oriënteringseffect nul is, maar dat alle andere termen gelijk blijven. Het dipoolmoment is zoo natuurlijk heel eenvoudig te vinden.²⁾

Een bezwaar hiertegen is echter, dat in een vaste stof de moleculen elkaar sterk zullen beïnvloeden, waardoor toepassing van form. (9) ontoelaatbaar wordt. Dat hierdoor onjuiste resultaten verkregen kunnen worden blijkt wel uit het feit, dat Werner voor HCN de P_A even groot als de P_E vindt; in vast HCN veroorzaakt het ionenrooster een P_A die veel grooter is dan in gasvormig HCN.

Deze methode heeft dan ook geen navolging gevonden.

Volgens form. (9) is de polarisatie van een groot aantal stoffen uit metingen in den verdunden gastoestand berekend.

1) Estermann. Zeitschr. Phys. Chem. B. 1. pag. 133.

2) Zeitschr. Phys. Chem. B. 4. pag. 371.

Uit de resultaten blijkt dat de verwaarloozingen in eerste instantie toelaatbaar zijn, daar niet dan slechts uiterst kleine afwijkingen werden gevonden.

Aanvankelijk was de toepassing beperkt tot verdunde gassen, maar weldra bleek, dat ook stoffen, die zich niet in den verdunden gastoestand laten brengen, toch heel goed gemeten kunnen worden, n.l. opgelost in een niet-polair oplosmiddel. De analogie tusschen een verdund gas en een verdunde oplossing verschijnt ook hier weer. Het is natuurlijk noodig om als oplosmiddel een niet-polaire stof te kiezen, daar anders de op de dipolen werkende inwendige veldsterkte F mede door het veld rondom de dipolen van het oplosmiddel veroorzaakt wordt, hetgeen moeilijk in formules vast te leggen is. Er zijn wel metingen dienaangaande gedaan, maar de interpretatie wordt dan veel ingewikkelder.

We nemen dus een niet-polair oplosmiddel, b.v. benzol, cyclohexaan, tetrachloorkoolstof, hexaan, heptaan e.d., en lossen hierin een aantal dipolen op. De concentratie drukken we uit in breukdeelen van grammoleculen, voorgesteld door f_1 voor het oplosmiddel, en f_2 voor de opgeloste stof. Steeds is dus $f_1 + f_2 = 1$.

Bij alle verdere notaties beduidt de index 1 het oplosmiddel, 2 de zuivere opgeloste stof, en 12 de oplossing.

Een eenvoudige afleiding geeft dan: ¹⁾

$$P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2 \quad (10).$$

waarin

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d_{12}}$$

Combinatie van (9) en (10) geeft:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} &= f_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{d_1} + f_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{d_2} + \\ &+ f_2 \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \quad (11). \end{aligned}$$

1) Debye, loc. cit. pag. 46.

waarin dus voor P_1 en P_2 de waarden uit (9) zijn ingevuld.

Volgens (11) kan het dipoolmoment berekend worden door te meten:

van de oplossing:	diëlectrische constante en soortelijk gewicht.
van het oplosmiddel en	}
v. d. opgeloste stof	

Dit geeft een groot aantal metingen, terwijl bovendien de formule niet geheel juist is. Immers, voor het oplosmiddel is ingevuld:

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{d_1}$$

hetwelk voor benzol, waarvan de atoompolarisatie toevallig nogal groot is, niet het geval is.

Beter is het te schrijven:

$$P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2$$

en dan form. (8) alleen toe te passen, waar dit toelaatbaar is, dus alleen voor de opgeloste stof.

Geeft:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} &= f_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} + f_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{d_2} + \\ &+ f_2 \frac{4 \pi N \mu^2}{9kT} \end{aligned} \quad (12)$$

De toepassing van deze formule heeft nog het bezwaar, dat de brekingsindex en het soortelijk gewicht van de zuivere stof gemeten moeten worden; dit kan echter gemakkelijk onderzocht worden.

Stellen we:

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} = f_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{d_1} + f_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{d_2} \quad (13)$$

hetgeen voor verdunde oplossingen steeds goede resultaten geeft, dan krijgen we, gecombineerd met (12):

$$\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} + \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} -$$

$$- f_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1}{d_1} + f_2 \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}$$

ofwel:

$$\frac{4\pi N}{9kT} f_2 \mu^2 = \left[\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} - \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \right] \frac{M_{12}}{d_{12}} -$$

$$- f_1 \left[\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right] \frac{M_1}{d_1} \quad (14)$$

Uit deze formule blijkt duidelijk, hoe het electrisch moment der opgeloste stof gevonden wordt door wel in oplossing te meten, maar bij de berekening den invloed van het oplosmiddel te elimineeren. De tweede term is een correctieterm in verband met het feit, dat de atoompolarisatie van het oplosmiddel niet verwaarloosd mag worden. Deze term moet eens en vooral voor het gebruikte oplosmiddel bepaald worden. Stellen we hem $f_1 \Delta P$, dan volgt μ uit:

$$\frac{4\pi N}{9kT} f_2 \mu^2 = \left[\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} - \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \right] \frac{M_{12}}{d_{12}} - f_1 \Delta P \quad (14a)$$

De tabellen in Hfdst. VII zijn volgens deze formule berekend.

Nemen we benzol als oplosmiddel, dan is $\varepsilon > n^2$; dit werd wel eens uitgelegd als zou benzol tóch zwak polair zijn, maar, zooals boven uiteengezet, is een dergelijk verschil normaal. Voor de hier gebruikte benzol is $\varepsilon = 2,2830$ (zie blz. 60) en $n = 1,5001$, dus $n^2 = 2,2503$. Dit geeft:

$$\left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{M}{d} = 0,479 \text{ bij } 20^\circ \text{ C.}$$

Stellen we

$$\frac{4\pi N}{9kT} \mu^2 = 0,479, \text{ dan geeft dit: } \mu = 0,15 \cdot 10^{-18}.$$

Dat dit geen zin heeft, wordt duidelijk indien we zoo het

„moment” ook gaan „berekenen” uit het temperatuureffect. (zie § 2).

Höjendahl gebruikt in zijn dissertatie een andere formule, waardoor schijnbaar het meten van het soortelijk gewicht der oplossing overbodig wordt.

Deze formule is: ¹⁾

$$P_{A+O} = \frac{1000}{c} [p - \dot{p} - \Delta p_E] \quad (15).$$

waarin $P_{A+O} = P_A + P_O = P_A + \frac{4\pi N\mu^2}{9kT}$

$p =$ polarisatie van de oplossing, dus $p = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2}$

$\dot{p} =$ polarisatie van het oplosmiddel, dus $\dot{p} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2}$

$$\Delta p_E = p_E - \dot{p}_E = \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}$$

$c =$ concentratie in gmol./l.

Δp_E wordt gevonden uit het verschil in brekingsindex tusschen oplossing en zuiver oplosmiddel. Hierbij wordt geëxtrapoléerd naar een frequentie 0.

Gemeten behoeft dus alleen deze Δn en ϵ_{12} . Echter is c de concentratie in gmol. *per liter*; Höjendahl vindt deze c door de stoffen in een gecalibreerde kolf af te wegen, hetgeen hetzelfde is als het bepalen van het soortelijk gewicht.

Form. (15) wordt door Höjendahl afgeleid van:

$$p_{12} = \frac{c_1}{1000} P_1 + \frac{c_2}{1000} P_2 \quad 1) \quad (16).$$

waarin $p_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2}$ en $P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1}$.

c_1 en c_2 de concentraties in gmol./l.

1) Höjendahl, loc. cit. pag. 39.

$$\text{Nu is: } P_{12} = \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d_{12}} P_{12} \text{ (per definitie)}$$

Uit (16):

$$P_{12} = \left[\frac{c_1}{1000} P_1 + \frac{c_2}{1000} P_2 \right] \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d_{12}}$$

Substitueer hierin:

$$d_{12} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{N}$$

waarin n_1 en n_2 zijn de in 1 cm^3 aanwezige moleculen 1 en 2,

$$\text{en } f_1 M_1 + f_2 M_2 = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2}$$

dan zien we:

$$P_{12} = \left[\frac{c_1}{1000} P_1 + \frac{c_2}{1000} P_2 \right] \frac{N}{n_1 + n_2}$$

$$P_{12} = \frac{c_1 N}{1000} \frac{P_1}{n_1 + n_2} + \frac{c_2 N}{1000} \frac{P_2}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{n_1}{n_1 + n_2} P_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} P_2 = f_1 P_1 + f_2 P_2.$$

waarmee de overeenkomst tusschen (16) en (10) is aangetoond.

Het gebruik van f_1 en f_2 geeft meer overzichtelijke formules. De bepaling van het soortelijk gewicht kan natuurlijk gecombineerd worden met het afwegen der oplossing, maar in verband met temperatuursschommelingen en mogelijke volumecontractie, is dit in het volgende onderzoek steeds naderhand gedaan met een pyknometer met luchtmantel.

§ 2. Bepaling uit het temperatuureffect.

Form. (8a.) luidt:

$$P = P_E + P_A + P_R + P_O$$

Alleen het deel P_0 is van de temperatuur afhankelijk. De polarisatie kan dus worden uitgedrukt door de betrekking:

$$P = a + b \frac{\mu^2}{T} \quad (17)$$

waarin a en $b\mu^2$ van de temperatuur onafhankelijke constanten zijn.

Stellen we P grafisch voor als $f(1/T)$, dan vinden we een rechte lijn, waardoor form. (17) dus bevestigd wordt.

Om nu het dipoolmoment te vinden, is het niet noodig zoowel a als b te meten; waar het trouwens niet mogelijk is om a *precies* te bepalen, is het principieel juister om a te elimineeren. Dit kan geschieden door de polarisatie bij verschillende temperaturen te meten. Deze methode heeft zich náást de in § 1 genoemde ontwikkeld, zij het iets langzamer, daar de apparatuur ervoor wat minder eenvoudig is. De verandering in P is natuurlijk niet groot; het is dus noodig om òf uiterst nauwkeurig, òf over een groot traject te meten.

Differentiatie van (17) geeft:

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{b\mu^2}{T^2} \quad (18).$$

hetwelk uitgewerkt wordt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d^2} \frac{dd}{dT} - \frac{3}{(\varepsilon + 2)^2} \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{M}{d} = \frac{b\mu^2}{T^2}.$$

Het meten van de brekingsindex vervalt dus, terwijl de ε zelve iets minder nauwkeurig bekend behoeft te zijn. Bepaald moeten worden de uitzettingscoëfficiënt $\frac{1}{d} \frac{dd}{dT}$ en de temperatuurcoëfficiënt der diëlectrische constante.

Op geheel analoge wijze als dit in § 1 uiteengezet is, kan ook deze formule aangepast worden aan verdunde oplossingen van dipolen in een niet polair oplosmiddel.

$$\text{We zagen:} \quad P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2 \quad (10)$$

$$\text{dus} \quad \frac{dP_{12}}{dT} = f_1 \frac{dP_1}{dT} + f_2 \frac{dP_2}{dT} \quad (19)$$

$$\text{waarin} \quad P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} \quad (\text{oplosmiddel})$$

$$P_2 = \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{M_2}{d_2} = P_E + P_A + P_R + \frac{4 \pi N \mu^2}{9kT}$$

$$\text{dus} \quad \frac{dP_2}{dT} = - \frac{4 \pi N \mu^2}{9kT^2}$$

$$\text{Geeft} \quad \frac{dP_{12}}{dT} = f_1 \frac{dP_1}{dT} - f_2 \frac{4 \pi N \mu^2}{9kT^2}$$

ofwel:

$$\begin{aligned} \frac{4 \pi N}{9kT^2} f_2 \mu^2 = & \left[\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{1}{d_{12}} \frac{dd_{12}}{dT} - \frac{3}{(\varepsilon_{12} + 2)^2} \frac{d\varepsilon_{12}}{dT} \right] \frac{M_{12}}{d_{12}} + \\ & + f_1 \frac{dP_1}{dT}. \end{aligned} \quad (20)$$

Formule (20) geeft dus een tweede methode om het moment te vinden.

Voor een niet-polaire stof is $dP/dT = 0$, mits weer in den verdunnen toestand. Evenmin als in het in § 1 beschouwde geval is dit hier het geval; voor benzol wordt voor dP/dT een klein, positief bedrag gevonden, hetgeen dus in (20) als correctieterm in rekening kan worden gebracht.

Dat de dP/dT voor zuiver benzol zwak positief is, geeft het bewijs, dat het molecule zelve iets verandert met de temperatuur

Immers, stellen we:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} + \frac{4 \pi N \mu^2}{9kT}$$

dan geeft differentiatie naar T:

$$\frac{4 \pi N \mu^2}{9kT^2} = \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{M}{d} \cdot \frac{1}{d} \frac{dd}{dT} +$$

$$+ \left[\frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{dn}{dT} - \frac{3}{(\varepsilon + 2)^2} \frac{d\varepsilon}{dT} \right] \frac{M}{d}$$

Met $d\varepsilon/dT = -0,00190$, $\frac{1}{d} \frac{dd}{dT} = -0,001093$ en $dn/dT = -0,000644$ geeft dit: $\frac{4 \pi N \mu^2}{9kT} = -0,000524 - 0,000900 =$

$$= -0,001424.$$

$$\mu^2 = -0,0198 \cdot 10^{-36} \quad \mu = 0,14 \cdot 10^{-18} \text{ i.}$$

Uit de berekeningen bij één temperatuur (pag. 25) volgt nog een klein reëel moment; op deze wijze wordt echter een imaginaire waarde gevonden, hetgeen geen fysische beteekenis heeft.

De eenige methode om het al dan niet polair zijn van benzol vast te stellen, is door metingen in dampvorm; op deze wijze is nooit een moment gevonden. Benzol kan dus gevoegelijk niet polair gesteld worden, al is in de formules (14) en (20) de handhaving der correctie-term noodzakelijk. De invloed van het oplosmiddel wordt zoo juist geheel geëlimineerd.

Alhoewel het, zooals reeds is opgemerkt, theoretisch juist is om het moment uit het temperatuureffect te bepalen, zijn er toch nog twee bezwaren.

Het eerste is, dat de termen P_E en P_{A+R} niet geheel onafhankelijk van de temperatuur zijn. Bij P_E , verreweg de grootste term, is de temperatuursinvloed gelukkig gering. Differentiatie van P_E geeft:

$$\frac{dP_E}{dT} = \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{M}{d} \frac{dn}{dT} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d^2} \frac{dd}{dT}$$

Voor vele stoffen wordt zóó wel een geringe dP/dT gevonden, zooals uit tabel V blijkt, maar de invloed is klein, en zeker voor den verdunnen toestand.

Tabel V.

	M	d	n	$\frac{dn}{dT} \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^3$	$\frac{dP_E}{dT} \cdot 10^3$
Methylalkohol	32,0	0,792	1,33320	-4,0	1,12	0,9
Aethylalkohol	46,0	0,800	1,36175	-4,03	1,15	2,0
Diaethylaether	74,1	0,714	1,3538	-5,91	1,63	2,8
Aceton	58,0	0,791	1,35931	-5,30	1,49	2,6
Chloroform	119,4	1,482	1,44858	-5,88	1,26	2,7
Benzol	78,0	0,880	1,50144	-6,45	1,24	4,1
Zwavelkoolstof.	76,1	1,262	1,62776	-8,10	1,21	3,7

Van dP_A/dT is niets bekend; het is te verwachten dat de invloed relatief grooter zal zijn dan bij P_E ; gelukkig is echter P_A zelve nogal klein, zoodat de absolute waarde van dP_A/dT ook wel te verwaarloozen is.

Het eerste bezwaar vervalt, zoodra het moment duidelijk meetbaar wordt, dus bijv. als $\mu > 1,0 \cdot 10^{-18}$. Voor zeer kleine momenten echter kunnen deze temperatuurcoëfficiënten een rol gaan spelen, zooals bij metingen bij één temperatuur hun absolute waarden dit gaan doen.

Een tweede, ernstiger bezwaar, dat vooral bij iets grootere momenten op komt dagen, is de invloed van de associatie. Ook bij geringe associatie, die op metingen bij één temperatuur slechts weinig invloed heeft, kan het temperatuureffect der associatie het dipool-effect zelfs overtreffen, waardoor berekening van het moment geheel onmogelijk wordt, ook niet met behulp van de anders redding brengende extrapolatie op ∞ verdunde oplossing. Zie verder § 3.

Het is duidelijk dat meting van het temperatuureffect uitstekende resultaten kan opleveren, maar dat toch vrijwel steeds de metingen bij één temperatuur ook noodzakelijk zijn. Beide methoden vullen elkaar aan, maar kunnen elkaar niet vervangen. Aan de gegevens, noodig ter berekening van μ volgens form. (20), behoeft slechts de brekingsindex der oplossingen toegevoegd te worden, om ook te kunnen rekenen volgens (14); wil men dus het temperatuureffect meten, dan is een combinatie der beide methoden aangewezen.

§ 3. *Dipoolassociatie.*

Reeds bij de oudere metingen bleek, dat het dipoleffect van oplossingen afhangt van de concentratie der opgeloste stof. Het is dan ook algemeen gebruikelijk geworden om niet één, maar meerdere oplossingen te meten, bijv. vier tot zeven, en dan de polarisatie grafisch uit te zetten als functie van f_2 . Extrapolatie op $f_2 = 0$ geeft dan de polarisatie in oneindig verdunde oplossing.

Hetzelfde wordt bereikt, door μ^2 tegen f_2 grafisch uit te zetten en dan te extrapoleeren (zie fig. 9).

De oorzaak van deze afhankelijkheid moet wel worden gezocht in het feit dat dipolen kunnen associeeren tot dubbelmoleculen die of niet polair zijn, of een eindig moment bezitten, in welk geval weer verdere associatie mogelijk is. Gewoonlijk is het resultaat hiervan een afname van de polarisatie bij toenemende concentratie; een enkele keer een toename, zooals bij aethylalkohol.

Ofschoon de theorieën over dergelijke associaties reeds oud zijn, en Höjendahl een goed overzicht over e.e.a. heeft gegeven¹⁾ is het aantal practische toepassingen toch uiterst gering, hetgeen wel veroorzaakt wordt door het feit, dat de associatie samenhangt met den moleculenvorm, en door de moeilijkheid, dat met groote nauwkeurigheid gemeten dient te worden, wil men gegevens in handen krijgen. Gewoonlijk bepaalt men er zich dan ook toe om door extrapolatie, — een enkele keer ook door berekening — het associatie-effect te elimineeren.

Er zijn bij deze associatie twee hoofdstanden te onderscheiden, en wel één met de vectorrichtingen evenwijdig en tegengesteld, — resulterend moment = 0 — en één met de vectorrichtingen gelijk en in elkaars verlengde. Het moment is dan het dubbele van het moment van het enkelvoudig molecule, waardoor ook de oriënteringspolarisatie verdubbeld wordt. De polarisatie zal dan dus bij toenemende concentratie toenemen.

1) Loc. cit. pag. 29 e.v. Alhier ook verdere literatuur. Zie ook v. Arkel en de Boer, Chem. Binding, pag. 201 e.v.

In één geval zal associatie geen invloed op de polarisatie hebben, en wel als het moment van het dubbelmolecule $\sqrt{2}$ maal het moment van het enkelmolecule is.

Om nu uit te maken met welk geval men te doen heeft, dient een bepaald beeld te worden gekozen, hetwelk dan uitgewerkt kan worden, en kloppende resultaten moet geven. Komt het niet uit, dan is het beeld fout en moet men een ander kiezen.

De associatie doet zich gelden in de oriënteringspolarisatie, niet in de electronenpolarisatie; alleen de eerste verandert dus. Zeer in het algemeen kan form. (12) geschreven worden:

$$\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} + f_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{d_2} + f_2 \alpha \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \quad (21)$$

waarin we α voorloopig als „associatie-factor” zullen beschouwen.

Gezien het bovenstaande kan α varieeren van 0 tot 2; gewoonlijk is α iets kleiner dan 1.

Stellen we het moment, dat uit (14) berekend wordt $= \mu_{S1}$ dan zien we voor een reeks oplossingen 1, 2, 3 enz.:

$$\mu^2 = \frac{\mu^2 S_1}{\alpha_1} = \frac{\mu^2 S_2}{\alpha_2} = \frac{\mu^2 S_3}{\alpha_3} \quad \text{enz.} \quad (22)$$

Is dus μ bekend, bijv. door extrapolatie, dan zijn de α 's der verschillende oplossingen te berekenen. Kunnen of willen we deze extrapolatie niet uitvoeren, dan geeft (22) de verhoudingen der α 's.

Reeds hier worde opgemerkt, dat de eisch van groote nauwkeurigheid inzake deze associatiemetingen in zooverre verzacht kan worden, dat deze nauwkeurigheid in de eerste plaats relatief heel groot moet zijn, wil de verhouding der α 's werkelijk berekend kunnen worden. De absolute nauwkeurigheid kan merkbaar minder groot zijn. Indien deze even groot moest zijn als de relatieve, was het voorloopig onmogelijk om dit effect te meten.

Willen we nu verder gaan met rekenen, dan moet aan de α een bepaalde beteekenis toegekend worden, waarvoor het statische associatiebeeld als hypothese zich wel het beste leent.

Stellen we van een bepaalde oplossing het deel $1 - \alpha$ geassocieerd tot dubbelmoleculen met een moment 0, dan doet het deel $f_2 \alpha$ nog mee aan de oriënteringspolarisatie, en blijven form. (21) en (22) van kracht. De α krijgt hierin dan de beteekenis van dissociatiegraad. Was de oorspronkelijke concentratie der enkelmoleculen = c g mol./l., dan zijn er in den evenwichtstoestand c enkel — en $\frac{1}{2}(1-\alpha)c$ dubbelmoleculen, en is dus:

$$K = \frac{2\alpha_1^2 c_1}{1 - \alpha_1} = \frac{2\alpha_2^2 c_2}{1 - \alpha_2} = \text{enz.} \quad (23)$$

Uit (22) en (23) kunnen voor een stel van 2 oplossingen α_1, α_2 , K en μ berekend worden. Doen we dit voor verschillende stellen oplossingen, en komen de waarden voor K en μ overeen, dan is dit een aanwijzing dat de hypothese juist is.

Meer algemeen, maar heel wat ingewikkelder, wordt de berekening als we aannemen dat de associatie geschiedt tot dubbelmoleculen die wèl polair zijn. Stellen we het moment dezer dubbelmoleculen = $\varphi\mu$, dan wordt (21):

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} &= f_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} + f_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{d_2} + \\ &+ f_2 \alpha \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} + f_2 (1 - \alpha) \frac{2\pi N \varphi^2 \mu^2}{9kT} \end{aligned} \quad (24)$$

en (22):

$$\mu^2 [\alpha_1 + \frac{1}{2} (1 - \alpha_1) \varphi^2] = \mu^2 s_1 \text{ enz. } \dots \quad (25)$$

Vergelijking (23) blijft onveranderd.

Uit een stel van 3 oplossingen kunnen dan α 's, μ , K en φ gevonden worden: φ alleen, als er in de oplossing een merkbaar aantal dubbelmoleculen voorkomen, anders is het aandeel te klein.

Tenslotte kan het gebeuren — en is het zelfs waarschijnlijk — dat, als de dubbelmoleculen een eindig moment hebben, ze weer verder associeeren tot al dan niet polaire viervoudige moleculen. Zoolang dan nog het aantal dubbelmoleculen zoo gering is, dat het te verwaarloozen is, blijft de berekening nog betrekkelijk eenvoudig, en kan als volgt opgezet worden:

Stel de analytische concentratie der enkelmoleculen = c , en laat alles associeeren tot 4-voudige moleculen A_4 , dan is hiervan de concentratie $\frac{1}{4}c$. Het deel a_1 is gesplitst in $2A_2$, dus

$$\text{conc. } A_4 \dots\dots\dots \frac{1}{4}c(1 - a_1).$$

De concentratie van A_2 zou zijn $\frac{1}{2}ca_1$, indien ze niet verder gesplitst waren. Het deel a_2 valt uiteen in enkelmoleculen.

$$\begin{aligned} \text{Alzoo:} \quad \text{conc. } A_2 \dots\dots\dots \frac{1}{2}ca_1(1 - a_2) \\ \text{conc. } A \dots\dots\dots c \alpha_1 \alpha_2 \end{aligned}$$

De evenwichtsconstanten zijn dan:

$$K_1 = \frac{A_2^2}{A_4} = \frac{\alpha_1^2(1 - \alpha_2)^2}{1 - \alpha_1} c \quad (26)$$

$$K_2 = \frac{A^2}{A_2} = \frac{2 \alpha_1 \alpha_2^2}{1 - \alpha_2} c \quad (27)$$

Is nu de concentratie der polaire dubbelmoleculen te verwaarloozen, dan is $\alpha_2 = 1$ en wordt het:

$$A = ca_1$$

$$K = K_1 K_2^2 = \frac{A^4}{A_4} = \frac{4\alpha_1^4}{1 - \alpha_1} c^3 \quad (28)$$

terwijl verg. (22) onveranderd blijft. De evenwichtsconstante kan dan uit een stel van twee oplossingen berekend worden.

Een dergelijke verhouding bestaat bij een verdunde oplossing van elaïdine-alkohol in benzol (zie Hfdst. VII), terwijl bij olie-alkohol de concentratie van de polaire dubbelmoleculen niet verwaarloosd mag worden, zoodat dus op de algemeene wijze gerekend dient te worden, wat alleen bij benadering mogelijk is. (zie Hfdst. VII).

Er zijn natuurlijk nog vele andere associatie-beelden te be-

denken, bijv. tot 3-voudige moleculen. Dergelijke complexen zijn echter minder waarschijnlijk dan de meer symmetrische 2- en 4-voudige associaten, terwijl ook aan het streven naar minimum energie-inhoud dan minder goed voldaan kan worden. Tenslotte heeft het opstellen van zoo'n beeld alleen maar practischen zin, als het ook mogelijk is om door verdere metingen en berekeningen te controleeren of de constanten inderdaad constant zijn.

Een uitbreiding wordt aan deze associatieberekeningen gegeven, als we ook het temperatuureffect gaan beschouwen. Zooals reeds werd opgemerkt kan hier de invloed véél grooter zijn, en zelfs het dipool-effect (afnemende polarisatie bij toenemende temperatuur) overtreffen.

Schrijven we (21) :

$$P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_{E2} + f_2 \alpha \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \quad (21a)$$

dan geeft de differentiatie naar T:

$$\frac{dP_{12}}{dT} = f_1 \frac{dP_1}{dT} - f_2 \frac{4\pi N \mu^2}{9kT^2} \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT} \right). \quad (29)$$

waaruit volgt:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi N}{9kT^2} f_2 \mu^2 \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT} \right) &= \left[\frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{1}{d_{12}} \frac{dd_{12}}{dT} - \right. \\ &\left. - \frac{3}{(\epsilon_{12} + 2)^2} \frac{d\epsilon_{12}}{dT} \right] \frac{M_{12}}{d_{12}} + f_1 \frac{dP_1}{dT}. \quad (30) \end{aligned}$$

Tusschen (30) en (20) bestaat dezelfde overeenkomst als tusschen (21) en (12).

Uit (30) valt direct te lezen, dat het associatie-effect het dipool-effect inderdaad kan compenseeren, en zelfs kan overtreffen, en wel als $T \frac{d\alpha}{dT}$ gelijk, respectievelijk grooter is dan α . Kennen we α de beteekenis van dissociatie-graad toe, dan is dit ook zonder formules wel duidelijk. Immers, het dipool-effect uit

zich in afname van de polarisatie bij stijgende temperatuur, als gevolg der toenemende verstorende door de thermische agitatie. Als gevolg van het associatie-effect echter komen er bij toenemende temperatuur juist weer dipolen bij, omdat dan de associatie minder wordt (dus de dissociatie groter, dus $d\alpha/dT$ positief).

In (30) zijn echter zoowel μ als α en $d\alpha/dT$ onbekend; nemen we nog een andere oplossing, bij een andere concentratie, dan komen er twee onbekenden (α en $d\alpha/dT$) bij, zoodat zoo nooit evenveel vergelijkingen als onbekenden worden verkregen. In de gevallen dat $T \frac{d\alpha}{dT}$ even groot wordt als α , is ook extrapolatie niet mogelijk. Het temperatuureffect kan dan nooit de gezochte waarde voor μ opleveren en de metingen bij één temperatuur volgens (14) en (21) moeten te hulp worden geroepen. Deze leveren α en μ , waarna (30) dienst kan doen om $d\alpha/dT$ te vinden.

Tot zoover is α weer eenvoudig als „associatie-factor” beschouwd; geven we hem de beteekenis van dissociatie-graad, dan kan, nu $d\alpha/dT$ bekend is, de dissociatie-energie gevonden worden.

We zagen voor het eenvoudigste geval (associatie tot niet-polaire dubbelmoleculen):

$$K = \frac{2\alpha^2}{1 - \alpha} c. \quad (23)$$

Nu is c de concentratie in gmol./l., terwijl f_2 is het breukdeel gmoln. der opgeloste stof. Het verband tusschen c en f_2 is gegeven door

$$c = 1000 f_2 \frac{d_{12}}{M_{12}} \quad (31)$$

zoodat K wordt:

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} d_{12} \cdot \frac{2000 f_2}{M_{12}} \quad (23 a)$$

De dissociatie-energie kan uit K berekend worden met behulp van:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2} \quad (32)$$

Q is de warmte die vrijkomt bij dissociatie; Q is dus negatief. (23a) logarithmisch gedifferentieerd geeft:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{2 - \alpha}{\alpha (1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{1}{d} \frac{dd}{dT}$$

gecombineerd met (32):

$$Q = - RT^2 \left[\frac{2 - \alpha}{\alpha (1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{1}{d} \frac{dd}{dT} \right] \quad (33)$$

Toepassing van deze formule (zie Hfdst VII) levert een zeer wel mogelijke waarde voor Q. Een contrôle kan ook hier weer gevonden worden door zoo uit de oplossingen van verschillende concentratie de Q te bepalen en deze waarden te vergelijken. Wel moet bedacht worden dat, als, wat meestal het geval is, α weinig van 1 verschilt, de fout in Q heel groot wordt (immers, Q is evenredig met $\frac{1}{1 - \alpha}$; de invloed der uitzettingscoëfficiënt is gering), en dus de overeenkomst niet zeer volkomen zal zijn. Er kan in deze richting nog genoeg experimenteel werk gedaan worden.

HOOFDSTUK IV.

UITVOERING DER METINGEN.

§ 1. *Over het meten van capaciteitsveranderingen met behulp van hoogfrequente stroomen.*

In Hfdst. III is uiteengezet, hoe het dipoolmoment gevonden kan worden uit de diëlectrische constante van een oplossing, resp. uit de temperatuurscoëfficiënt ervan. Onderstaand volgt een korte uiteenzetting van de methode om deze grootheden experimenteel te bepalen, terwijl in § 2 de gebruikte apparatuur is beschreven, alsmede de ijking en het verloop van een meting.

Indien tusschen de platen van een condensator een diëlectricum wordt gebracht, met een constante ϵ , dan wordt de capaciteit van dezen condensator ϵ maal zoo groot. Het bepalen van ϵ kan daarom teruggebracht worden op het meten van een capaciteitsverandering.

Tot ongeveer 1920 was het nauwkeurig meten van een capaciteitsverandering uiterst lastig; na dat jaar zijn door de toepassing en verdere ontwikkeling van de triode, de mogelijkheden in deze richting zeer toegenomen.

Indien in een keten met een capaciteit C en een zelfinductie L een ongedempte trilling wordt onderhouden, hetgeen kan geschieden met behulp van een triode, geschakeld als in figuur 4, dan is de frequentie van deze keten gelijk aan de eigenfrequentie, en gegeven door:¹⁾

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{1}{LC} \left(1 + \frac{r}{r_p}\right)}. \quad (34)$$

waarin r is de weerstand van de keten en r_p de inwendige

¹⁾ Indien, zooals hier, de keten aan de plaat is gekoppeld.

weerstand van de triode. De factor r/r_p is klein; meestal wordt dan ook geschreven:

$$\frac{1}{\nu} = 2\pi \sqrt{LC}$$

Voor kleine veranderingen in C is toch steeds:

$$\frac{1}{\nu} (\therefore) \sqrt{C} \quad (35)$$

ν varieert gewoonlijk van 10^4 tot 10^7 , dus boven het hoorbare gebied. Een verandering in de capaciteit heeft als gevolg een verandering in de frequentie. Deze kan hoorbaar gemaakt worden door een tweede LC-keten te laten oscilleren, en de golven uit beide ketens op te vangen en te versterken met een radio-toestel of een ander ontvangapparaat (zie fig. 3). De luidspreker produceert dan een toon met een frequentie, gelijk aan het verschil van de frequenties der beide LC-ketens. Hierdoor is nu een groote nauwkeurigheid mogelijk, want een kleine verandering van een der capaciteiten uit zich ten volle in den verschiltoon.

De normale methode om een capaciteitsverandering te bepalen, is om in een LC-keten een meetcondensator en een bekende, regelbare precisie-condensator parallel te schakelen, en dan op een bepaalde verschiltoon met een tweede, constant oscillerende keten in te stellen.

Een kleine verandering in de capaciteit van den meetcondensator kan dan door bijregelen met den precisie-condensator, direct gevonden worden.

De tot nu toe gepubliceerde dipoolmomenten zijn alle, met min of meer groote variaties, op deze wijze gemeten.

Een uitbreiding kan echter aan deze methode gegeven worden door niet de capaciteitsverandering, maar de *eruit voortvloeiende toonsverandering* als meeteffect te kiezen. De nauwkeurigheid wordt dan merkbaar grooter.

Afgezien van de kwestie van het constant oscilleren der ketens (zie § 2), wordt bij de normale methode de nauwkeurigheid bepaald door de kwaliteit en de reproduceerbaarheid van den gebruikten precisie-condensator. De diëlectrische constante

wordt daarom niet nauwkeuriger gevonden dan in 3, hoogstens 4 decimalen. Door een hooge frequentie te kiezen en te zorgen dat de ketens constant genereeren is deze nauwkeurigheid op te voeren tot in de 5e decimaal, waardoor associatie-berekeningen, zooals in Hfdst. VII, mogelijk worden.

De gevolgde methode is een combinatie van de methode met behulp van een precisie-condensator, en die van de toonsverandering. Wordt er met een precisie-condensator gewerkt, dan wordt de capaciteit direct afgelezen, en valt er dus niets te rekenen. Anders is het echter, indien de toonsverandering gemeten wordt. Dan is het als volgt:

Neem 2 ketens, 1 en 2, en laat 2 met een constante frequentie oscilleeren. Neem in 1 op een vloeistofcondensator, luchtcapaciteit C_L , gevuld met een vloeistof met een diëlectrische constante ε . De verschiltoon is dan, als bijv. $\nu_1 < \nu_2$:

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_2 C_2}} - \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 (C_1 + \varepsilon C_L)}}$$

Wordt nu, bijv. door afkoelen, de ε een bedrag $\Delta\varepsilon$ grooter, dan wordt de frequentie van die keten $\Delta\nu$ kleiner. De verschiltoon wordt dan in dit geval $\Delta\nu$ grooter.

Dus:

$$\nu_2 - (\nu_1 - \Delta\nu_1) = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_2 C_2}} - \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 [C_1 + (\varepsilon + \Delta\varepsilon) C_L]}}$$

Capaciteit en zelfinductie van de tweede keten doen niet ter zake; alleen de frequentie van de eerste keten verandert met een bedrag $\Delta\nu$, welke verandering zich kwantitatief herhaalt in de hoorbare toon. We zien dus:

$$\begin{aligned} \frac{\nu_1 - \Delta\nu_1}{\nu} &= \sqrt{\frac{C}{C + \Delta\varepsilon C_L}} \\ \left[1 - \frac{\Delta\nu}{\nu}\right]^2 &= \frac{C}{C + \Delta\varepsilon C_L} \\ \frac{2\Delta\nu}{\nu} - \frac{(\Delta\nu)^2}{\nu^2} &= \frac{\Delta\varepsilon C_L}{C + \Delta\varepsilon C_L} \end{aligned} \quad (36)$$

Voor kleine $\Delta \varepsilon$ wordt dit:

$$\Delta \varepsilon = \frac{2C}{\nu C_L} \Delta \nu \quad (37)$$

Form. (37) is natuurlijk ook direct te vinden door (35) logaritmisch te differentieëren.

Moet de capaciteitsverandering zelf gevonden worden, dan moet in (36) en (37) $\Delta \varepsilon C_L$ vervangen door ΔC .

Als constante van het toestel dient de factor $\nu C_L / C$ bekend te zijn; deze kan heel geschikt gevonden worden uit het temperatuureffect met bijv. zuiver benzol. Ook kan door een ijking met benzol — in het algemeen met het gebruikte niet-polaire oplosmiddel — de luchtcapaciteit der vloeistofcondensator gevonden worden.

Schrijven we: (35)

$$\frac{1}{\nu} = 2\pi \sqrt{L(C_1 + \varepsilon C_L)}$$

dan geeft logarithmische differentiatie naar T:

$$\frac{d\nu}{\nu dT} = -\frac{1}{2} \frac{\nu C_L}{C} \left(\varepsilon \lambda + \frac{d\varepsilon}{dT} \right). \quad (38)$$

$\varepsilon \lambda$ is ongeveer 1% van $d\varepsilon/dT$ van benzol; de uitzettingscoëfficiënt λ van het glas van de condensator is $8,5 \cdot 10^{-6}$; steeds kan daarom voor $\varepsilon \lambda$ $2 \cdot 10^{-5}$ gesubstitueerd worden.

Door $d\varepsilon/dT$ aan te nemen wordt de factor $\frac{\nu C_L}{C}$ gevonden.

C_L wordt gevonden door de door vulling met benzol veroorzaakte capaciteitsverandering met een precisiecondensator te meten. De ε van benzol moet dan op een bepaalde waarde worden aangenomen; de invloed van de diëlectrische verliezen in het benzol worden verwaarloosd.

§ 2. Apparatuur, ijking en meetmethode.

Zoals uit § 1 blijkt, zijn noodig twee LC-ketens, een vloeistofcondensator, een precisiecondensator, en een ontvangappa-

raat. Hierbij komt dan nog een laagfrequent toonmeter, teneinde Δv te kunnen vinden.

Een algemeen overzicht der opstelling is gegeven in figuur 3.

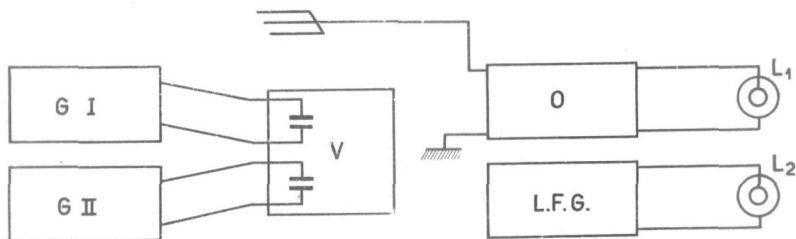


Fig. 3

G.1 en G.2 zijn de twee LC-ketens, die afgeregeld worden op een frequentie van ca. $1,5 \cdot 10^6$ per./sec. Parallel aan de erin aanwezige condensatoren kunnen twee vloeistofcondensatoren geschakeld worden, die tezamen staan in het verwarmingsbad V. Slechts de vloeistofcondensator in G.1 wordt gebruikt; G.2 oscilleert dus met een constante frequentie.

De uitgezonden golven worden opgevangen met het ontvangtoestel O; de luidspreker L_1 produceert dus een toon met een frequentie, gelijk aan de verschilfrequentie van G.1 en G.2. Deze toon wordt vergeleken met den toon uit de luidspreker L_2 , afkomstig uit de laagfrequentgenerator L.F.G.

Om grootere capaciteitsveranderingen te bepalen wordt nu in G.1 nog een Spindler en Hoyer precisie-condensator geschakeld; kleine veranderingen worden zonder dezen condensator direct uit de toonsverandering gevonden.

De gebruikte onderdeelen worden nu achtereenvolgens behandeld.

a. De LC-ketens G.1 en G.2.

Een schema van de schakeling is gegeven in fig. 4. Hierin zijn geen bijzonderheden; een gewoon zendertje, met de keten aan de plaat. Na de eerste montage bleken ze echter absoluut onbruikbaar, hetgeen minder door de schakeling als door de uitvoering veroorzaakt werd. Immers, wil men op deze wijze meten, dan is het wel zeer essentieel dat een verandering in

de frequentie uitsluitend een gevolg is van een overeenkomstige verandering in de capaciteit van de meetcondensator, en niet door eenig ander effect veroorzaakt kan worden. M.a.w., als de vloeistofcondensator niet verandert, moet de keten volkomen constant tot op 1 periode oscilleren.

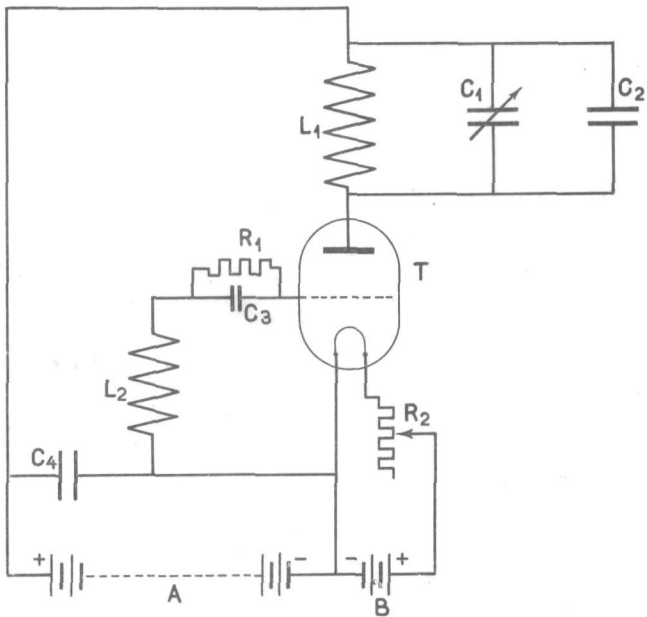


Fig. 4.

Schema van een zender.

$L_1 = 0,578 \cdot 10^{-16}$ H. C_1 max. $250 \mu\mu$ F; ingeschakeld ca. $90 \mu\mu$ F.
 C_2 luchtcap. = $40 \mu\mu$ F. $C_3 = 200 \mu\mu$ F. $C_4 = 1 \mu$ F. $R_1 = 5 \text{ M.}\Omega$
 T is een Philips A 415 triode.
 Batterij A 48 Volt; spanning gloeidraad 3,6 V.

Zonder meer is dit haast een onmogelijke eisch: constantheid van $1 : 1,5 \cdot 10^6$. Gelukkig is dit op zich zelf niet noodig; de frequenties van beide ketens mogen wel wat veranderen, als hun *verschil* maar constant blijft. Eenzelfde verandering in *beide* capaciteiten of zelfinducties uit zich slechts procentsgewijze in het frequentieverschil. Vermeerderen beide capaciteiten bijv. met 0,01%, waardoor dus de frequenties met 150

perioden dalen, dan daalt een verschil van bijv. 300 eveneens met 0,01%, dus 0,03 per., hetgeen natuurlijk volkomen te verwaarloozen is.

Nu wordt de frequentieconstantheid voornamelijk beheerscht door den invloed van de temperatuur en van de triode. De Joule'sche warmte-ontwikkeling in de keten, alsmede de temperatuurswisselingen in de kamer, veranderden de waarde van den condensator C_1 en de zelfinductie L_1 .

Begonnen werd dus daarom met de zenders precies gelijk te doen bouwen, en ze dusdanig op te stellen, dat warmtetoevoer aan de eene direct gevolgd werd door warmteoverdracht van de eene op de andere. Elke condensator werd geleidend bevestigd op de wand van een koperen kastje, waarin tevens zelfinductie- en terugkoppelspoel werden gemonteerd. Beide kastjes werden op ca. 20 cm afstand bevestigd op een dikke koperen grondplaat, die dus zowel voor de overdracht als voor de warmtecapaciteit fungeert. Vooral voor het nivelleeren der Joule'sche warmte is deze constructie van belang, maar ook de invloed van kleine plaatselijke veranderingen van de kamertemperatuur wordt erdoor opgeheven.

Het bleek al spoedig dat een verandering van 3 tot 4 gr. C voldoende was om de toon te doen uitloopen, weshalve het geheele apparaat in een dubbelwandige kamer in de kelder van het laboratorium werd opgesteld. De temperatuur varieert daar niet meer dan één graad in den loop van den dag.

Een groote verbetering was ook het inzetten van een zoo groot mogelijke roosterlekweerstand ($5M\Omega$), maar het doel werd tenslotte pas bereikt toen door een juiste, proefondervindelijk uitgezochte sterkte der terugkoppeling, plaatspanning en gloei-spanning, aan de keten slechts zóóveel energie werd toegevoerd, dat hij nog maar juist bleef oscilleeren.

Behalve dat hierdoor de invloed van een onregelmatig functionneeren van de lamp zoo klein mogelijk wordt, is ook de Joule'sche warmteontwikkeling en de hierdoor veroorzaakte storing, minimaal.

De invloed van de warmteuitstraling der lamp zelve is uitgeschakeld door deze buiten het koperen kastje achter een

asbestplaatje te monteeren.

De sterkte der terugkoppeling is geregeld door het aantal windingen te veranderen. De zelfinductiespoel heeft 50 windingen van Litze-draad (waardoor de demping kleiner is, en er dus weer minder energie vereischt wordt om de keten aan den gang te houden). De terugkoppelspoel kreeg er tenslotte 42, op een afstand van ca. 1,5 cm. De plaatspanning is ca. 8 volt boven het minimum genomen, dat bij ca. 40 volt bleek te liggen. De gloeispanning werd zóó uitgezocht, dat een verandering een zoo gering mogelijk effect op den verschiltoon had. Het resultaat was een spanning van 3,6 volt.

Behalve al deze voorzieningen is er ook naar gestreefd om de absolute verandering der respectievelijke capaciteiten en zelfinducties zoo klein mogelijk te houden. De capaciteit van een condensator is gegeven door:

$$C = \frac{O}{4 \pi d}$$

waaruit door logarithmische differentiatie volgt:

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = \frac{1}{O} \frac{dO}{dT} - \frac{1}{d} \frac{dd}{dT} = 2\lambda - \lambda = \lambda$$

als λ is de lineaire uitzettingscoëfficiënt van het materiaal, waarvan de condensator vervaardigd is.

Voor een condensator van bijv. messing ($\lambda = 0,00002$) is de factor voor het deel dat ingeschakeld is dus 0,002%. Is er bijv. 100 cm. ingeschakeld op een totaal van 200 cm., dan is de verandering in ν 0,0005%, ofwel 7,5 per./graad.

Deze verandering nu kan zelve nog weer verminderd worden door het materiaal zóó te kiezen dat:

$$\frac{1}{O} \frac{dO}{dT} = \frac{1}{d} \frac{dd}{dT}$$

Immers, dan is $dC/dT = 0$, en de condensator onafhankelijk van de temperatuur.

Dit kan bereikt worden door een condensator te construeeren met platen van ijzer en tusschenstukjes van aluminium. Hierdoor is de capaciteitsvermeerdering als gevolg van de uitzetting

der platen gelijk aan de capaciteitsvermindering als gevolg van het grooter worden van den afstand.

Voor de zelfinductie van een solenoïde zijn verschillende formules afgeleid¹⁾; bij differentiatie naar de temperatuur geven deze allen dL/dT evenredig met de uitzettingscoëfficiënt van het materiaal van de spoel. Door deze dus zoo klein mogelijk te kiezen wordt ook hier de temperatuursinvloed zooveel mogelijk uitgeschakeld.

De spoelen zijn daarom strak gewonden op buizen van kwarts; doorsnede ongeveer 4 cm. Zelfinductie- en terugkoppelspoel zijn op één buis gewonden; de sterkte der terugkoppeling is proefondervindelijk gevonden door het aantal windingen te veranderen. (zie boven).

De combinatie van alle bovenstaande factoren levert een stel zenders met de volgende eigenschappen:

Bij een plaatspanning van 48 V. geeft een verandering van 2 V. een toonsverandering van hoogstens 10 perioden.

Bij een gloeispanning van 3,6 V. geeft een verandering van 0,1 V. een toonsverandering van 5 à 10 perioden.

Indien gloei- en plaatspanning onderhouden worden door goede, iets ontladen accu's en accubatterijen geeft een contrôle van de frequentieconstantheid het volgende beeld:

tijd in uren	freq. versch.	kamertemp.
0	255	16,4
16	250	15,4
17	252	15,4
17½	253	15,4
19½	250	15,7
20½	252	15,8
24	248	15,9

Plaatspanning 48 V. Gloeispanning 3,6 V.

Totale plaatstroom 0,70 mA.

Gegenereerde wisselspanning ca. 5 V. Frequentie 1,5.10⁶.

¹⁾ Zie bijv. de formules van Webster-Havelock en van Coffin, Bull. Bur. of Standards 8, pag. 116 e.v. (1912).

Bij de metingen wordt gewoonlijk om het half uur opnieuw ingesteld; deze instellingen zijn dus op één à twee perioden nauwkeurig. Wel is het noodzakelijk alles eerst in een volkomen temperatuurevenwicht te laten komen, hetgeen minstens 4 uur duurt. Het nauwkeurigst en gemakkelijkst wordt gemeten door de zenders den avond te voren aan te zetten, en dan den volgende morgen te meten.

Latere contrôlemetingen, waarbij bovendien in één der ketens een vloeistofcondensator met benzol was ingeschakeld, gaven steeds hetzelfde beeld.

b. *De vloeistofcondensator.*

De gestelde eischen waren:

1. De inhoud moet uit chemisch oogpunt zoo klein mogelijk zijn.
2. Veranderingen in de badtemperatuur moeten snel en volledig gevolgd worden.
3. De vloeistof moet vervangen kunnen worden zonder dat er verder iets verandert.

In de literatuur¹⁾ zijn verschillende condensatoren beschreven die aan punt 1 en 2 voldoen; door deze te combineeren met de derde eisch ontstond de condensator zooals op fig. 5 is afgebeeld.

Als materiaal is glas gekozen, waaruit, dank zij de kundigheid van den glasblazer, vrij snel een condensator is vervaardigd die uitstekend heeft voldaan.

De eigenlijke condensator bestaat uit de twee platinalaagjes onder aan de buitenzijde der binnenbuis en de binnenzijde der buitenbuis, welke in het glas worden gebrand, zoodat het geheel zoowel tegen mechanische als tegen chemische invloeden bestand is. Het slijpstuk A wordt tijdens de metingen niet gebruikt, maar is noodig om de condensator nu en dan te kunnen schoonmaken. Door het met vacuumvet een beetje in te vetten, wordt een onwrikbaar geheel verkregen.

De afstand der platina-laagjes is ca. 0,7 m.m.; hoogte 45 en diameter der cylinder 28 m.m. De luchtcapaciteit der condensator is daarom ca. 40 $\mu\mu\text{F}$.

1) Zeitschrift Phys. Chemie, afd. B 1 pag. 121; 151 (1928).

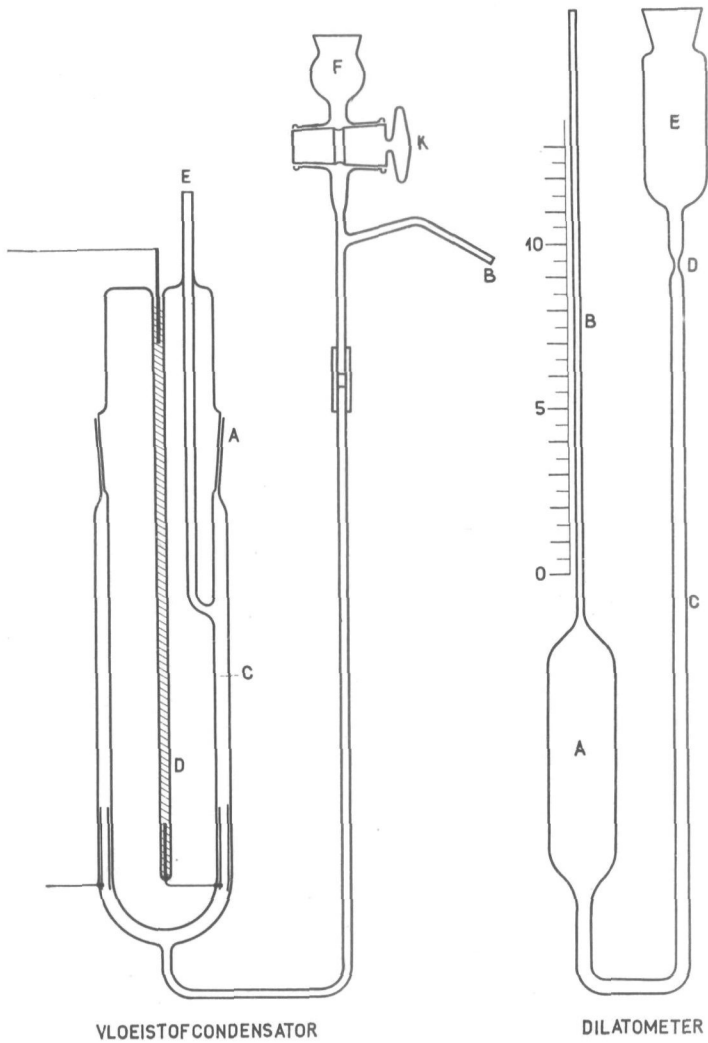


Fig. 5

Door nu het reservoir F te vullen, en dan de kraan K iets te openen, loopt de condensator regelmatig vol (langzaam vollopen is noodzakelijk, anders komen er luchtballen in).

Door K te sluiten en bij B te zuigen wordt hij geleegd zonder

dat er verder iets gebeurt. De lucht wordt bij E aangezogen via een waschfleschje met zwavelzuur en een absorptietoren met chloorcalcium. Door langeren tijd (ca. 10 min.) een kalme luchtstroom door te laten gaan, verdwijnen de laatste restjes benzol en is de condensator geheel schoon en droog te krijgen zonder verstoring van de zenders.

De condensator wordt gevuld ter hoogte van C en heeft dan een inhoud van 8 cm³. Deze inhoud kan nog wel tot op de helft teruggebracht worden door een capillaire toevoerbuis te nemen; in verband met de voor montage noodzakelijke verbinding in deze toevoerbuis moet er dan wel goed op gelet worden, dat er geen luchtbelllen in den condensator komen, daar die aan den wand kunnen blijven vastkleven en dan alles in de war sturen.

Binnen een grens van ca. 5 m.m. is de capaciteit onafhankelijk van de vulhoogte.

Daar er slechts een dun vloeistofschilletje verwarmd hoeft te worden, volgt de condensator de temperatuurwisselingen van het bad nog sneller dan de Beckmann thermometer, zooals uit de toonsverandering blijkt.

c. *De precisie-condensator.*

Gebruikt is een draaicondensator van de Fa. Spindler en Hoyer, eenvoudig bestaande uit twee platen die naar elkaar toe gedraaid worden. Schaal in 20 deelen; 0,001 schaaldeel nog te schatten. Capaciteitsverschil tusschen 0 en 20 is ruim 70 $\mu\mu\text{F}$; tusschen 19,5 en 20,0 is het echter ca. 50 $\mu\mu\text{F}$, zoodat hij als precisie-condensator niet meer dan ca. 20 $\mu\mu\text{F}$ is. In verband met de ijking op de toonsverandering (zie verder) kunnen verschillen tot ca. 4 $\mu\mu\text{F}$ relatief tot op 0,0002 $\mu\mu\text{F}$ gevonden worden.

d. *Het ontvangtoestel.*

Het ontvangtoestel is een Philips' 3-lamps toestel voor golf-lengten vanaf 200 m. Als antenne is een in het vertrek gespannen draad gebruikt, welke zóó moet worden aangebracht dat van den éénen zender iets méér energie wordt opgevangen dan van den anderen, waardoor storingen door hogere harmonische tonen worden vermeden. De intensiteit van het door een electro-dynamischen luidspreker weergegeven geluid was iets grooter dan dat van de uitzendingen der 298 m. golf uit Hilversum.

e. *De laagfrequent-generator.*

Als toongenerator is een gewone LC-keten gebruikt. De condensator is een General Radio trappencondensator, regelbaar van 0,001 tot 0,5 $\mu\mu\text{F}$, waardoor de toon varieert van 600 tot 180 per.

Bepaald sinusvormig is deze toon natuurlijk niet, maar dat is hier geen vereischte. Na even inloopen blijft de toon verder heel goed constant, zolang de kamertemperatuur niet meer dan één graad verandert.

f. *De pyknometer.*

De pyknometer is een pyknometer met luchtmantel en ingeslepen thermometer. Inhoud 10 cc. De gegeven waarden zijn berekend voor 20° C t.o.v. water van 4° C.

g. *De dilatometer.* (zie fig. 5).

Deze bestaat uit een reservoir A, waarop een gecalibreerde steel B. De dilatometer kan gevuld worden via de buis C, die bij D een vernauwing en een merkstreep heeft. Vóór elke instelling wordt met behulp van een stel met kwik gevulde niveaubuizen de druk in E dusdanig geregeld, dat de vloeistof in buis C precies op de merkstreep staat. Er wordt tusschen 17,5 en 22,5° C gemeten; de dilatometer is opgesteld in een onverzilverd Dewar vat, gevuld met paraffine-olie, en voorzien van een elektrische verwarming.

h. De brekingsindices der oplossingen zijn gemeten met een refractometer van Abbe; langs de prisma's wordt water van 20° C gepompt. De refractie kan direct worden afgelezen.

Ijking van de apparatuur.

Bekend moeten zijn de factor $\nu C_L/C$, C_L zelve, de capaciteit der Spindler en Hoyer precisie-condensator, en de frequentie van de toongenerator als functie van de ingeschakelde capaciteit.

Nu volge allereerst de opmerking, dat een ijking slechts zoover dient te gaan, als voor de metingen noodzakelijk is. Kan met een

relatieve ijking worden volstaan, dan is het overbodig extra moeite te besteden aan een absolute.

Een voor dit doel geschikte ijkcondensator was niet aanwezig, en van den Spindler en Hoyer precisie-condensator was niets bekend. Alleen was er een General Radio condensator van 500 $\mu\mu\text{F}$ met bijbehorende ijktabel.

Er worden eigenschappen gemeten van in benzol opgeloste stoffen; bij de berekening wordt de invloed van het oplosmiddel geëlimineerd. Wat dus belangrijk is, is niet de absolute grootte van ε en $d\varepsilon/dT$ der oplossingen, maar van hun verschil met deze waarden voor zuiver benzol, want dat verschil wordt door de opgeloste dipolen veroorzaakt.

ε en $d\varepsilon/dT$ van benzol zijn door verschillende onderzoekers met een daarvoor geschikte apparatuur bepaald op 2,283^o bij 20° en — 0,0019.

Nu is eenvoudig aangenomen dat van de gebruikte benzol $\varepsilon = 2,2830$ en $d\varepsilon/dT = -0,00190$. De verdere ijking geschiedt dan als volgt:

(38) luidt:

$$\frac{dv}{dT} = -\frac{1}{2} \frac{vC_L}{C} \left(\varepsilon\lambda + \frac{d\varepsilon}{dT} \right)$$

dv/dT voor zuiver benzol is gevonden op —281 per./graad bij 20° C. (zie fig. 11). Hieruit volgt:

$$\frac{vC_L}{C} = 2,99 \cdot 10^5.$$

Vervolgens is de Spindler en Hoyer condensator vergeleken met de General Radio condensator, waardoor de totale grootte en een globale onderverdeling verkregen werd.

Met deze Spindler en Hoyer condensator is weer C_L gevonden door het verschil te meten tusschen de met droge lucht en met zuivere benzol gevulde condensator. Dit verschil bedroeg 53,5 $\mu\mu\text{F}$ bij 17,5° C., waaruit volgt:

$$C_L = \frac{53,5}{1,288} = 41,6 \mu\mu\text{F}.$$

Ter globale contrôle zijn met een golfmeter ν en C gemeten op resp. ca. $1,5 \cdot 10^6$ per. en ca. $200 \mu\mu\text{F}$, hetgeen geeft:

$$C_L = \frac{200}{1,5 \cdot 10^6} 3,10^5 = 40 \mu\mu\text{F}.$$

Met behulp van de waarde 41,6 voor C_L is nu omgekeerd weer de Spindler en Hoyer condensator „geijkt” op de toonsverandering. Uit (36) volgt:

$$\Delta C = \Delta \nu \frac{2C}{\nu} + 3 \frac{(\Delta \nu)^2}{\nu} \frac{C}{\nu} \quad (39)$$

waarin de tweede term een correctie-factor is, die in werking komt zodra $\Delta \nu > 1000$ per. is.

TABEL VI.

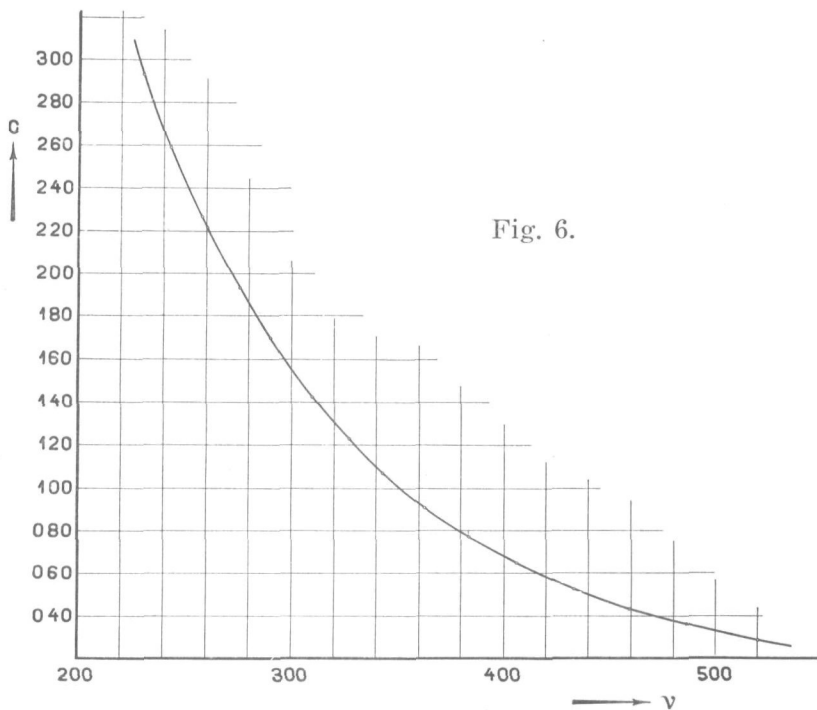
IJking van den Spindler en Hoyer condensator op $\Delta \nu$

Schaal	$\Delta \nu$	Δc	$\Sigma \Delta \nu$	c
5,000			0	5,1600
5,500	92	0,0256	92	5,1856
6,000	100	0,0278	192	5,2134
6,500	106	0,0295	298	5,2429
7,000	118	0,0328	416	5,2757
15,400	247	0,0688	6143	6,8699
15,850	918	0,2558	7061	7,1257
16,250	999	0,2783	8060	7,4040
16,570	951	0,2647	9011	7,6687
19,391	1910	0,5328	51296	19,463
19,417	1904	0,5312	53200	19,994
19,442	1969	0,5493	55169	20,543
19,467	2006	0,5597	57175	21,103

Nu is $\nu C_L / C$ op een $1/2\%$ nauwkeurig direct uit het temperatuureffect bekend. De fout komt er pas in als ν / C gevonden wordt door $\nu C_L / C$ door C_L te deelen. Is C_L bijv. iets te hoog,

TABEL VII.

Vork	Frequentie	Toongenerator			
		14 Dec.	6 Jan.	29 Jan.	1 Febr.
c	258,4	229	229	230	231½
cis	274,2	197	196	197	199
d	289,4	173	171	173½	175
dis	309,3	145	145	146	146½
e	326,4	126½	126½	128	127½
f	343,5	109	109	110	111
fis	363,3	093½	094	095	096½
g	386,1	078½	078½	079½	080½
gis	407,0	068	067	067½	068½
a	434,2	054½	054	054½	055½
ais	459,4	045	045	045½	046½
b	486,8	037	037	037½	038
c'	520,3	030	029½	030	030



dan wordt de geheele condensator te hoog geijkt, en dus ook later bij een bepaling van ε de ΔC te hoog gevonden.

$\Delta\varepsilon$ echter wordt berekend uit:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta C}{C_L}$$

en dus wordt de fout weer gecompenseerd.

Het komt er eigenlijk op neer, dat met de Spindler en Hoyer condensator de grenzen van het hoorbare gebied aanzienlijk vergroot worden, zoodat *feitelijk* gewerkt wordt volgens (37), waarbij dan gecorrigeerd is voor te groote Δv .

We nemen dus C_L eenvoudig aan op 41,6 $\mu\mu F$ precies, en kunnen dan (39) invullen tot:

$$\Delta C = \Delta v \cdot 0,2784 \cdot 10^{-3} + (\Delta v)^2 \cdot 0,290 \cdot 10^{-9}.$$

Een deel der gevonden waarden is aangegeven in tabel VI. De waarde voor schaal 5,000 is natuurlijk aangenomen.

Voor het praktische gebruik is van tabel VI een groote grafiek gemaakt (hier niet weergegeven), waaruit de gezochte capaciteiten direct kunnen worden afgelezen, met een nauwkeurigheid, afhankelijk van het gebruikte deel van de condensator.

De toongenerator is geijkt met een stel van 13 stemvorken, waardoor dus 13 punten konden worden vastgelegd. Hierdoor wordt een vloeiende kromme getrokken, waarin dan andere punten geïnterpoleerd worden (fig. 6).

De instelling op afwezigheid van zwevingen geeft nooit eenige moeilijkheden, mits de intensiteiten niet àl te veel verschillen. Ook kan zonder bezwaar op boven- resp. onderoctaaf worden afgestemd.

De veranderingen van den toongenerator zijn niet groot, zooals blijkt uit tabel VII, maar toch is het noodig telkens vóór een temperatuurmeting even te controleren.

De frequenties der stemvorken waren bedoeld als harmonische toonladder; het invullen van deze waarden gaf echter een onregelmatige ijkkromme; bovendien zweefden c en c' , weshalve een ijking van de stemvorken werd ondernomen met behulp van een sirene.

Een gewone sirene is heel moeilijk constant te krijgen; daarom is opgesteld een optische sirene, waarvan een schets is gegeven in fig. 7. De schijf met gaten *S* onderbreekt een lichtstroom inplaats van een luchtstroom. Dit effect wordt via een fotocel *P* en een versterker *VS* als toon hoorbaar in den luidspreker *LS*.

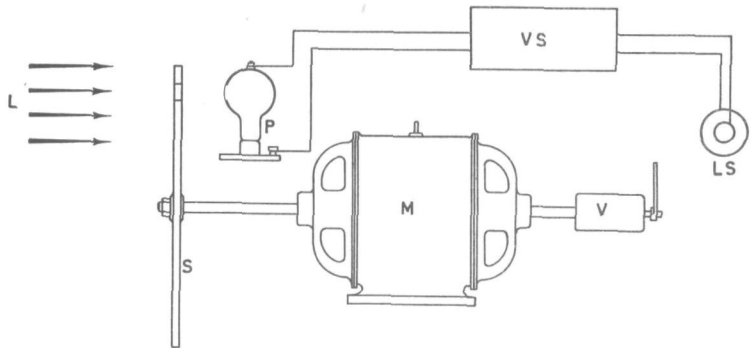


Fig. 7

Noodzakelijk is, dat de schijf constant draait, hetgeen uitermate scherp gecontroleerd kan worden aan het uitblijven van zwevingen met de stemvork die vergeleken wordt. Daarom is een shuntmotor gekozen van $\frac{1}{2}$ p.k. (*M*), die dus vrijwel onbelast loopt, en die gevoed wordt door 200 volt uit de accubatterij. De snelheid, die zeer constant blijft, wordt geregeld door het anker op verschillende spanningen te zetten; zoo noodig, maar zoo min mogelijk, met een voorschakelweerstand.

De frequentie wordt gevonden door met een chronometer gedurende enkele minuten het aantal omwentelingen van den wijzer van de vertraging *V* te meten. De schijf heeft 13 gaten; de vertraging is 1 : 100. Maakt de wijzer *n* omwentelingen in *t* sec., dan is:

$$v = \frac{13.100.n}{t} \text{ per./sec.}$$

De gevonden waarden zijn verzameld in tabel VIII.

TABEL VIII.

Vork	n	t	ν	lit. opg.	afw.
c	30	150,9 ³	258,4	258,7	-0,3
cis	30	142,2 ³	274,2	274,0	+0,2
d	30	134,8 ⁰	289,4	290,3	-0,9
dis	30	126,1 ⁰	309,3	307,6	+1,7
e	30	119,5 ⁰	326,4	325,9	+0,5
f	30	113,5 ⁵	343,5	345,3	-1,8
fis	30	107,3 ⁵	363,3	365,8	-2,5
g	35	117,8 ⁵	386,1	387,5	-1,4
gis	40	127,7 ⁵	407,0	410,6	-3,6
a	50	149,7 ¹	434,2	435,0	-0,8
ais	50	141,5 ⁰	459,4	460,9	-1,5
b	50	133,5 ⁴	486,8	488,3	-1,5
c'	50	124,9 ³	520,3	517,4	+2,9

t is bepaald uit 2 tot 5 waarnemingen. Met 2 is volstaan als zij, wat vaak gebeurde, beiden precies gelijk waren, bijv. d (134,8 duplo 134,8), dis (126,1 duplo 126,1) etc.

Om geheel zeker te zijn, is ook de chronometer nog even gecontroleerd op de moederklok in het gebouw voor Electrotechniek. Gedurende 99 minuten liep de chronometer 0,2 sec. vóór, hetgeen wel zeer pleit voor de goede kwaliteit van dit product der Elka Watch Cy. De fout, die door het twee maal afdrukken ontstaat is kleiner dan 0,1 sec.

De dilatometer is tenslotte geijkt op de uitzetting van kwik.

Stellen we het volume tot aan de 0-streep bij t° C. = a_t en van één verdeeling = b_t , dan is de inhoud van den geheel gevulden dilatometer bij t° C.:

$$V_t = a_t + 13,00 b_t \text{ cc.}$$

De steel is verdeeld in 13 deelen van ca. 0,01 cc., die in tienden onderverdeeld zijn, waarvan weer tienden geschat kunnen worden. De aflezing geschiedt dus in 0,0001 cc. Het effect van de uitzetting van het glas op b kan binnen de gebruikte temperatuurgrenzen verwaarloosd worden; voor a moet gecorrigeerd worden.

Uit 20 instellingen worden 20 vergelijkingen verkregen van het algemeene type:

$$a + xb = y,$$

waarin a is het volume van het reservoir bij 20° C, x de aflezing, en y het gecorrigeerde volume (bekend uit het gewicht van de hoeveelheid kwik die erin zit, gecorrigeerd op de uitzetting van het glas van den dilatometer).

Is er nu een fout v in, dan krijgen we:

$$a + x_1 b - y_1 = v_1$$

$$a + x_2 b - y_2 = v_2 \quad \text{etc.}$$

en is dus

$$\Sigma(v^2) \text{ minimum}$$

$$\Sigma(a + x_n b - y_n)^2 \text{ min.}$$

Dit is het geval als:

$$\frac{\partial}{\partial a} (a + xb - y)^2 = 0, \text{ dus } \Sigma(a + xb - y) = 0$$

en

$$\frac{\partial}{\partial b} (a + xb - y)^2 = 0, \text{ dus } \Sigma x(a + xb - y) = 0$$

waaruit volgen als meest waarschijnlijke waarden:

$$a = \frac{\Sigma(x) \Sigma(xy) - \Sigma(x^2) \Sigma(y)}{[\Sigma(x)]^2 - n \Sigma(x^2)} = 16,8253 \text{ cc.}$$

$$b = \frac{\Sigma(x) \Sigma(y) - n \Sigma(xy)}{[\Sigma(x)]^2 - n \Sigma(x^2)} = 0,009424 \text{ cc.}$$

Een meting geschiedt door in den dilatometer bijv. benzol te brengen en over een traject van ca. 5 gr. C. de verandering in v te bepalen. Aangenomen wordt, dat over dezen korten afstand de vloeistof uitzet volgens de verg.:

$$v_{t_2} = v_{t_1} [1 + \gamma (t_2 - t_1)].$$

$$\text{waarin } \gamma = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} = - \frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial T}.$$

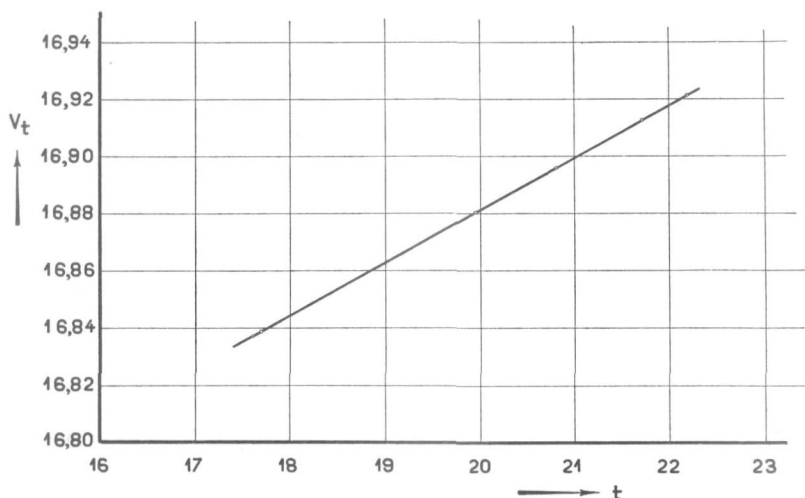


Fig. 8

Gevraagd wordt steeds de γ bij 20° C. , dus $\frac{1}{v_{20}} \frac{\partial v}{\partial T}$.

De verkregen waarden voor v_t als $f(t)$ worden in een grafiek uitgezet, hetwelk een rechte lijn oplevert. γ en $\partial V / \partial T$ zijn over dit korte traject constant; was dit niet het geval dan zou bij $t = 20^\circ$ de raaklijn moeten worden geconstrueerd, maar praktisch valt alles samen (zie fig. 8).

Het verloop van een elektrische meting is als volgt:

a). Meting van ϵ .

Verwarmingsbad constant op 20° C. houden.

In de meetketen Spindler en Hoyer condensator inschakelen. Vloeistofcondensator vullen met benzol, Spindler en Hoyer condensator zoover indraaien als noodig is, en met behulp van C_1 instellen ergens in het hoorbare gebied. Met toongenerator bijregelen en constantheid controleren.

Vloeistofcondensator leeg en droog zuigen en vullen met de te meten oplossing.

Komt de toon terug in het hoorbare gebied dan bijregelen met de toongenerator, waarbij in rekening moet worden ge-

bracht de richting van het frequentieverschil der beide ketens. Komt de toon niet terug dan bijregelen met de Spindler en Hoyer condensator.

Spindler en Hoyer condensator geheel uitdraaien, weer bijregelen met C_1 . Vloeistofcondensator leegzuigen, schoonspelen en weer vullen met benzol. Dan de capaciteitsverandering nogmaals meten met den toongenerator of den Spindler en Hoyer condensator.

Indien met den Spindler en Hoyer condensator gemeten wordt, is deze laatste meting steeds het nauwkeurigst, daar dan het gevoeligste deel in functie is. De eerste meting is contrôle.

Twee oplossingen van gelijke sterkte van cis-trans isomeren, bijv. olie-alkohol en elaidine-alkohol, worden gemeten:

Δ_1c benzol \rightarrow olie-alkohol oplossing.

Δ_2c olie-alkohol opl. \rightarrow elaidine-alkohol opl.

Δ_3c elaidine-alkohol opl. \rightarrow benzol.

Contrôle:

$$\Delta_1c = \Delta_2c + \Delta_3c.$$

Voor het bepalen van Δ_2c wordt de Spindler en Hoyer condensator gewoonlijk niet gebruikt; in verband met de constante kamertemperatuur is het niet noodig hem uit te schakelen.

b). Meting van $d\varepsilon/dT$.

Spindler en Hoyer condensator wordt niet gebruikt. In de vloeistofcondensator bijv. benzol. Is de frequentie van de meetketen kleiner dan van de constante keten, dan zal bij temperatuursverhoging de verschiltoon dalen, en moet dus met C_1 zoo hoog mogelijk worden ingesteld. Het nulpunt van de Beckmann-thermometer is ingesteld op $17,5^\circ \text{C}$.; de thermometer heeft een traject van zes graden, zoodat dus aan weerszijden van 20°C . gemeten kan worden.

Zoodra de toon uit het hoorbare gebied verdwijnt, moet met C_1 opnieuw ingesteld worden. Een grootere sprong kan steeds gemaakt worden, door door het nulpunt heen te verwarmen; de toon komt dan aan den anderen kant weer terug en stijgt bij verwarming.

De gevonden lijnen (v als $f(t)$) zijn niet geheel recht; dv/dT wordt gevonden door door twee op gelijken afstand van 20°C . liggende punten een rechte te trekken en aan te nemen, dat deze evenwijdig loopt aan de raaklijn bij 20°C . (zie fig. 11).

Tenslotte nog een enkel woord over het meten met twee vloeistofcondensatoren.

Oorspronkelijk was de bedoeling in beide LC-ketens eenzelfde vloeistofcondensator te plaatsen. Worden deze dan beide gevuld met benzol, dan zal ondanks temperatuurstijging de verschiltoon constant blijven, daar beide frequenties evenveel veranderen.

Wordt nu in één der condensatoren het benzol vervangen door een oplossing, dan zal het dan optredende temperatuureffect uitsluitend door de opgeloste stof veroorzaakt worden, en het effect dus veel kleiner zijn. Hierdoor is het niet noodig telkens opnieuw in te stellen, en wordt dus de meting sneller, eenvoudiger, en ook wat nauwkeuriger.

De practijk bracht echter bezwaren. Het effect met benzol in beide condensatoren was niet nul, daar zelfinducties en capaciteiten der ketens nooit volkomen gelijk zijn. Echter was het nuleffect toch wel terug te brengen op ca. 10% van het effect van één condensator, waardoor aan de bedoeling in deze richting voldoende voldaan werd.

Een veel ernstiger bezwaar was echter, dat de condensatoren, die om thermische redenen betrekkelijk dicht bij elkaar in één bad moeten staan, elkaar sterk gaan meetrekken, waardoor de nauwkeurigheid verminderd wordt. Hierin is wel verbetering te brengen door afschermen met koperen platen, maar om het geheel in orde te krijgen moeten de condensatoren ook onder de vloeistof worden afgeschermd, en moet ook misschien wel een andere stof dan water worden genomen als verwarmings-medium.

Daar dit echter een onderzoek op zichzelf wordt, en de metingen met één condensator, dank zij de groote constantheid der zenders, eliminatie van het effect van benzol alleen eveneens goed mogelijk maken, is in de richting van een toestel met twee condensatoren niet verder geëxperimenteerd.

HOOFDSTUK V.

FOUTENBEREKENING BIJ DIPOOLMETINGEN.

§ 1. *Over den invloed van den relaxatietijd van dipolen in verband met de gebruikte golflengte.*

Zoolang het mogelijk blijft constant oscillerende zendertjes te bouwen, is het aantrekkelijk om de frequentie, waarbij gemeten wordt zoo hoog mogelijk te nemen, daar dan ook de toonsverandering maximaal is. Echter komt men bij steeds opvoeren der frequentie tenslotte in een gebied, waarin de dipolen de wisselingen van het veld niet meer kunnen volgen. Als gevolg hiervan wordt de ε te laag gevonden, en het is dus zaak de frequentie niet verder op te voeren dan tot de grens, waarbeneden de fout in ε te verwaarloozen is.

Het is hiervoor noodig het verband te weten tusschen de frequentie en de erdoor veroorzaakte fout in ε . Stellen we de ε , die we ter berekening van μ noodig hebben = ε_{12} , en de ε , die we meten = ε_{exp} , dan moet gevonden worden:

$$\frac{\varepsilon_{12} - \varepsilon_{\text{exp}}}{\varepsilon_{12}} = f(v, \mu, \tau). \quad (40)$$

De relaxatietijd τ is per definitie de tijd waarin, als we plotseling het veld = 0 nemen, het gemiddelde moment afneemt tot op 1/e van zijn oorspronkelijke waarde. Form. (8):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

geldt eigenlijk alleen als de dipolen de wisselingen van het veld oneindig snel volgen, en ze bovendien geen eigen traagheid hebben.

Definieeren we ε_0 en ε_{12} uit:

$$\frac{4\pi}{3} (n_1 \alpha_{01} + n_2 \alpha_{02}) = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \quad (41)$$

$$\frac{4\pi}{3} (n_1 \alpha_{01} + n_2 \alpha_{02} + n_2 \alpha_2) = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \quad (42)$$

waarin α_0 is de deformeerbaarheid en α_2 de toename van de polarisatie door het rotatie-effect, dan is ε_{12} de z.g. statische ε , die gemeten wordt als de frequentie zoo laag is, dat de invloed van de wrijving verwaarloosd kan worden, en is ε_0 de z.g. optische ε , gemeten, indien de frequentie zoo hoog is, dat de moleculen zich niet meer kunnen oriënteren. ε_{12} en ε_0 zijn dus onafhankelijk van de frequentie; ε_{exp} gaat bij toenemende frequentie van ε_{12} over in ε_0 .

Nu heeft Debye afgeleid: ¹⁾

$$\varepsilon_{\text{exp.}} = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_{12} - \varepsilon_0}{1 + x^2} \quad (43)$$

waarin $x = \frac{\varepsilon_{12} + 2}{\varepsilon_0 + 2} \omega\tau$; deze τ voldoet aan de definitie van den relaxatietijd.

Verder volgt uit (41) en (42):

$$\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} n_2 \frac{\mu^2}{3kT} \quad (44)$$

Door tusschen (43) en (44) ε_0 te elimineeren, is het gevraagde verband: $f(\varepsilon_{12}, \varepsilon_{\text{exp.}}, \nu, \mu, \tau) = 0$, bekend.

Dit geeft nogal ingewikkelde formules; eenvoudiger wordt het door ons te beperken tot de gevallen, dat x klein is, dus bijv. $< 0,1$. Dan wordt (43):

$$\varepsilon_{\text{exp}} = \varepsilon_{12} - (\varepsilon_{12} - \varepsilon_0) x^2$$

$$\text{ofwel} \quad \varepsilon_{12} - \varepsilon_{\text{exp}} = (\varepsilon_{12} - \varepsilon_0) x^2.$$

$$(44) \text{ geeft: } \varepsilon_{12} - \varepsilon_0 = \frac{(\varepsilon_{12} + 2)(\varepsilon_0 + 2)}{3} f_2 \frac{d_{12}}{M_{12}} \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}.$$

¹⁾ Debye, loc. cit. pag. 108.

$$\text{zoodat: } \frac{\varepsilon_{12} - \varepsilon_{\text{exp}}}{\varepsilon_{12}} = \frac{(\varepsilon_{12} + 2)^3}{3(\varepsilon_0 + 2)\varepsilon_{12}} f_2 \frac{d_{12}}{M_{12}} \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} \omega^2 \tau^2 \quad (45)$$

ε_{12} en ε_0 kunnen steeds voldoende nauwkeurig geschat worden om zoo de fout te berekenen. De hierdoor veroorzaakte onnauwkeurigheid is toch veel kleiner dan de fout in τ , die zóó groot is, dat de praktische waarde van (45) er nogal door verminderd wordt.

$$\text{Debye leidt af: } \tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (46)$$

η is de viscositeit van de vloeistof, waarin bollen met een straal a roteeren. Of deze formule voor moleculen toegepast mag worden is niet bewezen. τ is in ieder geval sterk afhankelijk van de grootte van het molecule. Voor een oplossing wordt voor η natuurlijk de η van het oplosmiddel genomen.

Dit geeft de volgende waarden:

TABEL IX.

Stof	η	a (cm)	τ (sec)
water	0,01	2.10^{-8}	$0,25.10^{-10}$
toluol in benzol	0,0065	$< 3.10^{-8}$	$0,55.10^{-10}$
octadecyleen	} in benzol	$< 12.10^{-8}$ 1)	$0,35.10^{-8}$
oliezure-		6.10^{-8} 2)	$0,43.10^{-9}$
aethylester			

Om nu tenslotte de fout in μ te vinden, moet het verband hiertusschen en de fout in ε bekend zijn.

Verg. (11) luidt:

$$\frac{\varepsilon_{\text{exp}} - 1}{\varepsilon_{\text{exp}} + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} = f_1 P_1 + f_2 P_{E2} + f_2 \frac{4\pi N \mu_s^2}{9kT}$$

1) Perrin. Comptes Rendus 188 pag. 1284.

2) Sheppard and Keenan. Nature 121. pag. 982.

waaruit

$$\frac{3}{(\varepsilon_{\text{exp}} + 2)^2} \frac{M_{12}}{d_{12}} \Delta \varepsilon_{\text{exp}} = 2 f_2 \frac{4 \pi N \mu_s}{9 k T} \Delta \mu_s \quad (47)$$

Nu is $\Delta \varepsilon_{\text{exp}} = \varepsilon_{12} - \varepsilon_{\text{exp}}$, zoodat (47) met (45) geeft:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{1}{2} \omega^2 \tau^2 \frac{(\varepsilon_{12} + 2)^3}{(\varepsilon_{\text{exp}} + 2)^2 (\varepsilon_0 + 2)}$$

Gezien de onnauwkeurigheid in τ wordt de fout voldoende weergegeven door:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{1}{2} \omega^2 \tau^2 \quad (48).$$

Substitueeren we voor τ de grootste waarde uit tabel IX, dus $\tau = 0,35 \cdot 10^{-8}$, en voor ω de waarde $3\pi \cdot 10^6$, dan is $\omega\tau = 0,033$ en dus de fout:

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = 0,0005, \text{ of } 0,05\%.$$

Stellen we omgekeerd de grootst toelaatbare fout in μ op 1%, dan zien we:

$$\omega^2 \tau^2 < 0,02 \quad ; \quad \omega\tau < 0,14.$$

Deze waarde 0,14 is uiterst globaal, en geeft slechts de grootte-orde van de grens aan.

Nemen we aan dat bij de te meten moleculen $\tau < 10^{-8}$ is, dan is de grenswaarde voor de frequentie:

$$2\pi\nu\tau < 0,10 \\ \nu < 1,6 \cdot 10^6.$$

Het is dus hoogst waarschijnlijk, dat bij de gebruikte frequentie van $1,5 \cdot 10^6$ de fout in μ , welke door de wrijving wordt veroorzaakt, beneden 1% blijft.

§ 2. Grenzen der meetmogelijkheid.

De waarden, die door verschillende onderzoekers voor het electrisch moment van eenzelfde stof gevonden worden, loopen

nogal sterk uiteen. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in een verschil van nauwkeurigheid der ε metingen, alsmede in een verschil van berekening der correcties.

Van belang zijn de volgende vragen:

Wat is het kleinste dipoolmoment, dat nog te meten is met behulp van form. (14a)?

Welke fouten in de verschillende termen van (14a) veroorzaken een zelfde fout in μ ?

Bij welke concentratie moeten kleine momenten gemeten worden?

Op de eerste twee vragen kan antwoord gegeven worden door aan te nemen dat (14a) streng toegepast mag worden.

We hebben:

$$\frac{4 \pi N}{9 k T} f_2 \mu^2 = \left[\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} - \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \right] \frac{M_{12}}{d_{12}} - f_1 \Delta P.$$

Denken we ons nu een oplossing van een bepaalde sterkte, en nemen we aan, dat het ons gegeven is van deze oplossing alléén de symmetrie der dipolen te veranderen, dan zullen bij toenemende symmetrie praktisch μ en ε de eenige twee variabelen zijn. De factor $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ gaat dan naderen tot $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + f_1 \Delta P \frac{d}{M}$; de invloed van een fout in ε zal dan echter bij afnemende μ sterk stijgen.

We kunnen, $f_1 \Delta P$ verwaarloozend, voor dit geval schrijven:

$$a\mu^2 = y - b \quad (49)$$

waarin

$$a = \frac{4 \pi N}{9 k T} \frac{d}{M} f_2 = 0,24 f_2 \cdot 10^{36}$$

$$b = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \text{ stel } = 0,3000. \text{ (voor benzolische oplossingen).}$$

Nemen we nu een fout van $q\%$ in y aan, dan heeft dit ten gevolge een fout van $p\%$ in μ . Het verband tusschen p en q is

gegeven door (49) te differentieëren:

$$2 a \mu \Delta \mu = \Delta y$$

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} \cdot \mu^2 = \frac{\Delta y}{y} \frac{y}{2a}$$

$$\text{of benaderd: } p \mu^2 = \frac{qb}{2a}$$

Bepalen we q tot op 0,05%, hetgeen ongeveer overeenkomt met ε van een benzolische oplossing tot op 1 eenheid van de derde decimaal, dan zien we:

$$p \mu^2 = \frac{0,035}{f_2} \cdot 10^{-36} \quad (50)$$

Uit (50) is tabel X berekend.

Tabel X.

$\mu \cdot 10^{18}$	meetfout in procenten				
	f_2				
	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20
3	0,19	0,078	0,039	0,026	0,019
2	0,44	0,017	0,088	0,058	0,044
1	1,7	0,70	0,35	0,23	0,17
0,8	2,7	1,1	0,55	0,37	0,27
0,6	4,9	1,9	0,97	0,65	0,49
0,5	7,0	2,8	1,4	0,93	0,70
0,4	11	4,4	2,2	1,5	1,1
0,3	19	7,8	3,9	2,6	1,9
0,2	44	17	8,8	5,8	4,4
0,1	175	70	35	23	17,5
0,05	700	280	140	94	70

Deze tabel wordt aan de eene zijde begrensd door een begin van afwijking van form. (14a) als gevolg van te groote concentratie (zie § 3), aan de andere zijde door een voor elk geval vast te stellen eisch van nauwkeurigheid. Tenslotte is er een uiterste grens, waarbeneden niet meer is te constateeren of de stof polair is of niet.

De gegeven waarden zijn allen evenredig met de fout in ε ; wordt deze dus grooter, dan stijgen de cijfers dienovereenkomstig.

De termen, die in (14a) μ bepalen, zijn ε_{12} , n_{12} , M_{12} , d_{12} , f_2 en T . $f_1 = 1 - f_2$, en ΔP kan als constante beschouwd worden; bovendien is dit reeds een correctie-factor, en de invloed van een fout erin is dus te verwaarloosen.

De invloed van een fout in ε is reeds besproken; alleen fouten in ε en n hebben een dergelijken sterk toenemenden invloed bij afnemende μ .

Tabel XI geeft aan welke fouten in de verschillende te meten grootheden een bepaalde fout in μ veroorzaken. Deze cijfers zijn gedeeltelijk verkregen met behulp van de meetwaarden voor olie- en elaidine-alkohol; de verandering in μ wordt verkregen door ε te veranderen.

Stellen we telkens één meetwaarde variabel, dan is de berekening van tabel XI als volgt:

$$(14a) \text{ is: } f_2 \frac{4 \pi N \mu^2}{9 k T} = \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{M}{d} - f_1 \Delta P.$$

$$\text{Stel} = D \frac{M}{d} - f_1 \Delta P.$$

Stellen we nu de fout in $\mu = p\%$, dan zien we, dat deze bereikt wordt als T en f_2 resp. $+$ en $-2p\%$ fout zijn.

Stellen we de noodige fout in $D = x\%$, dan is de noodige fout in M eveneens $x\%$, en in $d = -x\%$.

x is te berekenen uit:

$$2f_2 \frac{4 \pi N \mu}{9 k T} \Delta \mu = \Delta D \frac{M}{d}$$

Tabel XI.

Absolute en relatieve waarden der meetfouten.

	ϵ_{12}	n_{12}	M_{12}	d_{12}	f_2	T	μ
Grootte	2,740	1,486	96,9	0,870	0,10	293	$2,0 \cdot 10^{-18}$
% fout	0,82	-0,41	3,7	-3,7	-4,0	4,0	2,0
Grootte	2 350	1,486	96,9	0,870	0,10	293	$1,0 \cdot 10^{-18}$
% fout	0,20	-0,10	3,1	-3,1	-4,0	4,0	2,0
Grootte	2,264	1,486	96,9	0,870	0,10	293	$1,5 \cdot 10^{-18}$
% fout	0,051	-0,026	1,9	-1,9	-4,0	4,0	2,0
Grootte	2,452	1,492	88,1	0,874	0,050	293	$1,7 \cdot 10^{-18}$
% fout	0,35	-0,17	3,6	-3,6	-4,0	4,0	2,0
Grootte	2,505	1,489	92,3	0,872	0,075	293	$1,7 \cdot 10^{-18}$
% fout	0,47	-0,23	3,8	-3,8	-4,0	4,0	2,0
Grootte	2,562	1,487	96,9	0,870	0,100	293	$1,7 \cdot 10^{-18}$
% fout	0,59	-0,29	3,9	-3,9	-4,0	4,0	2,0

Nu is $\frac{\Delta \mu}{\mu} = p$ en $\frac{\Delta D}{D} = x$, dus

$$x = \frac{2 p \mu^2 \cdot f_2 \frac{4 \pi N}{9 k T}}{D \frac{M}{d}} \quad (51)$$

Stellen we in (14a) alleen μ en ϵ veranderlijk, dan geeft differentiatie:

$$2f_2 \frac{4 \pi N \mu^2}{9 k T} p = \frac{3}{(\epsilon + 2)^2} \Delta \epsilon \frac{M}{d}$$

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = y = \frac{(\epsilon + 2)^2}{3\epsilon} \frac{d}{M} \cdot 2f_2 \frac{4 \pi N}{9 k T} p \mu^2 \quad (52)$$

Een fout van $-\frac{1}{2}y$ in n veroorzaakt bij constante ε eenzelfde fout in μ .

M, d, f en T zijn zonder moeilijkheden tot op 0,1% te vinden, waardoor dus hun invloed op de fout steeds te verwaarlozen is. Anders is het met n en ε . n wordt bepaald tot op 1 eenheid van de 4e decimaal, dus voor $n = 1,5$ is:

$$0,01 y = 2 \frac{0,0001}{1,5} = 0,00013.$$

$$y = 0,013.$$

Als μ dus $< 0,5 \cdot 10^{-18}$ wordt, gaan fouten van den refractometer een rol spelen, en dus ook de uiterst kleine veranderingen in den brekingsindex, die bij opname van sporen vocht e.d. gaan optreden.

Bepalen we ε tot op 1 eenheid van de 3e decimaal dan is $y = 0,04\%$ en ligt dus bij een fout van 2% de grens bij $\mu =$ ca. $0,5 \cdot 10^{-18}$, een conclusie, die ook uit tabel X blijkt.

De invloed van sporen water is hier nog grooter; deze moeten dus zorgvuldig vermeden worden.

§ 3. *Afwijkingen van de theorie van Debye.*

De hoeveelheid materiaal, die op het gebied van dipoolmetingen verzameld is, is voldoende om te kunnen zeggen dat de door Debye afgeleide formule het verloop der diëlectrische constante goed weergeeft. Afwijkingen kunnen desondanks optreden, als:

- a. de term P_A erg groot wordt (Dit is niet zoozeer een afwijking van de theorie van Debye, dan wel van de gewoonlijk gebruikte formule).
- b. de concentratie der dipolen te groot wordt.
- c. het moment niet constant is.
- d. de associatie een rol gaat spelen.

De term P_A , welke dus is het aandeel in de polarisatie, afkomstig van atoombewegingen, kan berekend worden uit een combinatie van metingen bij één temperatuur en van het temperatuureffect. Is de associatie echter sterk, dan gaat dit niet,

en moet P_A wel verwaarloosd worden. Het is gewenscht dit bij de opgave van een moment steeds aan te geven.

Belangrijk is de concentratie der oplossingen. Het begrip „verdunde oplossing” is uiterst rekbaar, en het is moeilijk a priori aan te geven bij welke concentratie de onderlinge beïnvloeding der opgeloste dipolen een rol gaat spelen, temeer waar dit effect heel vaak gelijktijdig met associatie optreedt. Is dit niet het geval, zooals bijv. bij benzophenon, dan is de grenswaarde der oplossing wel experimenteel te vinden (voor zoo ver het mogelijk is de dipoolstof tot die concentratie in benzol op te lossen), maar indien associatie vóór dit grenspunt begint, wat praktisch steeds het geval is, dan is het gevaar niet denkbeeldig dat de verklaring van het verkregen cijfermateriaal door dezen secundairen invloed aan waarde verliest.

Nu is echter, zooals tabel X aangeeft, bij kleine momenten het effect in werkelijk verdunde oplossingen (dus bijv. tot 5 mol.%) te gering; hier moet de concentratie wel hoger genomen worden. Gelukkig kan dit dan zonder bezwaar, daar het veel kleinere moment ook de neiging tot onderlinge beïnvloeding sterk doet teruggaan. Bij toluol bijv. (zie tabel XIX) is van onderlinge beïnvloeding praktisch niets te merken.

E.e.a. is verdisconteerd in de door van Arkel en Snoek empirisch gevonden formule: ¹⁾

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT + cn\mu^2} \right) \quad (53)$$

waarin n is het aantal dipolen per cm^3 , en c een nieuwe constante, onafhankelijk van de opgeloste stof en van het oplosmiddel. Voor verschillende geconcentreerde oplossingen, en ook voor zuivere dipoolvloeistoffen, komt deze formule goed uit. Het is te hopen, dat ook een theoretische afleiding gevonden kan worden, waarin dan vermoedelijk zowel het effect der onderlinge beïnvloeding, als het associatie-effect verwerkt moeten worden. Misschien dat dan ook de grens der beide effecten on-

¹⁾ van Arkel en Snoek. Phys. Zeitschrift XXXIII, 1932 Pag. 622.

afhankelijk vastgelegd kan worden, waardoor associatie-berekeningen aan waarde winnen.

Over niet-constantheid van het moment is in Hfdst. II reeds geschreven; dit is een temperatuureffect en onafhankelijk van de concentratie. Bij sterke associatie kan het alleen door extrapolatie hiervan gescheiden worden.

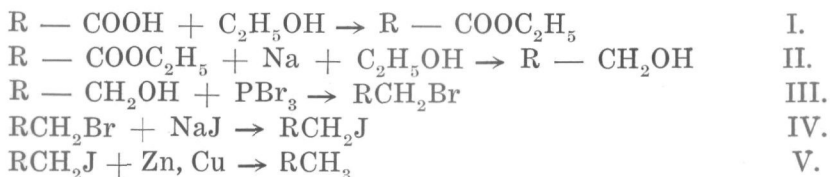
HOOFDSTUK VI.

HET CHEMISCH ONDERZOEK INZAKE DE ISOMERIE OLIEZUUR — ELAIDINEZUUR.

§ 1. *Configuratiebepaling langs chemischen weg.*

Böeseke en Belinfante¹⁾ publiceerden in 1926 een stukje over een configuratiebepaling van oliezuur en elaïdinezuur geheel langs chemischen weg, en wel door reductie der zuren tot de koolwaterstoffen, gevolgd door voorzichtige oxydatie der dubbele bindingen tot de overeenkomstige diolen. De cis-verbinding geeft dan de inwendig gecompenseerde meso-verbinding, de trans-verbinding een racemisch mengsel van optisch actieve diolen.

Voor dit onderzoek, dat een groot aantal omzettingen vereischt, is vrij veel stof noodig, en daar oliezuur moeilijk in grooter hoeveelheden zuiver is te krijgen, is oorspronkelijk uitgegaan van een niet geheel zuiver preparaat. Het schema der reductie was:



Het moeilijke punt is de IIIe reactie (zie § 4); zoowel door de hier optredende onregelmatigheden als door de onzuivere uitgangproducten gaf het bovenvermelde onderzoek geen definitieve resultaten. In dit stadium moest het worden afgebroken, zoodat het probleem open bleef.

1) Rec. Trav. Chim. 45, 914 (1926). Zie ook Hfdst. I.

Bij een vervolgend onderzoek kon van deze resultaten gebruik gemaakt worden; vandaar de eisch van groote zuiverheid van het uitgangsmateriaal, waarbij van de inmiddels door Bertram gepubliceerde methoden gebruik gemaakt kon worden.

Ook voor de toen reeds geprojecteerde dipoolmetingen was groote zuiverheid noodzakelijk; waar het bovendien te verwachten was dat dergelijke zuren zeer sterk zouden associeeren, en trouwens zuurstofgroepen uit een oogpunt van dipooltheorie eveneens ongewenscht waren, temeer waar er toen over het gedrag van zuurstofgroepen nog slechts weinig meer bekend was dan dat het niet uit kwam, is het onderzoek der reductie met streng vasthouden aan de eisch van zuiverheid ter hand genomen. Feitelijk is het onderzoek op de derde reactie vastgelopen, maar daar alle mogelijkheden hier nog lang niet zijn onderzocht, blijft er een redelijke kans bestaan, dat het nog eens gelukken zal een flinke hoeveelheid behoorlijk zuivere koolwaterstoffen te krijgen (dus b.v. van elk 20 g. ongeveer 98% zuiver).

§ 2. *Bereiding van zuiver olie- en elaidinezuur volgens de methode van Bertram.*

De methode van Bertram berust, zooals bekend, op het feit, dat onverzadigde vetzuren met kwikacetaat oplosbare complexen vormen, terwijl de verzadigde zuren onoplosbare zouten geven, die dus door filtratie verwijderd kunnen worden. Door gefractioneerde kristallisatie van het aldus verkregen mengsel van enkel- en meervoudig onverzadigde zuren wordt dan het verlangde zuur zuiver verkregen.

De methode is uitvoerig beschreven in Bertram's dissertatie, alwaar ook een overzicht gegeven wordt van andere methoden, alsmede talrijke publicatie's over dit onderwerp besproken worden. Hier kan dus volstaan worden met een beschrijving van de zuivering zooals deze tenslotte verliep.

Uitgegaan is van olijfolie; deze olie bevat een groot percentage oliezuur-glyceride (ruim 60% oliezuur). Daar het ge-

wenscht is, de zuiveringsmethode van Bertram op zoo zuiver mogelijke stof toe te passen, zijn de door verzeeping verkregen vetzuren eerst voorgezuiverd door de verzadigde vetzuren volgens Twitchell neer te slaan met loodacetaat, en vervolgens de Ba-zeepen der onverzadigde zuren om te kristalliseeren uit een mengsel van benzol en alcohol (methode van Farnsteiner).

1500 g. olijfolie levert, op de gewone wijze met alcoholische KOH verzeept, 1430 g. vetzuur, dus practisch de theoretische hoeveelheid. Na oplossen in 300 cc. alcohol werd 150 g. loodacetaat toegevoegd. Na 24 uur werd het neerslag afgezogen; hieruit werden met zwavelzuur 245 g. vaste vetzuren verkregen. Na nogmaals 24 uur staan werd het tweede neerslag afgezogen; hieruit komen 132 g. halfvaste vetzuren. Het filtraat werd uitgegoten in 4 L. verdund zwavelzuur, waardoor het ruwe oliezuur bovenop komt drijven. Na wasschen en drogen is de opbrengst 986 g. oliezuur, genoemd oliezuur A. Lichtgele olie. Stolpunt $8,2^{\circ}$ C.

926 g. van dit oliezuur zijn verder gereinigd volgens de methode van Farnsteiner. De K-zeepen werden opgelost in ca. 18 L. water; hierbij: 500 g. $BaCl_2$ 2 aq. Het neerslag wordt grover door eenige uren verwarmen op het stoombad; voor een vlotte filtratie is dit noodzakelijk. Hierna werd afgezogen en aan de lucht gedroogd op filtreerpapier. De massa weegt dan toch nog 1560 g.; waar er theoretisch niet meer dan 1148 g. Ba-oleaat kan ontstaan bevat zij dus nog 27% water, hetgeen bij het verder verwerken ook wel blijkt.

Deze hoeveelheid Ba-oleaat is geheel tot oplossing gebracht in $3\frac{1}{2}$ L. benzol met 5% 96%-ige alcohol. Het water komt onderin en is niet hinderlijk. Bij afkoelen ontstaat een dikke brij, die goed afgezogen kan worden. Opbrengst 874 g.; rendement der kristallisatie dus 76%.

De ontleding der zeep gaat beter met zwavelzuur dan met zoutzuur; het $BaSO_4$ zakt vanzelf op de bodem. Na herhaald wasschen, waarbij CO_2 is overgeleid om oxydatie te voorkomen, is de opbrengst tenslotte 581 g. oliezuur, genoemd oliezuur B. Rendement dezer zuivering volgens Farnsteiner is dus 63%.

Daar het product er reeds na éénmaal omkristalliseeren

goed uitziet, is niet nogmaals omgekristalliseerd, teneinde materiaal te sparen. Later bleek, dat één maal omkristalliseeren toch eigenlijk onvoldoende is.

Eigenschappen van oliezuur B:

Kleur: lichtgeel.

Stolpunt: 10,3° C.

Joodgetal (Wijs): 91,7 en 92,3; gem. 92,0 (theor. 90,3)

Mol. gew. (titratie): 285,3 en 284,9; gem. 285,1 (theor. 282)

Verzadigd vetzuur (methode Bertram) 1,99% en 2,02%;

[gem. 2,01%

Onverzeepbaar 0,18% en 0,20%; gem. 0,19%.

Verzeepingsgetal 199,4 en 198,5; gem. 198,9 (theor. 198,6).

De bepaling van het percentage verzadigd vetzuur door oxydatie der onverzadigde zuren met KMnO_4 levert, alhoewel wat bewerkelijk, bij deze stoffen geen bijzondere moeilijkheden op.

Dit oliezuur B is als uitgangsmateriaal genomen voor de eigenlijke zuivering volgens Bertram. De praktische moeilijkheden die zich hierbij voordoen zijn ten eerste de filtreersnelheid bij het afzuigen van het neerslag van de kwikzeepen der verzadigde zuren; ten tweede het ontleden van de ontstane kwik-oliezuur-complexen. De eerste moeilijkheid kan gemakkelijk ondervangen worden door een Büchner trechter te nemen, die voor de hoeveelheid gevormd neerslag eenige maten te groot is. ¹⁾

De tweede moeilijkheid is te ontgaan door wat meer HCl te nemen dan in het voorschrift aangegeven wordt, en meer dan éénmaal en gedurende wat langeren tijd, te schudden, en wel, bij voorkeur met een schudmachine. Het is niet gelukt het kwik eerder geheel te verwijderen dan na 10-15 maal uitschudden; nu is het niet essentieel dat het kwik er zoo volkomen uitgaat, zoodat het ook wel met wat minder kan.

Voorts is de periode van 24 uur voor het zich laten afzetten

¹⁾ Dit is ook één van de redenen, waarom het gewenscht is als uitgangsmateriaal een reeds zoo zuiver mogelijk preparaat te nemen.

der kwikzeepen der verzadigde zuren waarschijnlijk niet steeds voldoende. Een dergelijk filtraat scheidde na 3 dagen staan wederom kwikzeepen af, die daarom nogmaals afgefiltreerd zijn. Misschien komt het hierdoor, dat het percentage verzadigd vetzuur, dat er tenslotte inbleef, nog weer ongeveer de helft was van het minimum dat Bertram aangeeft.

Het rendement is zoowel hier als vooral bij de verdere zuivering door omkristallisatie uit aceton, sterk afhankelijk van de ervaring van den chemicus. Nu is er echter steeds meer op zuiverheid dan op rendement gewerkt, zoodat de volgende cijfers zeker nog wel stijgen kunnen. Vooral bij uitschudden met noriet is het oppassen; teveel noriet doet de opbrengst sterk dalen.

Van 3 porties van 100, 200 en 200 g. oliezuur B is het rendement der zuivering van verzadigd vetzuur resp. 65, 60 en 61%. Dit product moet dan nog van sterker onverzadigde zuren bevrijd worden door omkristalliseeren uit aceton.

Bij deze omkristallisatie gaat vooral veel stof verloren; het is noodig zoo weinig mogelijk aceton te nemen, zoodat de kristalbril, die afgefiltreerd moet worden vrijwel geheel vast is; het is dan ook niet zoozeer een affiltreeren dan wel een zoo snel en goed mogelijk uitpersen en afzuigen. Wordt er iets te veel aceton genomen dan daalt het rendement zeer sterk; dit was bij de eerste proefnemingen het geval.

Om goed te kunnen afzuigen is het van belang, dat de kamertemperatuur lager is dan het smeltpunt van het oliezuur; in het onverwarmde vertrek, waarin deze proeven zijn geschied, varieerde de temperatuur in dien tijd van 6—8° C. Indien geen koelruimte ter beschikking is, hangt het rendement dus ook af van het jaargetijde.

Van drie hoeveelheden, elk drie maal omgekristalliseerd, was het rendement 20%, 25% en 34%. De moederloogen zijn niet verder opgewerkt, later is hieruit door afdestilleeren van de aceton en vier maal omkristalliseeren nog een geheel zuivere hoeveelheid van 54 g. verkregen. Het rendement der kristallisatie stijgt hierdoor tot ca. 40%. Waren alleen de moederloogen der derde hoeveelheid opgewerkt, dan zou het rendement hiervan vermoedelijk 45—50% geworden zijn.

Het totale rendement dezer derde portie wordt dan $50.0,61 = 30\%$. Zooals reeds gezegd is, is dit rendement zeker nog wel op te voeren, maar dit was hier niet in de eerste plaats de bedoeling.

Het verkregen oliezuur is genoemd oliezuur C, en had de volgende constanten:

Smeltpunt:	13,1° C.	(13,2)
Stolpunt:	13,1° C.	(13,2)
Joodgetal (Wijs):	89,9	(89,6) ¹⁾ . (theor. 90,3)
Moleculair-gewicht:	282,0	(282,0) (theor. 282)
Refractie (n_D^{20}):	1,4599	(1,45823)
% verzadigd vetzuur:	0,23	(0,49)
% onverzeeppbaar:	0,074	

Kleur- en reukelooze vloeistof.

De cijfers tusschen haakjes geven de waarden aan, die Bertram vindt. Het is zeer goed mogelijk, dat oliezuur C nog geringe resten linolzuur bevat, hetwelk het iets lagere smeltpunt en de iets hogere refractie zouden verklaren. Dit klopt evenwel niet met het iets te lage joodgetal; echter is een refractie altijd nauwkeuriger te bepalen en heeft het ook meer theoretische waarde, dan een joodgetal.

Voor de bereiding van elaïdinezuur is uitgegaan van oliezuur Kahlbaum, z.g. chemisch zuiver. Geheel en al zal dit wel niet het geval zijn, want het smeltpunt ligt $< 0^\circ$ C. De elaïdineering is geschied volgens de werkwijze van Tomow²⁾, in acetonische oplossing met nitreuze dampen. Behalve dat de groene kleur bij groote hoeveelheden niet optrad (bij kleine wel), waren er verder geen bijzonderheden. Het elaïdinezuur is reeds gemakkelijk vrij zuiver te krijgen door omkristalliseeren uit aceton.

De verzadigde vetzuren zijn ook hier verwijderd met behulp van de kwikacetaatmethode. De elaïdinezuur-kwikcomplexen zijn lossere gebonden dan bij oliezuur; de ontleding gaat vlot

¹⁾ Volgens v. Hübl; het joodgetal volgens Wijs zou dan worden $1,023.89,6 = 91,7$.

²⁾ Diss. München 1914; zie diss. Bertram p. 137.

met de aangegeven hoeveelheid zoutzuur. Het rendement is ongeveer gelijk, n.l. 64%.

Na twee maal omkristalliseeren uit aceton is verkregen 85 g. elaïdinezuur, (rendement der geheele zuivering 38%) met de constanten:

Smeltpunt:	43,2° C.	(43,65)
Stolpunt:	43,1° C.	(43,6)
Refractie (n_D^{20}):	1,4405	(1,44053)

§ 3. *Reductie van zuur tot alcohol.*

De zuren worden tot de alcoholen gereduceerd via de aethyl-esters; na eenige voorproeven is de verestering als volgt uitgevoerd:

In een Erlenmeyer van 500 c.c. worden 90 g. zuur, 300 cc. absolute aethylalkohol, en 2,0 c.c. geconcentreerd zwavelzuur gemengd. Na 90 uur staan wordt de oplossing uitgegoten in water en petroleumaether toegevoegd; vervolgens: 1 maal waschen met water om de hoofdportie mineraalzuur eruit te halen, daarna 5 maal goed schudden met 10% KHCO_3 oplossing, ten slotte 3 maal met water. Er treden dan geen emulsies op. Petroleumaetherische oplossing drogen met anhydrisch natriumsulfaat en petroleumaether afdestilleeren.

Opbrengst 93 g.; rendement 94%.

Het uitschudden met KHCO_3 is noodig om het niet veresterde zuur te verwijderen. Met KHCO_3 is er geen gevaar voor verzeeping; met K_2CO_3 wèl, waardoor het middel erger wordt dan de kwaal.

De constanten der esters zijn:

	O — ester	E — ester	
n_D^{20}	1,4511	1,4499	
n_D^{45}	1,4418	1,4402	
dn/dt	—0,000372	—0,000388	
Joodgetal (Wijs)	80,7	80,7	(theor. 82,0)
Smeltpunt	< —6° C.	13° C.	
Zuurgetal	0	0	(theor. 0)
Verzeepingsgetal	181,0	181,3	(theor. 180,6)

Deze esters zijn gereduceerd met natrium en alcohol. De hoeveelheden zijn ontleend aan het voorschrift van Gilman voor lauryl-alkohol ¹⁾); de uitvoering week wat af, en was als volgt:

35 g. natrium zijn met een roerder fijn verdeeld in toluol, welke met een oliebad op 100—105° C. verwarmd wordt, zoodat de toluol nog niet kookt. Op deze wijze wordt een goede verdeling verkregen, welke voor een vlotte reductie belangrijk is.

75 g. ester worden opgelost in 75 cc. 100%-ige aethylalkohol ²⁾); deze oplossing laat men snel door een 2 m. langen, wijden terugvloeikoeler bij het fijn verdeelde natrium loopen, en nog eens wordt 250 cc. alcohol toegevoegd. De reactie is zeer heftig en in 2 à 3 minuten afgeloopen.

Volgens Gilman behoort nu eerst de toluol eruit gestoomd worden; de altijd ook gevormde natriumzeep geeft dan echter sterke emulsies. De toluol kan er evenwel zonder bezwaar in blijven.

Voegen we bij de bovengenoemde reactie-vloeistof $\frac{1}{4}$ L. petroleum-aether en $\frac{1}{2}$ L. water, dan komt de gezochte alcohol kwantitatief in de bovenlaag, benevens een deel van de door verzeeping der niet gereduceerde ester ontstane natriumzeep. In deze verhouding treedt er nooit emulsie op; nog een $\frac{1}{2}$ L. water erbij zou sterke emulsies en veel stofverlies geven. De oorzaak hiervan is wel het feit, dat de zeep in een mengsel van aethyl-alkohol en water veel beter oplost dan in water alleen, terwijl de gevormde hoogere alcohol toch veel beter in de petroleum-aether oplost, zooals door herhaalde extractie der onderlaag is aangetoond.

De aldus verkregen petroleum-aether oplossing bevat de gezochte alcohol, toluol, natriumzeep en wat aethylalkohol. Door herhaaldelijk uitwasschen met water worden de laatste twee verwijderd. Nu komen er wèl emulsies; de natriumzeep is moeilijk weg te krijgen. De emulsies zijn zeer hardnekkig en trekken ook bij langer staan niet weg; door toevoegen van wat alcohol

1) Gilman, Organic Syntheses. Part X.

2) Bereid door koken van met kalk gedroogde alcohol met magnesiummethylaat.

zijn ze echter gemakkelijk te breken. Hierbij moet de noodige voorzichtigheid betracht worden, daar er anders hoogere alcohol met het waschwater verdwijnt. Een hoeveelheid van 30% aethylalkohol in het waschwater is nog wel toelaatbaar, maar méér kan zeer schadelijk worden.

De petroleumaether oplossing wordt tenslotte gedroogd en het oplosmiddel afgedestilleerd. Restjes petroleumaether en de toluol worden gemakkelijk verwijderd door afdestilleeren in laag-vacuüm.

Tot zoover is het verloop bij beide isomeren hetzelfde. Om een zoo zuiver en homogeen mogelijk product te krijgen zijn de alcoholen gedestilleerd in kathode-vacuüm.

Hiervoor is een worstkolf gebruikt, daar in een Claisen-kolf te veel oververhit werd. De destillatie-snelheid was uiterst gering, zoodat de gemeten destillatie-temperatuur daarvan afhankelijk werd en daarom niet nauwkeurig kon worden bepaald.

De elaidine-alkohol destilleert het meest gemakkelijk. Alles komt zeer regelmatig over bij een badtemperatuur van 140—145° C. en een destillatie-temperatuur van ca. 120° C. Er is uiterst weinig residu. Het destillaat is volkomen kleurloos. Opbrengst 50 gram; zuiver rendement der reductie 75%.

De olie-alkohol is nog al sterk onderhevig aan stooten; het is noodzakelijk uiterst langzaam en gelijkmatig te verwarmen, hetgeen doelmatig kan geschieden door roeren in het verwarmingsbad door doorblazen van perslucht. Badtemperatuur 130° C., destillatie-temperatuur ca. 110° C. Ook hier een uiterst constante destillatie en practisch geen residu. Opbrengst 46 gram; rendement 63%.

De bepaalde constanten zijn:

	O — alcohol	E — alcohol	
Smeltpunt	11,5° C.	36,0° C.	
Refractie (n_D^2)	1,4532	1,4508	
Joodgetal (Wijs)	93,8	93,6	(theor. 94,8)

De smeltpunten zijn bepaald met een koperen smeltpuntparaatje; als smeltpunt is het punt genomen, waarbij alles helder is, welk punt volkomen duidelijk tot op 0,1 gr. C. gevon-

den wordt. Bij smeltpunten onder kamertemperatuur wordt het apparaatje eerst eenigen tijd in de koelkast gezet.

§ 4. *Inwerking van phosphortribromide op olie-alkohol.*

De bedoeling der omzetting is bromide te maken uit alcohol, volgens de vergelijking:



De nevenreactie, die de zaak in de war stuurt, is vermoedelijk:



waarbij komt een volgreactie:



Dit HBr is zeer hinderlijk, daar het niet alleen neiging heeft aan de dubbele binding te gaan addeeren, maar bovendien gedeeltelijke elaidineering kan veroorzaken, wat al heelemaal niet de bedoeling is.

Om de nevenreactie zoo min mogelijk te doen verlopen wordt steeds het PBr_3 bij de alcohol gedruppeld, en, mede om den invloed van het HBr zoo veel mogelijk te beperken, de temperatuur laag gehouden¹⁾.

Als uitgangsmateriaal is genomen een olie-alkohol, bereid uit oliezuur met 2% verzadigd vetzuur. De alcohol werd gedestilleerd in hoogvacuum; joodgetal 94,3 (theor. 94,8). Het product is dus voor ca. 95% zuiver, hetgeen voor dit doel voldoende geacht moet worden.

Het PBr_3 is gezuiverd door destillatie in laagvacuum. Kookpunt 72° C. bij 17 mm.

Na een voorproef is van dezen alcohol 16 g. verwerkt; de alcohol is, vermengd met enkele cc. zorgvuldig gedroogde tetrachloorkoolstof, in een van een kwikroerder voorzien Erlenmeyertje gebracht, waarna het PBr_3 in ca. 30 min. bijgedruppeld is. Door middel van een chloorcalciumbuisje staat het kolfje met de buitenlucht in verbinding. De temperatuur is laag gehouden door koelen met ijs. Het PBr_3 is in een overmaat van ongeveer 10% toegevoegd.

1) Volgens mededeeling van Belinfante.

Bij het openmaken van het kolfje stijgt er, evenals bij de voorproef, een wolk HBr op. Petroleum-aether wordt toegevoegd en de oplossing wordt uitgegoten in water. Er ontstaat dan een sterke emulsie, die echter na neutraliseeren met KOH t.o.v. methyloranje gemakkelijk gebroken wordt met aethyl-alkohol.

Na uitwasschen, drogen en afdestilleeren van de petroleum-aether is het residu in kathode-vacuum gedestilleerd. Deze destillatie levert volkomen scherp twee fracties; er is praktisch geen residu.

1. badtemperatuur 130—150° C.
gewicht 4,5 g.
joodgetal 72,9
% broom 18,8
2. badtemperatuur 180—220° C.
gewicht 6,0 g.
joodgetal 83,8
% broom 20,3

Nadat de eerste fractie er uit is stopt de destillatie volkomen; ook bij enkele uren verhitten op ca. 160° C. komt hierin geen verandering.

Van zuiver broomoctodecyleen is het joodgetal 76,8 en het % broom 24,2; van de alkohol is het joodgetal 94,8.

Daar de constanten der fracties in verschillende opzichten met elkaar in strijd zijn, is getracht een beter resultaat te bereiken door nogmaals met PBr_3 te behandelen. Ditmaal is niet geroerd, maar inplaats daarvan droog CO_2 doorgeblazen, waardoor tevens eventueel ontstaan HBr direct verwijderd wordt. CO_2 en HBr worden in KOH geleid; door titratie op methyloranje is zoo het HBr te bepalen.

Van het mengsel der fracties wordt 8,4 g. genomen en hieraan in $3\frac{1}{2}$ uur 4,2 g. PBr_3 toegevoegd. Gekoeld met ijs. Gedurende dezen tijd ontstaat er een hoeveelheid HBr, overeenkomende met 0,195 g. PBr_3 .

Daarna wordt, steeds gedurende het doorleiden van CO_2 , langzaam water toegevoegd, teneinde de overmaat PBr_3 weg te nemen. Er komt dan nog een hoeveelheid HBr vrij, overeen-

komende met 2,5 g. PBr_3 , zoodat op deze manier is aangetoond 2,7 g. PBr_3 . Het Br, afkomstig van 1,5 g. PBr_3 is dus organisch gebonden.

Ook nu ontstaat weer een emulsie, maar met wat aethyl-alkohol is het opwerken niet moeilijk. Het reactieproduct wordt in hoogvacuum gedestilleerd; er ontstaan weer scherp twee fracties:

1. badtemperatuur 130—150° C.
gewicht 4,20 g.
joodgetal 88,7
% broom 21,0
2. badtemperatuur 180—195° C.
gewicht 2,65 g.
joodgetal 10,4
% broom 33,4

Fractie 2 bevat duidelijk bromide met HBr aan de dubbele binding. De samenstelling van fractie 1 is niet eenvoudig; het kan geen mengsel zijn van bromide en alcohol alleen, daar er volgens het joodgetal 66,3% alcohol in zou zitten, en volgens het % broom slechts 13,2%. Het hooge % broom moet of veroorzaakt worden door additie aan de dubbele binding, wat zoolwel met het hooge joodgetal als met het lagere kookpunt in strijd is, of door het gekoppeld zijn van meer dan één atoom broom aan de eind-groep.

Het blijkt wel dat overvoeren van den alcohol in het bromide zoo niet, dan wel met een heel laag rendement mogelijk is, reden waarom naar een andere methode werd uitgezien om den alcohol te reduceeren.

§ 5. *Reductie van olie-alkohol via mierenzure ester.*

Volgens D.R.P. 296,741 splitst myricylformiaat bij destilleeren CO_2 af en gaat dan over in de overeenkomstige koolwaterstof. Aldus:



hetgeen zou gebeuren bij een luchtbadtemperatuur van 290° C.

Dit nu vormt een wel zeer aantrekkelijke methode om de OH-groep te doen verdwijnen. Daarom is onderzocht of het ook lukt met een wat lageren alkohol, waarvoor cetylalkohol is genomen.

Cetylalkohol en mierenzuur veresteren vlot, indien ZnCl_2 toegevoegd wordt en overmaat 100%-ig mierenzuur wordt genomen. In 24—48 uur is 98—99% der alkohol veresterd.

Het is niet gelukt om door verhitting CO_2 af te splitsen, ook niet door koken onder terugvloeiing bij 220° C (luchtbad) en 13 mm. druk. Daarom is gezocht naar een katalysator, om de CO_2 -afsplitsing te bevorderen. Een proef is ingericht als volgt:

In verzeepingskolfje werden 6,4 g. ester en 1 g. Fe_2O_3 verhit op 210—220° C. onder doorblazen van stikstof. Het CO_2 is opgevangen in natronkalkbuisjes. Dit geeft echter te hooge resultaten, daar er ook sporen damp meegesleurd worden, die de natronkalkbuisjes eveneens verzwaren. Daarom is later, na een koelvat met ijs en zout, de gasstroom door bariet geleid en het CO_2 door titratie bepaald.

Het reactie-mengsel wordt het beste geanalyseerd door het verzeepingsgetal te bepalen, vervolgens weer te veresteren met mierenzuur, en dan nogmaals het verzeepingsgetal te meten.

Het verschil tusschen de beide waarden geeft aan hoeveel alkohol er teruggevormd is. Dit gebeurt: de reactie kan namelijk ook verlopen:



Met Fe_2O_3 als katalysator daalt na 1½ uur verhitten het V.G. tot 125,6 (theor. voor 100% ester 207,6; er is dus ca. 40% der ester ontleed). Na veresteren en zuurvrij wasschen is het V.G. 190. Er is dus grootendeels CO afgesplitst.

Een tweede proef is genomen op dezelfde wijze, maar met ijzervijssel en wat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ als katalysator. De gassen zijn nu door bariet gevoerd. Dit wordt troebel, maar de CO_2 ontwikkeling gaat wel uiterst langzaam. Door wat meer ijzer toe te voegen en wat hooger te verwarmen (230—250° C.) is er ten slotte na ± 20 uur verwarmen uit 7,934 g. ester 360,2 mg. CO_2

verkregen, hetgeen overeenkomt met 28% gesplitst in de goede richting.

Het reactieproduct is in hoog vacuum gedestilleerd. Eerst \pm 0,5 g. voorloop; van de rest 2,8 g. afgedestilleerd, die niet homogeen over komt bij een badtemperatuur 100—115° C. V.G. 81,7.

Het destilleeren geeft wel den indruk, dat het reactieproduct een mengsel is van verschillende stoffen; daar echter het resultaat niet geheel negatief te noemen was, is in deze richting verder gewerkt met den mierenzuren ester van den olie-alkohol.

Als uitgangsmateriaal is een ongeveer 95%-ig oliezuur genomen, hetwelk op de gewone wijze is veresterd, gereduceerd en weer veresterd. De verkregen ester heeft een stolpunt $< -6^{\circ}$ C. V.G. 184,7 (theor. 189,3) en J.G. 86,6 (theor. 85,9).

Voorts is een andere apparatuur gekozen, waardoor de oververhitte damp in aanraking met den katalysator kan komen. Een verzeepingskolf is voorzien van een ingeslepen stijgbuis, waaromheen een elektrische oven kan worden gebracht. De katalysator wordt op glaswol in de stijgbuis verdeeld; het geheele apparaat wordt met een klein oliepompje leeggezogen.

Een eerste poging was gericht op thermische ontleding. Zonder katalysator werd 7,50 g. ester door de buis gedestilleerd; luchtbad 220° C., oven 310° C. Opbrengst 7,38 g. destillaat, V.G. 184,0, J.G. 86,7. De ester is dus tot ongeveer 310° C. volkomen bestendig.

Tweede proef: Katalysator FeCO_3 . Oven 350° C. In 40 min. werd 7,38 g. doorgedestilleerd, bij 15 mm. druk. Het destillaat is geel, en wordt in de Electrolux koelkast een stroop, waarin kristallen zweven. Opbrengst 5,2 g., V.G. 18,1; J.G. 107,3; na veresteren V.G. 110,8; J.G. 96,7. Deze cijfers wijzen op een omzetting als volgt:

40% koolwaterstof + CO_2
 50% alcohol + CO
 10% onveranderd.

Het is jammer, dat de temperatuur zoo hoog moet zijn; reacties in de richting van cracking zijn niet uitgesloten.

Met ZnO verloopt de splitsing geheel in de richting van CO + alcohol. Nog een andere proef met $\text{FeCO}_3 + \text{FeO}$ in de kolf en koken onder terugvloeiing, als bij de reactie met cetylester, geeft een splitsing grootendeels in CO + alcohol. Vermoedelijk verloopt de splitsing in $\text{CO}_2 + \text{koolwaterstof}$ bij hooger temperatuur. Daarom nog eens sneller doorgedestilleerd: 12 g. in 10 min. V.G. dan 16,2, maar na verestering weer 154,9, hetgeen overeenkomt met 14% koolwaterstof.

Wegens gebrek aan tijd is het onderzoek in dit stadium afgebroken. Of het mogelijk is de omzetting met een behoorlijk rendement te doen verlopen zal nog onderzocht moeten worden. De hooge temperatuur is een bezwaar; zoo ook de negatieve bepalingmethode der koolwaterstof. De zuivering van het reactieproduct kan misschien geschieden door omkristalliseeren uit alcohol, waarin de koolwaterstof vermoedelijk veel minder goed oplost dan de ester.

De mogelijkheid van elaidineering bij de noodzakelijk hooge temperatuur blijft ook bestaan.

§ 6. *Reductie van zuur tot koolwaterstof via de bariumzeep.*

J. May¹⁾ verhitte barium-elaidinaat met natrium-methylaat, en destilleerde hieruit een vloeistof, waarvan de samenstelling bepaald werd op 85,5% C en 14,5% H, weshalve hij de conclusie trok dat hier ontstaan was $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$. Daar echter alle koolwaterstoffen C_nH_{2n} ditzelfde percentage koolstof en waterstof hebben, is deze conclusie volkomen ongegrond en dan ook foutief. Er zou echter heel best $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ kunnen ontstaan, volgens de vergelijking:



Daarom is ook deze methode aan een nader onderzoek onderworpen.

May bereidde de koolwaterstof door beide stoffen te mengen en bij waterstraalpompvacuum droog te destilleeren; bij 160° en 9,5 mm. druk komt dan de stof over.

1) Ber. 1889, pag. 2133.

De nabewerking is als volgt geschied:

Bij 68 g. droog Ba-oleaat werd een oplossing van 6 g. Na in CH_3OH gevoegd; bij 3 mm. druk werd verwarmd tot 210° badtemperatuur; behalve dat in het begin de overmaat methylalkohol eruit destilleert, gebeurt er verder niets, waarom op vrije vlam verder werd verhit. Na een voorloop komt er bij $138\text{--}142^\circ$ C. damptemperatuur een fractie uit; hierna loopt de temperatuur geleidelijk op tot 150° C. Het reactieproduct, wegende 31 g. is vervolgens in hoogvacuum gedestilleerd; dit geeft het volgende beeld:

fractie	temp.bad	temp.damp	gewicht	J.G.
I	140	90	3 g.	149
II	144	101	4 g.	138
III	155	110—112	5 g.	150
IV	160—190	119	10 g.	145
V	vrije vlam	170—200	6 g.	135

Deze hoge joodgetallen zijn onverklaarbaar; het joodgetal van octodecyleen is 100,7, van heptadecyleen 106,8. Het schijnt dus dat de stof op deze wijze ontleed wordt tot een product met meer dubbele bindingen.

Analyse van fractie IV gaf de samenstelling 13,9% H en 85,7% C. De zuurstof gaat er dus zoo wel volkomen uit, maar van het gezochte octodecyleen ontstaat weinig of niets. De waarnemingen van May kunnen heel best juist zijn; met de verklaring, die hij ervoor geeft, is dit echter niet het geval.

HOOFDSTUK VII.

TOEPASSING VAN DIPOOLMETINGEN OP ORGANISCHE CONFIGURATIE-PROBLEMEN.

§ 1. *De isomerie oliezuur-elaidinezuur en van hunne derivaten.*

Zooals in Hoofdstuk II uiteengezet is, kunnen de metingen van het electrisch moment gegevens opleveren inzake de configuratie van cis-trans isomere aethyleen-derivaten. Vooral dan zal dit het geval zijn, indien de derivaten ontstaan zijn door substitutie door normale groepen, waarbij dus de bindingsrichting samenvalt met de vectorrichting, waardoor het groepmoment kan worden voorgesteld. Indien bovendien de groepen gelijk zijn, is de transverbinding niet polair, de cisverbinding wel. Zijn ze ongelijk, maar van hetzelfde teeken voorzien, dan zal steeds het moment der cisverbinding grooter zijn dan dat der transverbinding. Is het teeken niet hetzelfde, dan zal naar analogie der verschijnselen bij benzolderivaten, de cisverbinding het kleinste moment hebben.

Bij verbindingen als oliezuur en elaidinezuur en ook hun derivaten als ester, alcohol en halogenide, is dit het geval: ongelijke groepen en ongelijk teeken. Bovendien zijn hier de moleculen zeer groot, waardoor de afstand der eindgroepen in de cisstand ook groot is, en dus hun onderlinge beïnvloeding klein. Vandaar dat a priori verwacht kan worden, dat de verschillen tusschen deze isomeren uiterst klein zijn. Vandaar dat een verschilmethode inzake dipoolmetingen eerst uitgewerkt moest worden.

Transoctodecyleen is zeker niet polair; de cisverbinding hoogstwaarschijnlijk wel, al zal het moment niet groot zijn. Weliswaar mag in een koolwaterstof vervanging van H door CH_3 geen invloed hebben op de polariteit, maar ten opzichte

Oliezuur.

Tabel XII.

no.	f_2	ϵ_{12}	n_{12}	d_{12}	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	D	M	$D \frac{M}{d}$	$f_1(P-P_E)$	$10^{-36} f_2 \frac{4\pi N}{9kT}$	$10^{36} \mu^2$	$10^{18} \mu$
1	0,02996	2,2964	1,4945	0,8801	0,30174	0,29137	0,01037	84,11	0,991	0,465	0,631	0,833	0,91
2	0,05006	2,2986	1,4918	0,8806	0,30209	0,29000	0,01209	88,21	1,211	0,455	1,05	0,716	0,85
3	0,06987	2,3052	1,4892	0,8810	0,30317	0,28870	0,01447	92,25	1,515	0,446	1,47	0,726	0,85
4	0,09005	2,3069	1,4871	0,8815	0,30345	0,28764	0,01581	96,37	1,728	0,436	1,90	0,681	0,83
5	0,11030	2,3117	1,4848	0,8821	0,30421	0,28650	0,01771	100,5	2,017	0,426	2,32	0,684	0,83

Elaïdinezuur.

no.	f_2	ϵ_{12}	n_{12}	d_{12}	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	D	M	$D \frac{M}{d}$	$f_1(P-P_E)$	$10^{-36} f_2 \frac{4\pi N}{9kT}$	$10^{36} \mu^2$	$10^{18} \mu$
1	0,03009	2,2916	1,4942	0,8797	0,30027	0,29121	0,00906	84,14	0,8665	0,465	0,634	0,634	0,80
2	0,04955	2,2916	1,4917	0,8801	0,30027	0,28997	0,01030	88,11	1,031	0,455	1,04	0,551	0,74
3	0,06979	2,2976	1,4889	0,8804	0,30193	0,28854	0,01339	92,24	1,403	0,446	1,47	0,651	0,81
4	0,9003	2,2972	1,4862	0,8809	0,30187	0,28722	0,01465	96,37	1,603	0,436	1,90	0,615	0,78

van een koolwaterstof met dubbele bindingen gaat deze regel niet op, anders waren α -butyleen en trimethylaethyleen niet polair. Aan de octodecylenen moet dus uit te maken zijn wat cis en wat trans is.

Echter zijn ook metingen aan de zuren zelf van belang, daar dan isomerisatie als gevolg van een chemische omzetting uit den aard der zaak niet mogelijk is. Daar dit tot en met de alcohollen ook zeker niet het geval is, te oordeelen naar den aard der reacties en het verloop van smeltpunten en brekingsindices, zijn ook hier dipoolmetingen van belang, en hebben ze zelfs de duidelijkste resultaten opgeleverd.

Bij de tot nu toe gemeten organische zuren n.l. trad steeds een dusdanige associatie op, dat het niet mogelijk was uit de meetresultaten het moment van het enkelmolecule te berekenen¹⁾. Volgens Frank en Moschel²⁾ wordt bij oneindige verdunning van een oplossing van vetzuur in benzol de bimoleculaire toestand benaderd. Briegleb berekende daarom zijn metingen direct op dubbelmoleculen; hij is echter van meening, dat de quadrupolen geen constant moment hebben, en dat het in ieder geval niet mogelijk is om het mechanisme der associatie te berekenen en hieruit dus het moment van het enkelmolecule te vinden.

De metingen aan oliezuur en elaidinezuur geven een dergelijk resultaat. (zie tabel XII). De uitkomsten zijn zeer onregelmatig, terwijl het dipooltoestel toch goed functioneerde. Opvallend is het eigenaardige verloop van ϵ bij toenemende concentratie; de invloed op de berekende μ is nog niet eens zoo erg groot, als gevolg van het groote moleculairgewicht en de relatief groote correctie voor benzol.

In deze zoowel als in de volgende tabellen heeft de laatste decimaal slechts relatieve beteekenis.

In de lijnen $\mu^2 = f(f_2)$ is geen regelmatig verloop te zien; de afname der polarisatie bij toenemende concentratie is voor beide isomeren ongeveer gelijk. Uit deze metingen kan daarom

1) G. Briegleb. Z. Phys. Ch. B.10 pag. 205—237. Alhier ook verdere literatuurangaven.

2) Z. Anorg. Ch. 155, 13, 1926.

E—alkohol

Tabel XIII.

no.	f_2	ϵ_{12}	n_{12}	d_{12}	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	D	M	$D \frac{M}{d}$	$f_1(P-P_E)$	$10^{-36} f_2 \frac{4\pi N}{9kT}$	$10^{36} \mu^2$	$10^{18} \mu$
1	0,02525	2,3681	1,4957	0,8770	0,31321	0,29197	0,02124	82,80	2,0053	0,4669	0,5322	2,8904	1,70 ⁰
2	0,05290	2,4520	1,4921	0,8736	0,32615	0,29017	0,03598	88,05	3,6264	0,4537	1,115	2,8452	1,68 ⁷
3	0,07507	2,5051	1,4889	0,8717	0,33409	0,28811	0,04598	92,27	4,86,70	0,4430	1,582	2,7957	1,67 ²
4	0,09937	2,5623	1,4865	0,8698	0,34243	0,28735	0,05508	96,88	6,1349	0,4314	2,095	2,7228	1,65 ⁰

O—alkohol

no.	f_2	ϵ_{12}	n_{12}	d_{12}	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	D	M	$D \frac{M}{d}$	$f_1(P-P_E)$	$10^{-36} f_2 \frac{4\pi N}{9kT}$	$10^{36} \mu^2$	$10^{18} \mu$
1	0,02525	2,3703	1,4960	0,8768	0,31355	0,29212	0,02143	82,80	2,0237	0,4669	0,5322	2,9250	1,71 ⁰
2	0,05290	2,4521	1,4919	0,8739	0,32616	0,29005	0,03611	88,05	3,6383	0,4537	1,115	2,8559	1,69 ⁰
3	0,07508	2,5095	1,4897	0,8719	0,33473	0,28896	0,04577	92,27	4,8437	0,4430	1,583	2,7807	1,66 ⁸
4	0,09938	2,5626	1,4871	0,8699	0,34248	0,28764	0,05484	96,88	6,1074	0,4314	2,095	2,7095	1,64 ⁶

niet met zekerheid geconcludeerd worden dat de geëxtrapoleerde waarden (voor oliezuur ongeveer 0,9, voor elaidinezuur $0,8 \cdot 10^{-18}$) de momenten van het enkelmoleculen weergeven; is dit laatste echter niet het geval, dan doen deze metingen natuurlijk ook geen uitspraak over de relatieve waarden der momenten.

De metingen aan de alcoholen echter geven veel bruikbaarere resultaten. De waarden zijn weergegeven in tabel XIII, terwijl μ^2 als $f(f_2)$ in fig. 9 is uitgezet. De waarde 1,7 voor een aliphatische alcohol is volkomen in overeenstemming met de vele metingen die dienaangaande verricht zijn; zie tabel I. De extrapolatie op $f_2 = 0$ geeft hier dus zeker een waarde voor het enkelmoleculen.

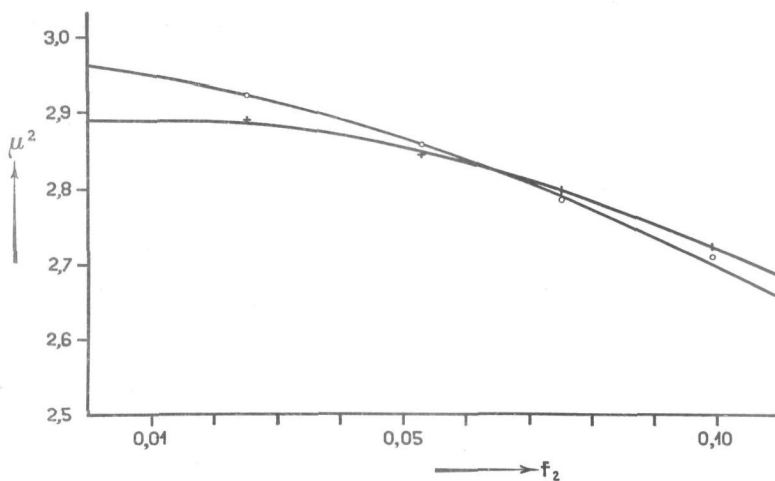


Fig. 9.

Het verloop der associatie is uit fig. 9 duidelijk te volgen. De olie-alcohol heeft het grootste moment, maar als gevolg hiervan zijn de moleculen sterker geassocieerd. Het dipoolmoment neemt bij toenemende concentratie sneller af dan bij den elaidine-alcohol, zoodat de lijnen $\mu^2 = f(f_2)$ elkaar snijden. Rechts van dat snijpunt is het schijnbare moment (dus het moment, berekend onder verwaarloozing der associatie) van

Tabel XIV.

*Elaidine-alkohol.**Olie-alkohol.*

	α_1	α_2	α_3	α_4		α_1	α_2	α_3	α_4
1,2	0,983	0,968			1,2	0,974	0,951		
1,3	0,978		0,946		1,3	0,966		0,918	
1,4	0,971			0,915	1,4	0,962			0,89
2,3		0,946	0,930		2,3		0,914	0,890	
2,4		0,928		0,888	2,4		0,912		0,86
3,4			0,881	0,858	3,4			0,884	0,86
α	0,977	0,947	0,919	0,886	α	0,967	0,926	0,897	0,87
$10^{36}\mu^2\alpha$	2,890	2,845	2,796	2,723	$10^{36}\mu^2$	2,925	2,856	2,781	2,71
$10^{36}\mu^2$	2,980	3,006	3,044	3,076	$10^{36}\mu^2\alpha$	3,028	3,084	3,104	3,11
$10^{18}\mu$	1,72 ⁶	1,73 ⁴	1,74 ⁵	1,75 ⁴	$10^{18}\mu$	1,74 ⁰	1,75 ⁶	1,76 ²	1,76
	f_2	c	α	K		f_2	c	α	K
	0,0529	0,525	0,968	30,8		0,0529	0,525	0,951	18,5
	0,0751	0,709	0,946	23,5		0,0751	0,709	0,918	14,6
			0,930	17,5				0,890	10,2
	0,0994	0,892	0,915	13,3		0,0994	0,892	0,891	13,0
			0,888	12,6				0,865	9,9
			0,858	9,2				0,861	9,5

olie-alkohol kleiner dan van elaidine-alkohol, terwijl in werkelijkheid het omgekeerde het geval is.

Bij de alcoholen is het mogelijk om de associatie te berekenen op de wijze zooals in Hoofdstuk III is aangegeven. Of dit al dan niet toelaatbaar is, is uit de grafische voorstelling van $\mu^2 = f(f_2)$ direct te zien; de meetpunten moeten op een behoorlijke kromme liggen.

Van belang is dus de verhouding der opeenvolgende experimentele waarden voor μ^2 , zooals ze in tabel XIII vermeld staan, daar deze verhouding tevens die is der associatiefactoren α (zie form. 21).

Langs verschillende veronderstellingen wordt tenslotte een bepaald associatie-beeld verkregen; de weg gaat als volgt:

A. Associatie-beeld: Vereeniging tot niet polaire dubbelmoleculen.

Berekening volgens form. (22) en (23).

Resultaten in tabel XIV.

Voorbeeld van berekening: 1,4 geeft aan, dat genomen zijn de waarden voor oplossingen 1 en 4 uit tabel XIII, bijv. voor E-alkohol:

$$\text{met (22): } \alpha_1 = \frac{2,8904}{2,7228} \alpha_4 = 1,0615 \alpha_4.$$

(23) luidt:

$$K = \frac{2\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} c_1 = \frac{2\alpha_4^2}{1 - \alpha_4} c_4.$$

$$\text{dus: } \alpha_1^2 (1 - \alpha_4) c_1 = \alpha_4^2 (1 - \alpha_1) c_4.$$

$$\text{ingevuld: } 1,0615^2 (1 - \alpha_4) 0,267 = (1 - 1,0615\alpha_4) 0,892$$

$$\alpha_4 = 0,915. \quad \alpha_1 = 0,971.$$

Om waarden voor K te vinden die gebruikt kunnen worden om de constantheid ervan te controleeren, mogen natuurlijk geen K's genomen worden, die met behulp van (23) uit elkaar berekend zijn, daar K dan reeds constant verondersteld wordt. Indien bijv. voor α_2 behalve de waarde uit 1,2 (0,968) óók

gebruikt wordt de waarde uit 2,3 (0,946) komt de waarde voor α_3 uit 2,3 (0,930) te vervallen; deze waarde levert uit den aard der zaak dezelfde K als die van α_2 uit 2,3.

Uit tabel XIV kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

1^o. Het komt niet uit; de α 's en K's zijn niet constant.

2^o. Er is in de afwijking een zeer regelmatig verloop, dat bij beide alcoholen in dezelfde richting ligt.

Deze twee samen rechtvaardigen de conclusie, dat de gegeven metingen onderling voldoende nauwkeurig zijn om er associatie-berekeningen mee te kunnen doen, en dat dus het niet uitkomen bewijst, dat het beeld volgens A onjuist is.

B. Associatie-beeld: Vereeniging tot dubbelmoleculen die wèl polair zijn.

Uit de richting der afwijkingen bij de berekeningen volgens A blijkt, dat voor de meer geconcentreerde oplossingen de α méér afneemt dan met het beeld overeenkomt. De dipolen verdwijnen bij toenemende concentratie dus sneller dan volgens A zou moeten gebeuren. Verloopt de associatie volgens B, dan moet echter bij toenemende concentratie het dipoleffect ten opzichte van berekening volgens A juist te groot zijn, en moet dus de richting der fout andersom liggen. Het beeld volgens B is daarom vermoedelijk ook onjuist.

Een berekening geeft hiervan de bevestiging. Form. (22) moet dan vervangen worden door (25); (23) blijft. Nemen we nu bijv. de eerste drie oplossingen der E-alkohol, dan krijgen we 4 vergelijkingen met de onbekenden α_1 , α_2 , α_3 en φ , en wel:

$$\alpha_1 + \frac{1}{2} (1 - \alpha_1) \varphi^2 = p_{12} [\alpha_2 + \frac{1}{2} (1 - \alpha_2) \varphi^2] \quad (54)$$

$$\alpha_1 + \frac{1}{2} (1 - \alpha_1) \varphi^2 = p_{13} [\alpha_3 + \frac{1}{2} (1 - \alpha_3) \varphi^2] \quad (55)$$

$$c_1 \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = c_2 \frac{\alpha_2^2}{1 - \alpha_2} \quad (56)$$

$$c_1 \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = c_3 \frac{\alpha_3^2}{1 - \alpha_3} \quad (57)$$

p_{12} en p_{13} zijn de verhoudingen van de kwadraten der onder verwaarloozing der associatie berekende momenten. (zie tabel XIII).

(54) en (55) geven α_2 en α_3 als $f(\alpha_1)$. Dit in (56) en (57) geeft:

$$c_1 \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = c_2 \frac{[\alpha_1 (1 - \frac{1}{2} \varphi^2) - \frac{1}{2} (p_{12} - 1) \varphi^2]}{p_{12} (1 - \frac{1}{2} \varphi^2) [p_{12} - \frac{1}{2} \varphi^2 - \alpha_1 (1 - \frac{1}{2} \varphi^2)]} \quad (58)$$

$$c_1 \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = c_3 \frac{[\alpha_1 (1 - \frac{1}{2} \varphi^2) - \frac{1}{2} (p_{13} - 1) \varphi^2]}{p_{13} (1 - \frac{1}{2} \varphi^2) [p_{13} - \frac{1}{2} \varphi^2 - \alpha_1 (1 - \frac{1}{2} \varphi^2)]} \quad (59)$$

Deze vergelijkingen zijn nogal impliciet, zoodat hier een grafische oplossing door substitutie van α_1 en berekening van φ^2 uit de dan overblijvende vierkantsvergelijking de aangewezen methode is. De aldus verkregen waarden zijn te vinden in tabel XV; de graphische voorstelling in fig. 10.

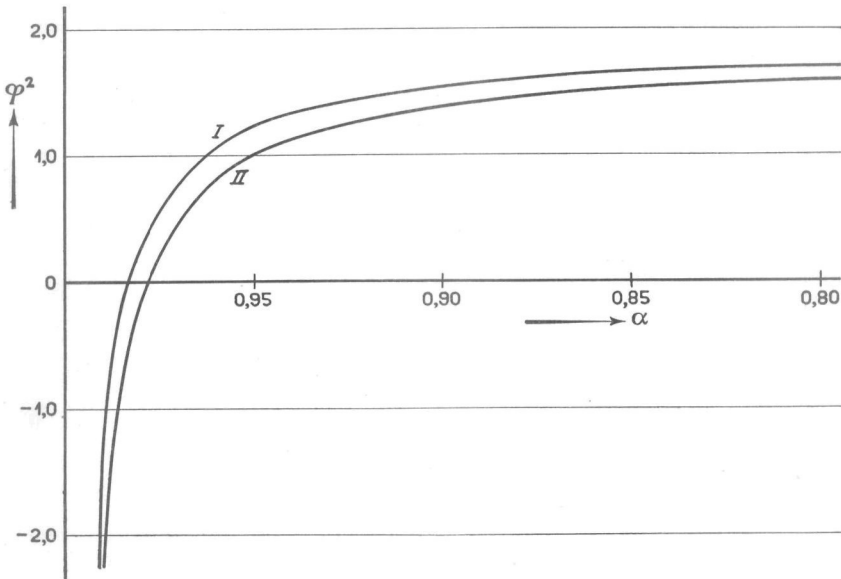


Fig. 10.

Tabel XVI.

<i>Elaidine-alkohol.</i>					<i>Olie-alkohol.</i>				
	α_1	α_2	α_3	α_4		α_1	α_2	α_3	α_4
1,2	0,997 ⁴	0,981 ⁸			1,2	0,996	0,972		
1,3	0,997 ⁹		0,965 ²		1,3	0,996		0,947	
1,4	0,997 ⁹			0,940 ¹	1,4	0,997			0,924
2,3		0,986 ⁸	0,969 ⁷		2,3		0,979	0,953	
2,4		0,986 ⁴		0,944 ⁰	2,4		0,983		0,933
3,4			0,968 ⁰	0,942 ⁸	3,4			0,969	0,944
α	0,997 ⁷	0,985 ⁰	0,967 ⁶	0,942 ³	α	0,996	0,978	0,956	0,934
$10^{36}\mu^2\alpha$	2,890	2,845	2,796	2,723	$10^{36}\mu^2\alpha$	2,925	2,856	2,781	2,710
$10^{36}\mu^2$	2,898	2,892	2,888	2,894	$10^{36}\mu^2$	2,940	2,922	2,914	2,914
$10^{18}\mu$	1,702	1,701	1,699	1,701	$10^{18}\mu$	1,715	1,709	1,707	1,707

f_2	c	α	K	f_2	c	α	K
0,0529	0,525	0,981 ⁸	52,5	0,0529	0,525	0,972	18,4
0,0751	0,709	0,965 ²	34,8	0,0751	0,709	0,947	21,6
		0,969 ⁷	41,6			0,953	25,1
0,0994	0,892	0,940 ¹	37,0	0,0994	0,892	0,924	27,1
		0,944 ⁰	40,3			0,933	32,2
		0,942 ⁸	39,2			0,944	40,3

Gem.: $\mu = 1,70 \cdot 10^{-18}$ e.s.e.

K = 40,9

Meest waarschijnlijke waarde:

 $\mu = 1,72 \cdot 10^{-18}$ e.s.e.

Tusschen $\alpha = 1$ en $\alpha = 0$ is er geen oplossing voor φ ; het associatie-beeld B is dus fout.

De oplossing $\alpha = 1$, $\varphi = \sqrt{2}$ moet er steeds inzitten, daar voor $\varphi = \sqrt{2}$ een associatie tot dubbelmoleculen geen meetbaar effect oplevert. (Vgl. Hfdst. III).

Tabel XV.

Verg. (66)

Verg. (67)

a_1	φ^2		a_1	φ^2	
0,99	1,9994	-1,3240	0,99	1,9988	-2,0948
0,98	1,9989	0,2753	0,98	1,9969	-0,1493
0,96	1,9979	1,0737	0,96	1,9937	0,8229
0,95	1,9967	1,2333	0,95	1,9920	1,0170
0,92	1,9960	1,4530	0,92	1,9882	1,2902
0,80	1,9892	1,6980	0,80	1,9742	1,5822
0,50	1,9700	1,7292	0,50	1,9390	1,6050

Voor elaidine-alkohol worden goede resultaten verkregen met behulp van associatiebeeld C:

De moleculen associeeren tot polaire dubbelmoleculen, die dan weer vrijwel kwantitatief zich vereenigen tot niet-polaire vier-voudige moleculen, zoodat de concentratie der dubbelmoleculen verwaarloosd kan worden.

Berekening volgens form. (22) en (23).

Resultaten in tabel XVI.

Voor olie-alkohol is er ook nu nog een afwijking, maar in de andere richting dan volgens het beeld A.

Het moment van den elaidine-alkohol is $1,70 \cdot 10^{-18}$ e.s.e.; ten opzichte van olie-alkohol gerekend is deze waarde $1,701 \cdot 10^{-18}$. Dit punt past ook goed in de kromme van fig. 9. Het moment van olie-alkohol laat zich uit de beelden A en C niet precies berekenen; het gemiddelde is volgens A 1,76 en volgens C 1,71. Uit de richting der afwijkingen volgt echter, dat de werkelijke

waarde tusschen deze beide grenzen in moet liggen, en uit de grootte der afwijkingen, dat deze waarde dichter ligt bij 1,71 dan bij 1,76; mede in verband met de extrapolatie op $f_2 = 0$ (zie fig. 9) kan daarom voor het moment van olie-alkohol $1,72 \cdot 10^{-18}$ e.s.e. genomen worden.

In ieder geval volgt reeds uit deze cijfers, dat het moment van O-alkohol grooter is dan van E-alkohol; deze conclusie wordt door meting van het temperatureffect bevestigd (zie verder).

Betreffende berekening van het moment van O-alkohol nog het volgende:

Nemen we associatie aan tot dubbelmoleculen A_2 met een moment $\varphi \mu$, die dan weer verder associeeren tot niet-polaire moleculen A_4 , dan moet gerekend worden met behulp van (25), (26) en (27), zoodat dus voor 1 oplossing geldt:

$$\text{meetvergelijking: } \mu_{S_1}^2 = \mu^2 [\alpha_1 \alpha_2 + \frac{1}{2} \alpha_1 (1 - \alpha_2) \varphi^2] \quad (25)$$

evenwichtsvergelijkingen:

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2 (1 - \alpha_2)^2}{1 - \alpha_1} c_1 \quad (26)$$

$$K_2 = \frac{2 \alpha_1 \alpha_2}{1 - \alpha_2} c_1 \quad (27)$$

Hierin zijn onbekend μ , φ , α_1 , α_2 , K_1 en K_2 .

Een tweede oplossing geeft er 2 onbekenden, maar 3 vergelijkingen bij. Theoretisch kan dus uit 4 oplossingen, gevende 12 vergelijkingen met 12 onbekenden, alles berekend worden. Practisch is dit onmogelijk wegens algebraïsche hinderpalen.

Met eenige verwaarloozing kunnen we nog wel verder komen. In (25) is $\frac{1}{2} \alpha_1 (1 - \alpha_2) \varphi^2$ klein t.o.v. $\alpha_1 \alpha_2$ (en wel ongeveer 1%). Verwaarloozen we deze term, waarbij we dus afzien van een berekening van φ , en stellen we voorts $10^{36} \cdot \mu_{S_1}^2 = r_1$, enz., en $10^{36} \cdot \mu^2 = r$, dan krijgen we voor de eerste drie oplossingen het volgende stel vergelijkingen:

$$\alpha_1 \alpha_2 = \frac{r_1}{r} \text{ enz.} \quad (60)$$

$$\frac{\alpha_1^2 (1 - \alpha_2)^2}{1 - \alpha_1} c_1 = \frac{\beta_1^2 (1 - \beta_2)^2}{1 - \beta_1} c_2 \quad \text{enz.} \quad (61)$$

$$\frac{2 \alpha_1 \alpha_2}{1 - \alpha_2} c_1 = \frac{2 \beta_1 \beta_2^2}{1 - \beta_2} c_2 \quad \text{enz.} \quad (62)$$

Totaal 7 vergelijkingen met 7 onbekenden.
(60) geeft:

$$\alpha_1 = \frac{r_1}{r \alpha_2} \quad \beta_1 = \frac{r_2}{r \beta_2} \quad \text{enz.}$$

Substitueeren we dit in (61) en (62), dan krijgen we voor oplossing 1 en 2 twee vergelijkingen tusschen α_1 , β_1 , en r , waaruit β_1 geëlimineerd kan worden. Door uitvallen der kwadratische termen resteert een lineaire vergelijking in α_1 , die tot oplossing heeft:

$$\alpha_1 = \frac{r_2^4 c_2^3 \cdot r + r_1^4 r_2 c_1^3 - r_1^3 r_2^2 c_1^2 c_2 - r_1^4 c_1^3 \cdot r}{r_2^4 c_2^3 \cdot r - r_1^2 r_2^2 c_1^2 c_2 \cdot r}$$

De oplossingen van α_1 uit 1,3, van β_1 uit 2,3 enz. zijn hieruit direct op te schrijven.

Door gelijk stellen van α_1 uit 1,2 en uit 1,3 krijgen we een lineaire vergelijking in r . Dit geeft:

Uit 1,2,3	$r = 2,963$	$\mu = 1,721 \cdot 10^{-18}$.
1,2,4	$r = 2,977$	$\mu = 1,725 \cdot 10^{-18}$.
2,3,4	$r = 3,100$	$\mu = 1,761 \cdot 10^{-18}$.

Deze spreiding kan veroorzaakt worden door het feit, dat de verwaarloozing van φ bij de meer geconcentreerde oplossingen niet toelaatbaar is. Een berekening der dissociatiegraden laat een nog grootere spreiding zien; echter kan er uit afgeleid worden dat voor een maximale $\varphi^2 = 2$ de fout in r_4/r stijgen kan tot 5 à 10%; daar nu echter voor de berekening de vierde macht gebruikt wordt, komt daarin een maximale fout van 20 à 40%, hetgeen een dergelijke berekening volkomen ontoelaatbaar maakt. De fout is in werkelijkheid kleiner, anders moest het verschil voor de meer verdunde oplossingen ook grooter zijn.

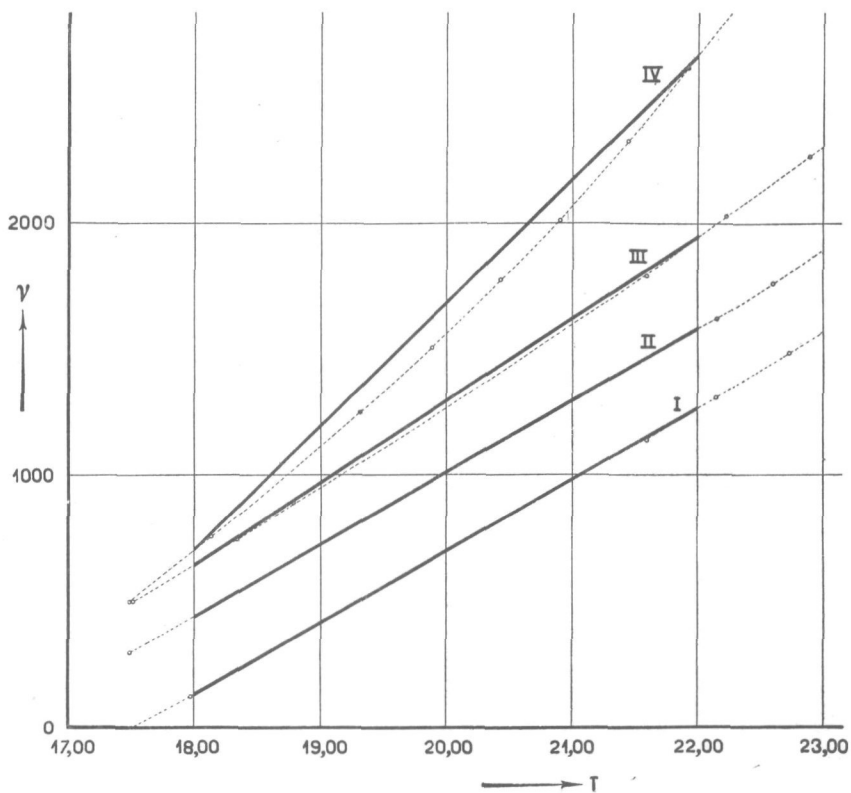


Fig. 11.

Temperatuur-effect:

I. Zuiver benzol

II. Olie-alkohol

III. Elaïdine-alkohol

IV. Benzophenon

In dit licht beschouwd geeft bovenstaande berekening als meest waarschijnlijke waarde voor μ eveneens $1,72 \cdot 10^{-18}$ e.s.e.

Een behoorlijke berekening van de dissociatiegraden en -constanten is niet mogelijk. Uit 1,2 en 3 volgt $\alpha_1 = 0,9976$ en $\alpha_2 = 0,9895$, dus $K_1 = 0,012$ en $K_2 = 50$ ($K_1 K_2^2 = A^4/A_4 = 30$). Deze waarden kloppen wel met het gestelde beeld en met tabel XVI. Echter geeft 1,2,4 $\alpha_1 = 0,9984$, $\alpha_2 = 0,9810$, waaruit $K_1 = 0,06$ en $K_2 = 27$ ($K_1 K_2^2 = 43$).

Een toetsing van het beeld zoals in de vorige gevallen is hier dus niet mogelijk, daar niet bekend is of afwijkingen veroorzaakt worden door verwaarloozing of door een foutieve opzet. Daarvoor zouden de 12 vergelijkingen opgelost moeten worden, en dan vergeleken moeten worden met de waarden van weer andere oplossingen.

Zeer sterk komt bij deze alcoholen de invloed van de associatie naar voren bij meting van het temperatuureffect. Het dipoolmoment uit zich in een afname van de polarisatie bij toenemende temperatuur; tevens echter wordt hierdoor de associatie minder, en dus de polarisatie weer grooter. Dit laatste effect kan het eerste overtreffen, en doet dat ook inderdaad bij olie-alkohol.

Gemeten is:

	f_2	ϵ_{12}^{20}	n_{12}^{20}	d_{12}^{20}	$\frac{d\epsilon}{dT}$	$\frac{1}{d} \frac{dd}{dT}$
E-alkohol	0,0529	2,4520	1,4921	0,8736	-0,00220	-0,00103 ³
O-alkohol	0,0529	2,4521	1,4919	0,8739	-0,00191	-0,00101 ³

$\nu = f(T)$ is uitgezet in fig. 11.

Berekening volgens (20) geeft:

E-alkohol. $10^{36} \cdot \mu^2 = 0,265$

O-alkohol. $10^{36} \cdot \mu^2 = -0,526$

Form. (20) mag hier dus niet gebruikt worden, maar moet vervangen worden door (30). Dit geeft er echter twee nieuwe onbekenden, nl. α en $d\alpha/dT$ bij. Is nu het associatiebeeld bekend,

dan zijn de vergelijkingen $f(\alpha_1, c) = 0$ en hieruit $f(\alpha, \frac{d\alpha}{dT}, \frac{1}{d} \frac{dd}{dT})$

= 0 gegeven, en kan dus μ uit 3 oplossingen berekend worden. Waar nu echter toch uit het bepalen van het associatiebeeld μ en α bekend zijn, kan (30) eenvoudig gebruikt worden om $d\alpha/dT$ te berekenen.

Voor olie-alkohol is hier de associatiefactor $\alpha_2 = \frac{\mu_2^2}{\mu^2} = 0,9653$.

Voor elaïdine-alkohol is deze α_2 dezelfde als de dissociatiegraad voor opl. 2 uit tabel XVI, nl. 0,9850. De invloed van α is overigens niet bijzonder groot voor deze berekening.

Uit (30) volgt:

E-alkohol: $d\alpha_2/dT = 0,00305$.

O-alkohol: $d\alpha_2/dT = 0,00386$.

De fout hierin is 1 à 2%. Het verschil 22%, terwijl uit metingen bij één temperatuur bij deze concentratie in het geheel geen verschil volgt tusschen de momenten. Deze veel sterkere temperatuurafhankelijkheid der associatie bij O-alkohol kan uitsluitend door het grooter moment veroorzaakt worden; het is echter ook mogelijk, dat het configuratieverschil een rol speelt.

Kennen we α de beteekenis van dissociatiegraad toe, dan is de dissociatie-energie te vinden met behulp van een formule, analoog aan (33). Voor E-alkohol, met K volgens (28), wordt dit:

$$Q = -RT^2 \left[\frac{4 - 3\alpha_2}{\alpha_2 (1 - \alpha_2)} \frac{d\alpha_2}{dT} + \frac{3}{d} \frac{dd}{dT} \right] \quad (63)$$

$$Q = -36000 \text{ cal/gmol.}$$

De fout hierin is ongeveer 10%.

Voor O-alkohol is deze berekening niet mogelijk, omdat α_2 niet bekend is. Echter kan wel het verschil in dissociatie-energie $A_4 \rightarrow 4A$ ongeveer berekend worden uit de verhouding der dissociatieconstanten. Voor O-alkohol moet dan feitelijk voor $K_1 K_2^2$ genomen worden. Berekenen we echter de verhoudingen der K 's volgens het beeld A (tabel XIV) en volgens C (tabel XVI), dan vinden we resp. $K_E/K_O = 1,41$ en $1,49$, zoodat we voor de gezochte verhouding wel $1,45$ kunnen nemen.

Integratie van (32) geeft:

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + C \quad (64)$$

Stellen we de integratieconstanten voor beide isomeren gelijk, dan zien we: $Q_E - Q_O = RT \ln \frac{K_E}{K_O} = 220 \text{ cal.}$

Q_E en Q_O zijn beide negatief; in absolute waarde is dus $Q_O > Q_E$; het verschil is procentsgewijze van dezelfde orde van grootte als het verschil in het dipoolmoment.

§ 2. *De isomerie stilbeen — isostilbeen.*

Van de aethyleenderivaten, die cis-trans isomerie kunnen vertoonen is het 1,2 diphenylaethyleen een van de eenvoudigste termen. Het normale stilbeen is een vaste stof, smeltpunt 124° ; het labiele isostilbeen is een vloeistof met een stolpunt $< -6^\circ \text{ C.}$, welke bij staan langzaam, met een spoor katalysator snel, in stilbeen overgaat. Door voorzichtig hydreeeren van tolaan wordt een mengsel van stilbeen en hoofdzakelijk isostilbeen verkregen, waaruit door destillatie in hoog-vacuum het isostilbeen zuiver kan worden verkregen. Daar deze hydreeering nogal lastig is, is het moeilijk om een behoorlijke hoeveelheid iso-stilbeen te krijgen; vandaar misschien ook dat van deze stof het dipoolmoment nog nooit gemeten is. Wel van het normale stilbeen; hiervoor werd bij twee onderzoeken het moment $=0$ gevonden ¹⁾, waaruit de conclusie getrokken werd dat het normale stilbeen de trans-, het iso-stilbeen de cisverbinding is; dit was trouwens al lang vermoed uit het feit, dat het iso-stilbeen zoo labiel is, en uit het feit, dat Stoermer deze koolwaterstof door afsplitsing van CO_2 verkreeg uit α -phenyl-trans-kaneelzuur, waarvan de configuratie door hem bewezen was.

Cis-diphenylaethyleen moet polair zijn, daar substitutie van H door C_6H_5 in een koolwaterstof polariteit veroorzaakt. Om die reden is het moment van isostilbeen bepaald.

Een hoeveelheid van ca. 10 g. zuiver isostilbeen is ten dien einde op bovenomschreven wijze bereid ¹⁾. Het bleek, dat deze

¹⁾ A. Eide en O. Hassel. Tidskr. Kemi Bergvaesen 8, 95 (1930)
C. P. Smyth en R. W. Dornte. Journ. Am. Chem. Soc. 53, 1296 (1931).

²⁾ Door den Heer J. P. C. van Asperen.

Tabel XVII.

Isostilbeen.

no.	f_2	ε	n	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	D	M	$D \frac{M}{d}$	$f_1 \Delta P$	$\frac{4\pi N}{10^{36} f_2^2 9kT}$	$10^{36} \mu^2$	$10^{18} \mu$
1.	0,7480	2,5897	1,6018	1,002	0,34637	0,34292	0,00345	154,4	0,532	0,121	15,77	0,0261	0,162
2.	0,4963	2,5183	1,5790	0,9738	0,33603	0,33232	0,00371	128,7	0,490	0,241	10,46	0,0238	0,154
3.	0,3026	2,4460	1,5562	0,9467	0,32524	0,32154	0,00370	108,9	0,426	0,334	6,379	0,0144	0,120
4.	0,2386	2,4128	1,5449	0,9338	0,32016	0,31611	0,00450	102,3	0,444	0,365	5,029	0,0157	0,125

stof in alle verhoudingen mengbaar is met benzol, zoodat oplossingen van elke gewenschte sterkte konden worden verkregen. Dank zij den geringen inhoud van den vloeistofcondensator kon voor de hoogste concentratie $f_2 = 0,75$ genomen worden, evenals bij de metingen aan toluol (zie verder). Voor het bereiden van de volgende, minder geconcentreerde oplossing is steeds na afdestilleeren van de benzol het residu in hoogvacuum gedestilleerd, waarbij dan telkens geringe hoeveelheden trans-stilbeen in de kolf achterbleven.

Meetresultaten in tabel XVII.

Een moment is duidelijk aanwezig, maar het is uiterst klein. Bij $f_2 = 0,24$ werd reeds het verschil tusschen $D.M/d$ en $f_2 \Delta P$ zoo klein, dat met de concentratie niet nog lager is gegaan, daar dan de metingen nog wel kunnen dienen om het moment aan te toonen, maar niet meer om het te berekenen.

Associatie is bij deze geringe polariteit onwaarschijnlijk, en er is ook niets van te bemerken. De waarde $0,15 \cdot 10^{-18}$ zou ook door een groote P_A kunnen ontstaan, zooals bij het benzol. Vermoedelijk is dit hier niet het geval, daar dan voor het normale stilbeen dezelfde waarde gevonden zou moeten worden. Uit bovenstaande cijfers kan daarom voor het moment genomen worden: $\mu \cdot 10^{18} = 0,15 \pm 0,05$ e.s.e.

Dit moment is veel geringer dan te verwachten was. Met een groepmoment van 0,4 voor phenyl wordt $\mu \cdot 0,4 \sqrt{3} = 0,7$. Ten eerste is het dus vrij waarschijnlijk, dat de phenylgroepen in isostilbeen sterk gespreid staan, wat ook de groote labiliteit veroorzaken kan, ten tweede, dat deze berekening niet exact opgaat. Deze conclusie is reeds eerder getrokken (zie § 1), daar ook bij substitutie door CH_3 polariteit ontstaat.

De dubbele binding veroorzaakt bij substitutie van zoowel CH_3 als C_6H_5 asymmetrie, maar het is niet toelaatbaar om de waarden, ontleend aan metingen van benzolderivaten, voor exacte, absolute berekeningen te gebruiken. De afwijkingen, ontstaan door spreiding, zijn minstens van dezelfde orde van grootte.

Van een vergelijkende meting van trans-stilbeen moest worden afgezien, daar deze stof voor niet meer dan ca. 5 mol % in benzol oplost.

Tabel XVIII.

Benzophenon.

no.	f_2	ϵ_{12}	n_{12}	d_{12}	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	D	M_{12}	$D \frac{M}{d}$	$f_1 \Delta P$	$10^{-36} f_2 \frac{4\pi N}{9kT}$	$10^{36} \mu^2$	$10^{18} \mu$
1	0,00495	2,3542	1,5008	0,8815	0,31029	0,29451	0,01578	78,51	1,4055	0,4767	0,1043	8,904	2,984
2	0,00995	2,4203	1,5020	0,8839	0,32131	0,29511	0,02620	79,03	2,3427	0,4743	0,2096	8,911	2,985
3	0,01844	2,5415	1,5036	0,8885	0,33942	0,29591	0,04351	79,92	3,9136	0,4702	0,3887	8,859	2,976
4	0,03006	2,6926	1,5061	0,8937	0,36070	0,29715	0,06355	81,13	5,7689	0,4647	0,6339	8,368	2,893
5	0,04030	2,858	1,5082	0,8986	0,3824	0,29819	0,0842	82,19	7,707	0,4598	0,8496	8,531	2,921
6	0,04975	3,009	1,5102	0,9018	0,4011	0,29918	0,1019	83,17	9,402	0,4552	1,049	8,532	2,921

§ 3. *Contrôle-metingen aan benzophenon en toluol.*

Deze metingen, die natuurlijk aan de andere vooraf zijn gedaan, hebben tot doel de ijking en den opzet van het toestel in de praktijk te toetsen. Hiervoor zijn juist benzophenon en toluol gekozen omdat deze stoffen gemakkelijk zuiver kunnen worden verkregen. Terwijl met benzophenon, waarvan het groote moment reeds een viertal keeren is gemeten, met verdunde oplossingen een contrôle is uitgevoerd, is met het veel zwakker polaire toluol nagegaan in hoeverre het toestel geschikt is voor het meten van zeer kleine momenten, en in hoeverre mengsels van benzol en toluol voor deze metingen nog te gebruiken zijn, m.a.w., hoe hoog de concentratie bij deze zwakke dipolen opgevoerd mag worden.

Toluol en benzophenon hebben een sterk verschillend moment; dat van benzophenon is ruim 8-maal grooter, en dus het dipool-effect 64-maal. Dit verschil moet gedeeltelijk gecompenseerd worden door de juiste keuze der concentratie. Het was bij de twee sterkste oplossingen van benzophenon toch al noodig om in den meetketen den General Radio condensator bij te schakelen, daar de capaciteit van den Spindler en Hoyer condensator te klein was.

De resultaten van de metingen van benzophenon zijn verzameld in tabel XVIII. Associatie, indien aanwezig, is gering. Alleen de eerste drie oplossingen zijn gemeten met een nauwkeurigheid, die te vergelijken is met de metingen van olien elaidine-alkohol; voor de volgende was de ϵ grooter dan overeenkwam met het meest nauwkeurige meetbereik van het toestel. Vandaar de grootere spreiding, die toch ook wel op eenige associatie wijst.

Gemeten waarde: $\mu = 2,99 \cdot 10^{-18}$.

Deze waarde is in goede overeenkomst met de literatuur. Gemeten is:

$\mu \cdot 10^{18}$: 2,5 J. Estermann Z. Phys. Ch. B.1 134 (1928).

3,13 G. Hassel en E. Naeshagen. Z. Phys. Ch. B.4

[217 (1929).

Tabel XIX.

Toluol.

no.	f_2	ϵ_{12}	n_{12}	d_{12}	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	D	M	$D \frac{M}{d}$	$f_1 (P - P_E)$	$10^{-36} f \frac{4\pi N}{9kT}$	$10^{36} \mu^2$	$10^{18} \mu$
1	0,7507	2,3478	1,4945	0,8658	0,30999	0,29137	0,01862	88,51	1,901	0,119	15,80	0,1128	0,336
2	0,4998	2,3296	1,4960	0,8702	0,30708	0,29212	0,01496	85,00	1,460	0,239	10,52	0,1160	0,341
3	0,4002	2,3227	1,4969	0,8722	0,30599	0,29256	0,01343	83,60	1,287	0,287	8,43	0,1187	0,345
4	0,2960	2,3112	1,4978	0,8742	0,30413	0,29302	0,01111	82,15	1,044	0,337	6,24	0,1133	0,337
5	0,1984	2,3038	1,4990	0,8756	0,30296	0,29362	0,00934	80,78	0,861	0,384	4,18	0,1140	0,338
6	0,1089	2,2950	1,4995	0,8776	0,30152	0,29387	0,00765	79,52	0,693	0,426	2,294	0,1164	0,342
7	0,0560	2,2907	1,5002	0,8786	0,30081	0,29422	0,00659	78,78	0,591	0,452	1,179	0,1180	0,344

2,95 K.A. Wolf. Physik. Zeitschr. 31, (1930).

2,95 H. L. Donle en G. Volkert. Z. Phys. Ch. B.8

[60 (1930).

Volgens opgave uit de tabellen van Freudenberg is de waarde 2,5 van Estermann aan de zuivere stof gemeten; dit getal kan dus buiten beschouwing blijven.

Om eventueele associatie op te sporen is van een oplossing van benzophenon eveneens het temperatureffect gemeten. De gevonden waarden zijn:

f_2	ε_{12}^{20}	n_{12}^{20}	d_{12}^{20}	$d\varepsilon/dT$	$1/d \cdot dd/dT$
0,01661	2,516	1,5033	0,8872	-0,00310	-0,00108

Het verloop der frequentie met de temperatuur is uitgezet in fig. 11.

Uit de waarden bij 20° volgt hier: $\mu = 2,99 \cdot 10^{-18}$. Uit het temperatureffect, berekend volgens form. (20) volgt $\mu = 2,97 \cdot 10^{-18}$ e.s.e. Daar associatie steeds een te lage waarde geeft, kan de conclusie getrokken worden, dat benzophenon in benzolische oplossing bij deze concentratie niet associeert.

Geringe associatie begint vermoedelijk bij een concentratie van 2 à 3%. Voor een goede ijking is het noodig, en ook volkomen voldoende om met de concentratie niet hoger te gaan dan 2 molair %.

De metingen aan toluol zijn samengevat in tabel XIX. Ondanks het zeer groote verschil in concentratie geeft elke oplossing dezelfde waarde voor μ . Tot 20% is regelmaat te zien, erboven niet meer. Hier kan onderlinge beïnvloeding der moleculen een rol spelen (alhoewel een kleine).

Lager dan 5% kan niet gegaan worden, daar dan het dipool-effect ($D \cdot M/d$) te zeer de waarde der correctieterm f_2 ($P - P_E$) gaat benaderen.

Gemeten waarde: $\mu = 0,35 \cdot 10^{18}$ e.s.e.

Deze waarde is lager dan de literatuur aangeeft. Gemeten is:

$\mu \cdot 10^{18}$: 0,52 J. W. Williams. Phys. Zeitschr. 29, 174 (1928).

0,4 C. P. Smyth en S. C. Morgan. J. Am. Chem.

[Soc. 49, 1030 (1928).

0,4 L. Tiganik. Z. Phys. Ch. B.13, 425 (1931).

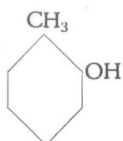
0,4 O. Strasser. Diss. Kiel 1932.

De oorzaak van dit verschil is niet duidelijk, tenzij de opgegeven waarden 0,4 naar boven afgeronde waarden zijn. Voor dergelijke kleine momenten is echter in ieder geval de overeenkomst voldoende te achten, waarmee aangetoond is dat het toestel ook geschikt is voor het meten van zeer kleine momenten.

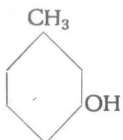
SLOTBESCHOUWING.

Nu dient nog een antwoord gegeven te worden op de vraag in hoeverre metingen als bovenstaande praktisch nut hebben voor configuratiebepalingen, en welke de mogelijkheden in deze richting verder zijn.

De beide alcoholen kunnen uit polair oogpunt heel goed vergeleken worden met de kresolen. Hierbij vindt men dezelfde gesubstitueerde groepen, nl. CH_3 en OH , die dus tegengesteld teeken hebben. Alleen is de afstand veel kleiner, en dus de onderlinge beïnvloeding grootter. Nu is gemeten:



Ortho-kresol, $\mu = 1,54 \cdot 10^{-18}$



Meta-kresol, $\mu = 1,75 \cdot 10^{-18}$



Para-kresol, $\mu = 1,81 \cdot 10^{-18}$

Het moment van phenol is $1,73 \cdot 10^{-18}$ e.s.e. Elaïdine-alcohol moet vergeleken worden met ortho-kresol; olie-alcohol met para-kresol. In den alcohol met het grootste moment staan de groepen het verst van elkaar af. Dus moet de olie-alcohol de *trans*-configuratie hebben en de elaïdine-alcohol de *cis*-configuratie.

Alhoewel het verschil tusschen de alcoholen slechts klein is,

en kleiner dan de absolute fout, mag toch uit dit verschil een conclusie getrokken worden, daar niet alleen de meting, maar ook de berekening relatief is. Het is alleen jammer, dat er niet meer vergelijkingsmateriaal is, maar dit zal wel spoedig verschijnen, gezien het steeds toenemende aantal metingen. Aangenomen moet nu worden, dat de vectorrichting der OH-groep in de alkoholen analoog is aan die in de kresolen.

Nemen we voorts aan, dat bij de reductie van zuur tot alcohol geen isomerisatie optreedt, dan volgt hieruit, dat oliezuur de trans-verbinding is, elaidinezuur de cis-verbinding. De labiliteit der oliezuurreeks wordt dan veroorzaakt door een *aantrekkende* werking der eindstandige groepen. (verg. bldz. 11).

Het is echter duidelijk, dat, alhoewel dipoolmetingen een absolute methode kunnen geven om deze cis-trans-isomerie te bepalen, bovenstaande metingen hiertoe niet gerekend mogen worden, omdat ze slechts relatief zijn. Voor een absolute methode is het noodzakelijk de twee groepen gelijk te maken; uit het vinden van een eindig moment volgt dan de cis-configuratie, die onafhankelijk bevestigd kan worden door het niet-polair zijn van het andere isomeer.

Het voordeel van deze methode is, dat door de meting zelve het molecule niet veranderen kan, en dat directe vergelijking mogelijk is met geheel ander materiaal (in dit geval bijv. de kresolen), waarvan de configuratie volkomen vaststaat.

De meting van het temperatuureffect over een klein traject mag niet zonder meer voor de berekening van het moment gebruikt worden, daar associatie een invloed kan hebben, die niet te extrapoleeren is. Er moet een verband zijn te leggen tusschen de mate van associatie ofwel de associatie-energie, het dipoolmoment, en de configuratie. Dat associatie *niet* in de eerste plaats door de grootte van het moment bepaald wordt, wordt bewezen door het feit dat benzophenon niet associeert.

Associatiemetingen zijn praktisch nog niet gepubliceerd, zoodat ook hier veel meer materiaal moet verschijnen, voordat men er verdere theoretische beschouwingen aan vast kan knoopen.

In de toekomst moet het mogelijk zijn alle cis-trans isomere

aethyleenderivaten uit polair oogpunt in één groep onder te brengen, waarin dan verdere twijfel aan de configuratie uitgesloten is. Het overzicht wordt hierdoor vergroot, daar er verband gelegd kan worden tusschen verbindingen die chemisch weinig meer dan de aethyleenbinding gemeen hebben. Dat daarvoor de vectorieele dipooltheorie eerst nog verder uitgebreid moet worden, is duidelijk; de snelheid waarmee dit in de laatste jaren echter gebeurt, doet vermoeden, dat boven geschetst toekomstbeeld niet al te ver meer verwijderd is.

De apparatuur voor een nauwkeurige dipoolmeting is echter uiterst gevoelig, en vereischt daarom, naast goede opstelling in een ervoor geschikte ruimte, een zorgvuldige behandeling. Dipoolmetingen hooren feitelijk in een chemisch laboratorium niet thuis, en zullen er zich ook nooit kunnen inburgeren als bijv. refractometrische en polarimetrische methoden. De vectorieele dipooltheorie echter ligt veel meer op chemisch terrein; daarom is voor een goed uitwerken van problemen in deze richting een nauwe samenwerking tusschen chemici en physici absoluut noodzakelijk.

STELLINGEN.

1.

Naast metingen van het dipoolmoment kunnen metingen van de dipoolassociatie opheldering geven inzake configuratie-problemen.

2.

Om inzicht in de associatie te krijgen is een grotere nauwkeurigheid noodzakelijk dan die, welke voor het bepalen van het moment alleen vereischt wordt.

3.

Reeds bij geringe associatie kan de invloed op het temperatuur-effect zoo groot worden, dat berekening van het moment eruit niet mogelijk is.

4.

Ter onderlinge vergelijking van de verschillende dipoolmetingen is het gewenscht enkele ijkstoffen te kiezen. Benzophenon is hiervoor zeer geschikt; nitrobenzol echter minder.

5.

De metingen van oliezure- e.a. esters aan de esters zelf, zooals deze zijn uitgevoerd door Lautsch, zijn van geen waarde voor de berekening van het dipoolmoment.

Zeitschr. Phys. Chem. B.1 blz. 115.

6.

De meetmethode van Werner door verschilbepaling tusschen vaste stof en gasvorm, is onjuist.

Zeitschr. Phys. Chem. B.4 blz. 371.

7.

Het stabiliseeren van den zender met een kwartskristal, zooals dit is uitgevoerd door Werner en door Nespital, heeft geen grootere nauwkeurigheid tengevolge.

Werner. Zeitschr. Phys. Chem. B.4 blz. 371

Nespital. Zeitschr. Phys. Chem. B.16 blz. 154 en 222.

8.

De rekenmethode van Englund, Rec. Trav. Chim. 51, blz. 135, is niet algemeen.

9.

De voor lagere aliphatische alcoholen bekende specifieke reacties gelden veelal niet voor alcoholen met meer dan 16 koolstofatomen.

10.

Uit de metingen van het elektrisch moment van meervoudig gesubstitueerde benzolderivaten kan geconcludeerd worden dat de zes valentie-richtingen van de C-H bindingen in één vlak liggen.

11.

De relaxatie-tijd van dipolen kan het best gevonden worden uit verliesmetingen als functie van de frequentie.

12.

De berekening van den relaxatie-tijd van ricinusolie volgens Todesco, is onjuist.

G. Todesco. Nuovo Cimento 8, blz. 45 (1931).

13.

Het is voor industrieel researchwerk van groot belang dat de systematiek van het vooronderzoek bij den octrooiraad voor algemeen gebruik wordt opengesteld.

14.

Het meten en vermelden van den brekingsindex in 5 decimalen heeft voor organische preparaten meestal geen zin.
