2302a

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

1929
918(29)

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-Tübingen, H. GOLDSCHMIDT-Oslo, V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Leipzig, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HORSTMANN-Heidelberg, HUND-Rostock, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Berlin, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen u. anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

1929
67a

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

2. BAND, HEFT 1/2

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

ЦЕНТРАЛЬНА НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Januar 1929

Printed in Germany

Die Berechnung der Molekularpolarisation gelöster Stoffe bei unendlicher Verdünnung.

Von

Gunnar Hedestrand.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 29.)

Es wird eine Formel hergeleitet, die es ermöglicht, aus den Daten der Dielektrizitätskonstanten und der Dichten von Lösungen die Molekularpolarisation der gelösten Substanz bei unendlicher Verdünnung zu berechnen.

Nach der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Theorie der Dielektrika stellt der Ausdruck

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \tag{1}$$

ein Mass für den von den Molekülen einer Substanz eingenommenen Raum dar, wenn ε die Dielektrizitätskonstante (DK), d das spez. Gewicht und M das Molekulargewicht der Substanz bedeuten. Man nennt P die Molekularpolarisation, und nach der Theorie sollte P konstant sein. Das ist aber vielfach nicht der Fall. DEBYE[1]) hat in seiner Theorie die Dielektrika durch die Annahme von festen elektrischen Dipolen eine Erklärung der fehlenden Konstanz von P gegeben, und hat auch gezeigt, wie das elektrische Moment dieser Dipole zu berechnen ist. Die DEBYEsche Theorie bezieht sich in erster Linie auf Gase, weiter aber auch auf verdünnte Lösungen in dipolfreien Lösungsmitteln. Die bereits in grosser Menge vorhandenen Bestimmungen von Dipolmomenten meistens organischer Verbindungen sind in überwiegendem Masse durch die Untersuchung verdünnter Lösungen erhalten.

Für eine binäre Mischung wird die Molekularpolarisation:

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d} = f_1 P_1 + f_2 P_2 . \tag{2}$$

Hier bedeutet[2]):

ε = DK der Lösung,

d = Dichte der Lösung,

f_1, f_2 = Molenbruch der Komponente 1 bzw. 2 (dipolfreies Lösungsmittel bzw. gelöste Substanz),

[1]) DEBYE, Handbuch der Radiologie (MARX) **6**, 597. [2]) Die hier angewandten Bezeichnungen stimmen hauptsächlich mit denjenigen überein, die von J. W. WILLIAMS (Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928) benutzt werden.

M_1, M_2 = Molekulargewicht der Komponente 1 bzw. 2,
P_1, P_2 = Molekularpolarisation der Komponente 1 bzw. 2.

Die Molekularpolarisation der Lösung $P_{1,2}$ wird somit unter Anwendung eines fiktiven Molekulargewichts $f_1 M_1 + f_2 M_2$ der Lösung berechnet. Wie ersichtlich, ist $P_{1,2}$ eine lineare Funktion von f_1 und f_2, wenn P_1 und P_2 als konstant angesehen werden können. Für die dipolfreie Substanz dürfte diese Annahme zutreffend sein, wie auch das Experiment zeigt[1]). Uns interessiert aber P_2, die Molekularpolarisation der gelösten Substanz, denn daraus wird das Dipolmoment berechnet. Aus Gleichung (2) bekommt man:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - f_1 P_1}{f_2}. \tag{3}$$

Die Erfahrung zeigt, dass zwei Fälle vorkommen, wonach wir zwei Klassen von Substanzen unterscheiden:

A. P_2 ist von der Konzentration unabhängig;
B. P_2 ist von der Konzentration abhängig.

Die meisten Dipolsubstanzen gehören zu der Klasse B.

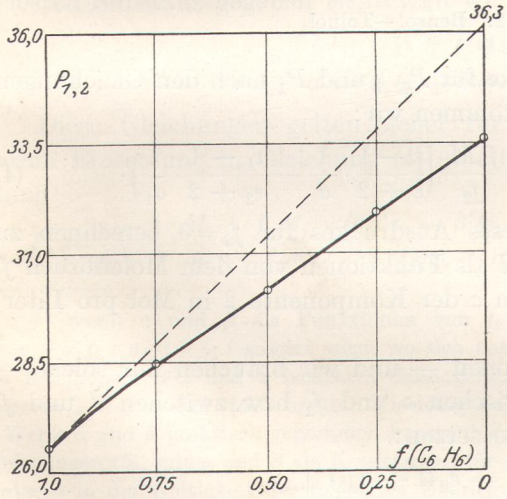

Fig. 1. Benzol—Toluol.

Die Abhängigkeit von P_2 von der Konzentration führt man auf Assoziation zurück. Zur Berechnung des Dipolmoments wendet man in diesem Falle denjenigen Wert von P_2 an, den man durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung, wo die Assoziation Null ist, bekommt. Wie diese Extrapolation ausgeführt wird, geht aus Fig. 1 hervor, welche die $P_{1,2}(f_1)$-Kurve des Systems Benzol—Toluol zeigt. Die Tangente der Kurve in dem Punkt $f_1 = 1$ wird ausgezogen, bis sie die Achse $f_2 = 1$ schneidet. Der $P_{1,2}$-Wert dieses Schnittpunktes gibt den gesuchten Wert der Molekularpolarisation der zweiten Komponente an.

[1]) J. Rolinski, Physikal. Ztschr. **29**, 658. 1928.

Die Extrapolation ist, wie immer, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet[1]). Eine Kontrolle der Extrapolation kann in vielen Fällen dadurch erzielt werden, dass man die Kurve $P_2\,(f_2)$ zeichnet und aus dieser auf den Wert für $f_2 = 0$ extrapoliert, wie Fig. 2 zeigt[2]).

Eine nähere Untersuchung von Gleichung (3) zeigt jedoch, dass es möglich ist, unter gewissen Annahmen, die wohl immer zutreffen, die Molekularpolarisation P_2 bei unendlicher Verdünnung zu berechnen.

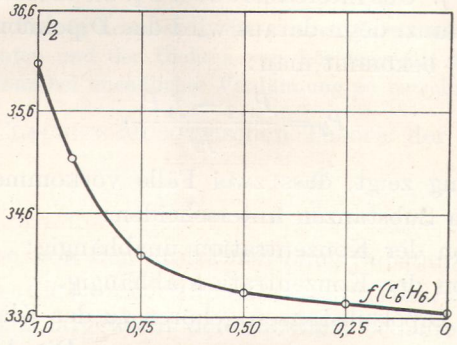

Fig. 2. Benzol—Toluol.

Setzen wir die Ausdrücke für $P_{1,2}$ und P_1 nach den Gleichungen (2) und (1) in (3) ein, so bekommen wir:

$$P_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_2}{d} + \frac{f_1 M_1}{f_2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \right). \tag{4}$$

Um den Grenzwert dieses Ausdruckes für $f_2 = 0$ berechnen zu können, müssen wir ε und d als Funktionen von dem Molenbruch f_2 (oder von der Konzentration c der Komponente 2 in Mol pro Liter) kennen.

Für kleine Konzentrationen — und wir brauchen nur solche — ist lineare Abhängigkeit zwischen ε und f_2 bzw. zwischen d und f_2 vorhanden. Wir können also setzen:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1 (1 + \alpha f_2) \\ d &= d_1 (1 + \beta f_2) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wo ε_1 bzw. d_1 DK bzw. Dichte des reinen Lösungsmittels bedeuten.

[1]) Besonders heikel wird die Sache aber, wenn — wie hier — der extrapolierte Wert durch die Konstruktion der Tangente einer Kurve und weites Ausziehen der Tangente gefunden wird. [2]) Die Fig. 1 und 2 sind der Arbeit von Williams und Krchma (J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1679. 1927) entnommen.

und α und β Konstanten[1]) sind, die sowohl positiv als negativ sein können.

Durch Einsetzen von (5) in (4) geht nach einiger Umformung die Gleichung für P_2 über in:

$$P_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_2}{d} + \frac{f_1 M_1}{d} \cdot \frac{3\alpha\varepsilon_1 - \beta(\varepsilon_1 - 1)[\varepsilon_1(1 + \alpha f_2) + 2]}{[\varepsilon_1(1 + \alpha f_2) + 2][\varepsilon_1 + 2]}. \quad (6)$$

Setzen wir $\lim_{f_2 \to 0} P_2 = P_\infty$ und observieren ferner, dass $\lim_{f_2 \to 0} \varepsilon = \varepsilon_1$, $\lim_{f_2 \to 0} d = d_1$ und $\lim_{f_2 \to 0} f_1 = 1$ ist, so bekommen wir nach dem Grenzübergange in (6):

$$P_\infty = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_1} + \frac{M_1[3\alpha\varepsilon_1 - \beta(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_1 + 2)]}{d_1(\varepsilon_1 + 2)^2} \quad (7)$$

oder schliesslich:

$$P_\infty = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{d_1} + \frac{3 M_1 \alpha \varepsilon_1}{d_1(\varepsilon_1 + 2)^2}. \quad (8)$$

Wenn statt der Molenbrüche die Konzentration c Mol/Liter der gelösten Substanz gegeben ist, setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1(1 + \alpha' c) \\ d &= d_1(1 + \beta' c). \end{aligned}\right\} \quad (5\,a)$$

Diese Gleichungen gelten sicher für kleine Konzentrationen[2]). Durch Einsetzung in Gleichung (4) erhält man nach einiger Umformung:

$$P_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_2}{d} + \frac{f_1 M_1}{f_2 d} \cdot \frac{c\{3\alpha'\varepsilon_1 - \beta'(\varepsilon_1 - 1)[\varepsilon_1(1 + \alpha' c) + 2]\}}{[\varepsilon_1(1 + \alpha' c) + 2][\varepsilon_1 + 2]}. \quad (6\,a)$$

---

[1]) Wenn α und β als Funktionen von f_2 angesehen werden, also z. B. $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 f_2 + \alpha_2 f_2^2 + \cdots$ gesetzt wird, wo sich natürlich α_1 und α_2 keineswegs auf die Komponenten 1 und 2 beziehen, dann gelten die Gleichungen (5) auch für grössere f_2-Werte. Bei vielen binären Mischungen zeigt es sich, dass auch für grosse f_2-Werte α und β praktisch genommen konstant sind. Das Versagen der einfachen Gleichungen (5), mit α und β als Konstanten, für grössere Konzentrationen macht übrigens in der Gültigkeit der folgenden Überlegungen gar keine Einschränkung. Wir hätten deshalb ebenso gut

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1(1 + \alpha_0 f_2 + \alpha_1 f_2^2 + \cdots) \\ d &= d_1(1 + \beta_0 f_2 + \beta_1 f_2^2 + \cdots) \end{aligned}\right\}$$

ansetzen können.

[2]) Der Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1(1 + \alpha_0' c + \alpha_1' c^2 + \cdots) \\ d &= d_1(1 + \beta_0' c + \beta_1' c^2 + \cdots) \end{aligned}\right\},$$

der auch für grössere Konzentrationen gültig ist, ändert in dem Grenzwert P_∞ nichts.

Bezeichnen wir ferner mit n_1 und n_2 die Anzahl Mole der Komponenten 1 und 2 im Liter, so ist:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \frac{1000\,d - c M_2}{M_1} \\ n_2 &= c \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1000\,d - c M_2}{1000\,d - c(M_2 - M_1)} \\ f_2 &= \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{c M_1}{1000\,d - c(M_2 - M_1)} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

und somit:

$$\frac{f_1 M_1}{f_2} = \frac{1000\,d - c M_2}{c}. \tag{11}$$

Durch Einsetzen von (11) in (6a) und Grenzübergang bekommen wir schliesslich:

$$P_\infty = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - 1000\,\beta' d_1}{d_1} + \frac{3000\,\alpha' \varepsilon_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2}. \tag{8a}$$

Der Zusammenhang zwischen α und α' bzw. β und β' ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\alpha' = \frac{M_1}{1000\,d_1} \cdot \alpha \quad \text{und} \quad \beta' = \frac{M_1}{1000\,d_1} \cdot \beta. \tag{12}$$

Diese Gleichungen gelten allerdings streng nur für $c = 0$, denn sie sind durch Vergleich der Gleichungen (8) und (8a) erhalten[1]).

Zur Berechnung der Molekularpolarisation einer gelösten Substanz bei unendlicher Verdünnung werden also aus den DK- und Dichtebestimmungen die Werte der Konstanten α und β nach den Gleichungen (5) ermittelt.

Praktischer ist es doch, statt α und β selbst, die Werte von $\alpha\varepsilon_1$ und βd_1 zu berechnen. Diese gehen aus der Differenz $\varepsilon - \varepsilon_1$ bzw. $d - d_1$ nach folgenden Gleichungen hervor[2]).

---

[1]) Sie gehen auch aus (10), zweiter Gleichung, für $c = 0$ hervor, denn es ist

$$\lim_{c \to 0} \left(\frac{f_2}{c}\right) = \frac{M_1}{1000\,d_1}.$$

[2]) In einigen Methoden zur Bestimmung der DK von Lösungen wird eben die Differenz $\varepsilon - \varepsilon_1$ gemessen. Siehe z. B. L. Ebert, R. Eisenschitz u. H. v. Hartel, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 94. 1928. Man hätte auch den Ansatz $\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1 + a f_2 \\ d &= d_1 + b f_2 \end{aligned}\right\}$ machen können. Dann ist $a = \alpha\varepsilon_1$ und $b = \beta d_1$.

$$\left.\begin{aligned} \alpha\varepsilon_1 &= \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{f_2} \\ \beta d_1 &= \frac{d - d_1}{f_2} \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

bzw. entsprechenden Gleichungen für $\alpha'\varepsilon_1$ und $\beta' d_1$. Die Gleichungen (8) und (8a) können nämlich, wie folgt, geschrieben werden:

$$P_\infty = A \cdot \left(M_2 - \beta d_1 \cdot \frac{M_1}{d_1}\right) + B \cdot \alpha\varepsilon_1 \qquad (I)$$

$$P_\infty = A \cdot (M_2 - 1000\,\beta' d_1) + C \cdot \alpha'\varepsilon_1, \qquad (II)$$

wo A, B und C für jedes Lösungsmittel bestimmte Konstanten sind:

$$A = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{d}\,^{1)}. \qquad B = \frac{3M_1}{d_1(\varepsilon_1 + 2)^2}. \qquad C = \frac{3000}{(\varepsilon_1 + 2)^2}.$$

Tabelle 1 enthält die Werte dieser Konstanten für die vier gewöhnlichen, dipolfreien Lösungsmittel Benzol, Hexan, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff bei 25° C. Die zur Berechnung benutzten Werte der DK und der Dichte sind den Arbeiten von Williams und Mitarbeitern entnommen[2]). Die Werte $\frac{M}{d}$ sind mit Anwendung des aus der Formel abgeleiteten Molekulargewichtes berechnet. Im Falle des Hexans mag das vielleicht nicht ganz richtig sein, denn das mit Hexan bezeichnete Lösungsmittel ist eine bestimmte Fraktion der im Erdöl vorhandenen Kohlenwasserstoffe. Der mögliche Fehler dürfte aber ohne Belang sein (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 1.

Lösungsmittel	d_4^{25}	ε	$\frac{M}{d}$	A	B	C
C_6H_6	0·8731	2·282	89·40	0·3429	14·63	163·6
C_6H_{14}	0·6776	1·904	127·1	0·3417	25·01	196·8
CCl_4	1·5835	2·230	97·14	0·1836	16·29	167·7
CS_2	1·2560	2·633	60·61	0·2806	8·47	139·8

Die folgenden, ziemlich willkürlich gewählten Beispiele mögen als Illustration dienen.

---

[1]) A bedeutet also die Grammpolarisation des Lösungsmittels. [2]) J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1676, 2408, 2416. 1927. **50**, 94, 362. 1928.

ЦЕНТРАЛЬНА НАУКОВО-УЧБОВА БІБЛІОТЕКА

Tabelle 2. Benzol—Chlorbenzol[1]).

f_2	d_4^{25}	ε	P_2	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$
0	0·8731	2·282	82·0	—	—
0·10	0·8993	2·623	77·4	0·262	3·41
0·25	0·9361	3·131	74·5	0·252	3·40
0·50	0·9946	3·979	68·7	0·243	3·39
				Mittel: 0·252 ± 0·005	3·40 ± 0·01

Nach (I) erhält man $P_\infty = 80{\cdot}6 \pm 0{\cdot}2$, was mit dem extrapolierten Wert 82·0 gut übereinstimmt.

Tabelle 3. Benzol—Benzoesäure[2]).

f_2	d_4^{25} [3])	ε	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$
0·000	0·8722	2·280		
0·005	0·8737	2·287	0·30	1·40
0·010	0·8754	2·290	0·32	1·00
0·014	0·8770	2·294	0·34	1·00
0·019	0·8786	2·309	0·34	1·53
0·024	0·8802	2·314	0·33	1·42
0·028	0·8816	2·322	0·34	1·50
0·037	0·8848	2·332	0·34	1·41
0·046	0·8878	2·340	0·34	1·30
0·053	0·8897	2·371	0·33	1·72
			Mittel: 0·33 ± 0·01	1·36 ± 0·08

P_2 (extrapoliert) = 43·5. $P_\infty = 51{\cdot}6 \pm 1{\cdot}2$.[4])

In den Fällen, wo sich α und β mit der Konzentration ändern, entsteht die Frage, welcher α-Wert usw. in die Formeln (I) und (II) einzusetzen ist. Die Antwort ergibt sich aus der Überlegung, daß diese Formeln für $f_2 = 0$ gelten. Wir müssen also die entsprechenden Nullwerte von α und β bzw. α' und β' benutzen. Nennen wir diese α_0 usw. Durch partielle Differentation von (13) ergibt sich:

$$\alpha_0 \varepsilon_1 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial f_2}\right)_{f_2 = 0}. \qquad (14)$$

Wir zeichnen deshalb die Kurve ε als Funktion von f_2 und ziehen im Punkte $f_2 = 0$ eine Tangente zu der Kurve (Fig. 3 und 4). Neunen

[1]) Williams und Krchma, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1679. 1927. [2]) Williams und Allgeier, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2416. 1927. [3]) Aus d_{25}^{25} umgerechnet. [4]) Bei der Berechnung wurde das einfache Formelgewicht der Benzoesäure angewandt. Nach Nernst hat aber die Benzoesäure in Benzol ein Molekulargewicht, das der doppelten Formel entspricht. Unter dieser Voraussetzung erhält man $P_\infty = 93{\cdot}4$.

wir den Winkel, welchen diese Tangente mit der f_2-Achse einschliesst, φ, dann ist

$$\alpha_0\varepsilon_1 = \operatorname{tg}\varphi. \qquad (15)$$

Einfacher und auch sicherer findet man den Wert von $\alpha_0\varepsilon_1$ durch Extrapolation auf $f_2 = 0$ aus der Kurve $\alpha\varepsilon_1$ als Funktion von f_2 (Fig. 5 und 6)[1]. In vielen Fällen ist diese Kurve innerhalb der Versuchsfehler eine gerade Linie und dann ist die Extrapolation in demselben Masse zuverlässig. Aber auch in den Fällen, wo die Kurve keine Gerade ist, liefert die geradlinige Extrapolation aus den zwei niedrigsten f_2-Werten, wenn diese z. B. 0·1 und 0·25 sind, den Wert $\alpha_0\varepsilon_1$ mit ziemlich grosser Sicherheit. Zuweilen ist die Kurve $\alpha'\varepsilon_1$ als Funktion von c eine gerade Linie mit grösserer Annäherung als die $\alpha\varepsilon_1$ (f_2)-Kurve, so dass es sich lohnt, diese Möglichkeit zu untersuchen und dadurch eine Kontrolle zu bekommen. Oft ist aber auch das entgegengesetzte der Fall. Wenn mehrere Bestimmungen in dem Bereich $f_2 <$ etwa 0·1

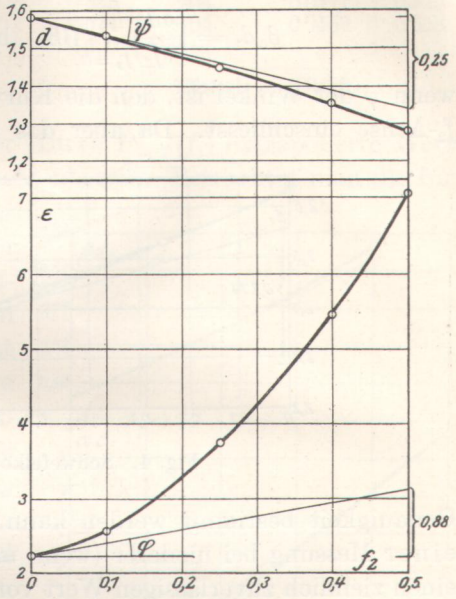

Fig. 3.
Kohlenstofftetrachlorid—Äthylalkohol.

[1]) Folgendes Verfahren ist auch anwendbar. Die Neigungen, $\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}}{f_n - f_{n-1}}$, der Sehnen werden in Koordinatenpapier als Funktion der mittleren Abszissen, $\frac{f_n - f_{n-1}}{2}$ (wenn zur Vermeidung der vielen Indices f statt f_2 geschrieben wird), eingetragen. Durch die Punktreihe zieht man dann die beste Gerade, aus deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse der gesuchte Wert $\alpha_0\varepsilon_1$ erhalten wird. Dieses Verfahren ist eine der graphischen Methoden zur Bestimmung der Konstanten einer Parabel $\varepsilon = \varepsilon_1 + a_0 f + a_1 f^2$. [Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, IV. Aufl., S. 35.] Für Äthylalkohol in Kohlenstofftetrachlorid (Tabelle 4) bekommt man in dieser Weise $a_0 = 1{\cdot}80 \pm 0{\cdot}20$, was mit dem in der Tabelle angegebenen Wert gut übereinstimmt. Die Konstanten der Parabelgleichung $\varepsilon = \varepsilon_1 + a_0 f + a_1 f^2$ können übrigens aus den zwei niedrigsten f-Werten (z. B. 0·1 und 0·25) durch einfache Rechnung bestimmt werden. Entsprechendes gilt für die Parabel $d = d_1 + b_0 f + b_1 f^2$. Dann wird jede Extrapolation überflüssig. Für Äthylalkohol

vorliegen[1]), nimmt man einfach den Mittelwert von den daraus berechneten $\alpha\varepsilon_1$-Werten, denn die gelegentlichen Schwankungen von $\alpha\varepsilon_1$ fallen dann im allgemeinen innerhalb der Versuchsfehler bei den DK-Messungen.

Für $\beta_0 d_1$ gelten entsprechende Gleichungen,

$$\beta_0 d_1 = \left(\frac{\partial d}{\partial f_2}\right)_{f_2=0} \quad (16) \quad \text{bzw.} \quad \beta_0 d_1 = \operatorname{tg} \psi, \qquad (17)$$

wenn ψ der Winkel ist, den die Kurve d als Funktion von f_2 mit der f_2-Achse einschliesst. Da aber das spez. Gewicht mit viel grösserer

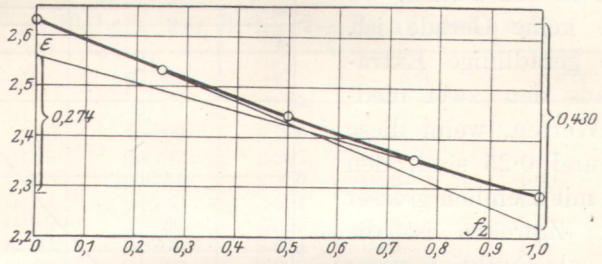

Fig. 4. Schwefelkohlenstoff—Benzol.

Genauigkeit bestimmt werden kann, so dass es möglich ist, aus nur einer Messung bei niederer (wenn nicht allzu niedrig) Konzentration einen ziemlich zuverlässigen Wert von βd_1 zu ermitteln, kann man den so aus Formel (13, 2) erhaltenen Wert benutzen. Besser ist es selbstverständlich, aus mehreren Bestimmungen bei niederer Konzentration einen Mittelwert von βd_1 zu berechnen. Die Anwendung in dem eben besprochenen Fall geht aus den Tabellen 4 und 5 und den dazu gehörigen Fig. 3, 4, 5 und 6 hervor.

Die mit * bezeichneten Werte sind extrapoliert. Es ist somit $\beta_0 d_1 = -0{\cdot}492 \pm 0{\cdot}002$, $\alpha_0\varepsilon_1 = 1{\cdot}75 \pm 0{\cdot}10$[2]), woraus sich $P_\infty = 45{\cdot}8 \pm 1{\cdot}7$ ergibt. Aus $\beta' d_1 = -0{\cdot}0472 \pm 0{\cdot}0002$ und $\alpha_0'\varepsilon_1 = 0{\cdot}180 \pm 0{\cdot}015$ erhält

(Tabelle 4) liefert die Berechnung $a_0 = \alpha_0\varepsilon_1 = 1{\cdot}47$, einen Wert, der mit demjenigen genau übereinstimmt, der durch Extrapolation aus den zwei ersten Punkten erhalten wird (gestrichelte Linie der Fig. 5). Mit $\alpha_0\varepsilon_1 = 1{\cdot}47$ und $\beta_0 d_1 = -0{\cdot}492$ wird $P_\infty = 41{\cdot}2$ und $\mu = 1{\cdot}16 \cdot 10^{-18}$.

[1]) Siehe Tabelle 3 und ferner in den folgenden Tabellen die Nitrobenzole, Nitrotoluole und Dichlorbenzole, Naphthalin, Anthracen, Phenol, Benzoesäure, Zimtsäure und andere. [2]) Die Fehler in $\alpha_0\varepsilon_1$ usw. sind unter der Annahme geschätzt worden, dass die DK-Bestimmungen auf 0·3 % und die Dichtebestimmungen auf 0·03 % genau sind.

Tabelle 4. Kohlenstofftetrachlorid—Äthylakohol[1]).

f_2	c	d_4^{25}	ε	P_2	βd_1	$\alpha\varepsilon_1$	$\beta' d_1$	$\alpha'\varepsilon_1$
0	0	1·5835	2·230	73·5	— 0·492*	1·75*		0·180*
0·1	1·07	1·5325	2·560	64·9	0·510	3·30	— 0·0476	0·308
0·25	2·85	1·4491	3·74	82·8	0·538	6·04	0·0471	0·529
0·40	4·89	1·3540	5·45	79·7	0·574	8·05	0·0469	0·658
0·50		1·2833	7·05	75·2	0·600	9·64		
							Mittel: — 0·0472	

man $P_\infty = 47{\cdot}3 \pm 2{\cdot}5$. Der aus der Kurve $P_{1,2}(f_1)$ extrapolierte Wert $P_2 = 73{\cdot}5$ stimmt mit diesen schlecht überein. Betrachtet man die für verschiedene f_2 berechneten P_2-Werte, fällt es einem auf, dass der extrapolierte Wert in dem allgemeinen Gang der Kurve P_2 als Funktion von f_2 gar nicht passt. Er setzt vielmehr ein Minimum dieser Kurve voraus. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei Isoamylalkohol. Die oben berechneten Werte P_∞ schliessen in sich die Annahme, dass Äthylalkohol in Benzol bei unendlicher Verdünnung ein Molekulargewicht hat, das der einfachen Formel entspricht.

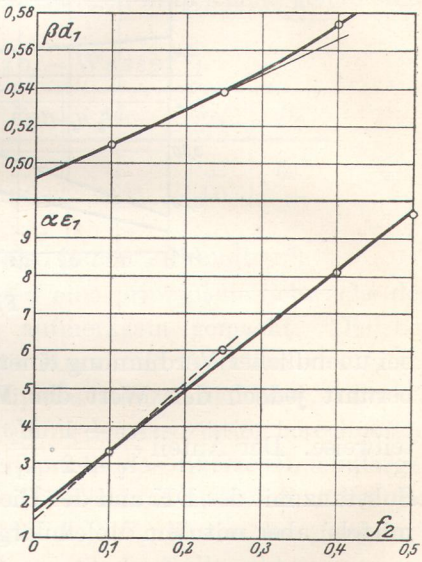

Fig. 5.
Kohlenstofftetrachlorid—Äthylalkohol.

Aus der Tabelle 5 findet man einerseits für Benzol in Schwefelkohlenstoff $\beta_0 d_1 = -0{\cdot}640$, $\alpha_0\varepsilon_1 = -0{\cdot}430$, woraus $P_\infty = 29{\cdot}2$ berechnet wird. Andererseits erhält man für Schwefelkohlenstoff in Benzol $\beta_0 d_1 = 0{\cdot}268$, $\alpha_0\varepsilon_1 = 0{\cdot}274$ und somit $P_\infty = 21{\cdot}9$. Hier konnte die Extrapolation aus den $P_{1,2}(f)$- oder $P_2(f_2)$-Kurven mit grosser Sicherheit ausgeführt werden. Die extrapolierten Werte 29·0 bzw. 22·2 stimmen auch mit den berechneten 29·2 bzw. 21·9 ausgezeichnet überein.

In dem zuletzt besprochenen, zweiten Fall bedient sich also auch die hier angegebene Methode zur Ermittlung der Molekularpolarisation

[1]) Krchma und Williams, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2408. 1927.

Tabelle 5. Schwefelkohlenstoff—Benzol[1]).

f_2	d_4^{25}	ε	P_2	Benzol		Schwefelkohlenstoff	
				βd_1	$\alpha\varepsilon_1$	βd_1	$\alpha\varepsilon_1$
0	1·2561	2·633	29·0	— 0·640*	— 0·430*		
0·25	1·1167	2·531	28·4	0·558	0·408	0·326	0·328
0·50	1·0190	2·441	27·8	0·474	0·384	0·292	0·312
0·75	0·9422	2·358	27·0	0·418	0·367	0·280	0·292
1	0·8721	2·285	22·2			+ 0·268*	+ 0·274*

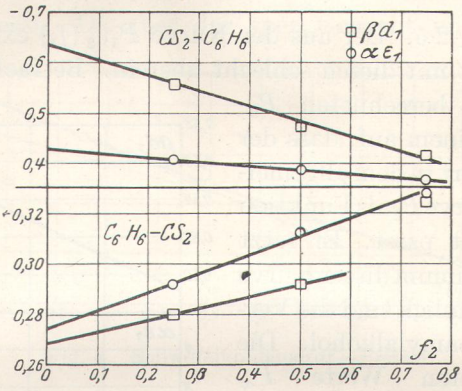

Fig. 6.

bei unendlicher Verdünnung einer graphischen Extrapolation[2]). Diese berührt jedoch den Wert der Molekularpolarisation sozusagen nur teilweise. Der Anteil $\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_1}$, was die Molekularpolarisation einer Substanz mit der DK und der Dichte der Komponente 1 (des Lösungsmittels) aber mit dem Molekulargewicht der Komponente 2 bedeutet, bleibt davon unberührt. Die Beträge $-\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{\beta M_1}{d_1}$ und $\frac{3 M_1 \alpha \varepsilon_1}{d_1 (\varepsilon_1 + 2)^2}$ können indessen kaum als Korrektionsglieder angesehen werden, denn, obwohl ihre Summe bei einigen Substanzen nur wenige Prozente von P_∞ ist, machen sie bei anderen fast die ganze Molekularpolarisation aus. Wenn α und β gleiche Zeichen haben, wirken sie einander entgegen, wenn aber α und β ungleiche Zeichen haben, bewirken sie entweder beide eine Verminderung oder beide eine Vermehrung in P_∞.

[1]) Williams und Ogg, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 94. 1928. In der Abhandlung sind die relativen Dichten d_{25}^{25} mitgeteilt. Diese sind hier auf d_4^{25} umgerechnet.
[2]) Vergleiche Fussnote 1, S. 435.

Aus den bekannten Genauigkeiten in den Dichte- und DK-Messungen können die Fehler in βd_1 und $\alpha\varepsilon_1$ berechnet werden bzw. in $\beta_0 d_1$ und $\alpha_0\varepsilon_1$ aus der graphischen Darstellung geschätzt werden. Folglich ist es auch möglich, eine bestimmte Schätzung von dem Fehler in P_∞ zu bekommen, eine Schätzung, die bei dem direkten Extrapolationsverfahren sehr willkürlich ist.

Tabelle 6 endlich zeigt den Fall, wo nur eine einzige Bestimmung bei niederer Konzentration vorliegt. Die Extrapolation auf unendliche Verdünnung ist dann aus der P_2 (f_2)-Kurve unmöglich, aus der $P_{1,2}(f_1)$-Kurve wohl möglich, aber sehr unsicher. Für die Berechnung nach Formel (I) oder (II) ist es dagegen sogar vorteilhaft, dass die Konzentration gering ist, wenn nur die Messungen hinreichend genau sind.

Tabelle 6. Benzol—Wasser[1]).

f_2	d_4^{25}	ε	P_2	βd_1	$\alpha\varepsilon_1$	P_∞
0	0·8731	2·282	—	—	—	63·7
0·0030	0·8732	2·294	64	0·033	4·0	—

Die Formeln (I) und (II) sind also immer anwendbar[2]).

In diesem Zusammenhang sei auf eine prinzipielle Schwäche des direkten Extrapolationsverfahrens aufmerksam gemacht. Die berechneten $P_{1,2}$-Werte, aus denen die Kurve als Funktion von f_1 gezeichnet wird, sind bei assoziierten Dipolsubstanzen nicht die „wahren" $P_{1,2}$-Werte, d. h. die mit Berücksichtigung der Assoziation berechneten. Denn in Fällen von Assoziation entspricht das fiktive Molekulargewicht $f_1M_1+f_2M_2$ der Lösung der Wirklichkeit nicht. Erst bei der Konzentration Null schmiegt sich die $P_{1,2}(f_1)$-Kurve der „wahren" Kurve vollkommen an, so dass die Tangenten im Nullpunkt zusammenfallen. Bei der praktischen Ausführung der Extrapolation dürfte die Sache deshalb keine grosse Rolle spielen. Man hätte aber eigentlich M_2 als Funktion von f_2 behandeln sollen, selbstverständlich auch in den hier gemachten Berechnungen von P_∞. Da sich aber die Funktion $M_2(f_2)$ mit abnehmender Konzentration M_2 unbegrenzt nähert, wäre dadurch im Grenzwert P_∞ nichts geändert worden.

---

[1]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 204. 1928. [2]) Zudem sind sie in der Handhabung sehr bequem, da die Berechnungen von βd_1 und $\alpha\varepsilon_1$ aus den entsprechenden Differenzen mit hinreichender Genauigkeit mit dem Rechenstab ausgeführt werden können und die beschwerliche Berechnung von $P_{1,2}$ überflüssig wird.

Berechnungen von Dipolmomenten.

Die folgenden Tabellen enthalten die berechneten Werte βd_1 und $\alpha\varepsilon_1$ bzw. die mit * bezeichneten, extrapolierten Werte $\beta_0 d_1$ und $\alpha_0\varepsilon_1$[1]) nebst P_∞ [nach (I) oder (II) berechnet] für eine grössere Anzahl Substanzen. Zum Vergleich sind die extrapolierten P_2-Werte mitgenommen. Da der Unterschied zwischen P_2 (extrapoliert) und P_∞ in vielen Fällen ziemlich beträchtlich ist, schien mir eine Neuberechnung der Dipolmomente μ aus P_∞ berechtigt.

Nach DEBYE kann die Molekularpolarisation in zwei Teile zerlegt werden, eine Verschiebungspolarisation, P_E, von den Verschie-

Tabelle 7. Lösungsmittel: Benzol.

Molekül	P_2 Extrapol.	βd_1	$\alpha\varepsilon_1$	P_∞ ber.	Gl.	P_E	P_O	$\mu \cdot 10^{18}$
Toluol	36·3	— 0·019	0·33*	37·0	I	30·3	6·7	0·57
o-Xylol	40·8	— 0·004	0·20	39·5	I	35·0	4·4	0·46
o-Xylol	40·8	— 0·0004	0·017*	39·3	II			
p-Xylol	36·7	— 0·024	— 0·016	36·9	I	35·5	1·4	0·26
Nitrobenzol	348	0·392	22·5	359	I	32·0	327	3·98
o-Dinitrobenzol	800	0·797	52·1	795	I	35	760	6·05
m-Dinitrobenzol	338	0·781	20·8	338	I	35	303	3·82
p-Dinitrobenzol	37·0	0·84	— 0·13	30	I	34	0	0·00
1, 3, 5-Trinitrobenzol	64·5	0·83	1·42	68·4	I	40	28·4	1·17
o-Nitrotoluol	331	0·387	19·6	322	I	38	284	3·71
m-Nitrotoluol	407	0·391	27·4	436	I	38	398	4·38
p-Nitrotoluol	463	0·389	29·3*	464	I	38	426	4·53
Benzoesäure	43·5	0·33	1·36	51·6	I	24·6	27·0	1·14
$(C_6H_5CO_2H)_2$	—	0·33	1·36	93·4	I	49·2	44·2	1·46
Phenol	89·0	0·20	4·2	87·6	I	27·7	59·9	1·70
Chlorbenzol	82·0	0·252	3·40	80·6	I	30·2	50·4	1·56
Hexan	30·5	— 0·270*	0·51*	30·4	I	29·6	0·8	0·20
Schwefelkohlenstoff	22·2	0·268*	0·274*	21·9	I	21·1	0·8	0·20
Chloroform	47·5	0·559	1·782	49·9	I	21·3	28·6	1·17
Chloroform	47·5	0·0492	0·157	49·8	II			
Kohlenstofftetrachlorid	28·2	0·769	— 0·066	28·2	I	28·3	0	0·00
Äthyläther	54·5	— 0·176*	1·645*	54·8	I	23·0	31·8	1·22
Wasser	—	0·033	4·0	63·7	I	4	60	1·70
Jod	60·2	2·4	2·8	54	I	28	26	1·1
Antimontrijodid	—	5	18	282	I	52	230	3·3
Zinnjodid	26·7	5·1	7·3	165	I	68	97	2·2
Silberperchlorat	477·0	1·7	37	560	I	16	544	4·9

[1]) Die Extrapolationswerte sind aus den Kurven βd_1 und $\alpha\varepsilon_1$ als Funktionen von f_2 erhalten worden.

Tabelle 8. Lösungsmittel: Kohlenstofftetrachlorid.

Molekül	P_2 Extrapol.	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$	P_∞ ber.	Gl.	P_E	P_0	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzol	26·7	— 0·66*	0·045	26·8	I	25·8	1·0	0·22
Toluol	33·7	— 0·782	0·161	33·5	I	30·3	3·2	0·39
Chloroform. . .	49·8	— 0·090*	1·65*	50·4	I	21·3	29·1	1·18
Äthyläther . . .	56·0	— 0·896	1·96	61·5	I	23·0	38·5	1·36
Methylacetat. .	78·9	— 0·584	3·77*	85·0	I	18·0	67·0	1·80
Äthylacetat . .	87·0	— 0·682	3·95	92·7	I	22·2	70·5	1·84
Aceton	170·0	— 0·614*	10·2*	187·8	I	16·0	172·5	2·88
Aceton	170·0	— 0·0596*	1·000	189·1	II			
Äthylalkohol .	73·5	— 0·492*	1·75*	45·8	I	13·0 [1]	33·6	1·27
Äthylalkohol .	73·5	— 0·0472	0·180*	47·3	II			
Isoamylalkohol	86·0	— 0·881*	2·20*	67·7	I	26·8 [1]	31·2	1·23
Isoamylalkohol	—	— 0·0857	0·205*	66·3	II			

Tabelle 9. Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

Molekül	P_2 Extrapol.	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$	P_∞ ber.	Gl.	P_E	P_0'	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzol	28·5	— 0·640*	—0·430*	29·2	I	25·8	3·4	0·40
Nitrobenzol . .	346·0	— 0·124	35.6*	338	I	32·0	306	3·84
Phenol	83·6	— 0·293	5·56	78·5	I	27·5	51·9	1·57
Chlorbenzol . .	82·6	— 0·290*	4·92*	78·2	I	31·0	47·2	1·51
Benzoesäure . .	—	— 0·127	5·4 [2]	82	I	24·6	57	1·7
Zimtsäure . . .	—	— 0·5 [2]	13·3 [2]	162	I	41	121	2·4
Naphthalin . . .	54·0	— 0·67	1·27	58	I	44	14	0·8
Anthracen . . .	—	— 0·23	15·4	184	I	55	129	2·5
Hexan	31·6	— 1·20*	—1·50*	31·9	I	29·6	2·3	0·33
Jod	60·0	+ 3·28	5·4	61·2	I	28·0	33	1·3

Tabelle 10. Lösungsmittel: Hexan.

Molekül	P_2 Extrapol.	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$	P_∞ ber.	Gl.	P_E	P_0	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzol	27·8	0·156	0·303	27·5	I	25·8	1·7	0·29
Nitrobenzol	346·0	0·40	13·1*	352	I	32·0	320	3·93
Chlorbenzol	84·0	0·392	2·50*	84·0	I	31·0	53·0	1·60
Benzoesäure	—	0·46 [2]	2·9 [2]	94	I	24·6	69	1·8
Naphthalin	55·0	0·377	1·3	60	I	44	16	0·8
Schwefelkohlenstoff .	29·2	0·237*	0·36*	24·7	I	21·1	3·6	0·42

[1]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928, gibt 16·0 bzw. 13·0 an, was wohl Druckfehler oder Verwechslung zuzuschreiben ist. [2]) Es wurde nur auf die konzentriertesten Lösungen Gewicht gelegt.

bungen elektrischer Ladungen im Molekül durch das angelegte, elektrische Feld herrührend, und eine Orientierungspolarisation, P_0, von dem Richten fertiger Dipole im Felde herrührend. Wir haben somit $P_\infty = P_E + P_0$. Die Grösse P_E erhält man aus der LORENZ-LORENTZschen Formel $P_E = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$, wo n_0 das auf die Frequenz Null extrapolierte Brechungsindex der Substanz bedeutet. Gewöhnlich begnügt man sich mit dem Wert dieses Ausdruckes für die Natriumlinie[1]). Dann ist also $P_0 = P_\infty - P_E$ bekannt. Andererseits ist aber nach DEBYE

$$P_0 = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}$$

wo N AVOGADROS Zahl, k BOLTZMANNS Konstante und T die absolute Temperatur ist. Für 25° C gilt dann

$$\mu = 0{\cdot}220\sqrt{P_0} \cdot 10^{-18}.$$

Die Tabellen 7, 8, 9 und 10 beziehen sich auf die schon zitierten Arbeiten von WILLIAMS und Mitarbeitern[2]).

Die Tabellen enthalten, wie ersichtlich, einige Substanzen, für die kein P_2-Wert extrapoliert werden konnte, deren Daten aber eine Berechnung von P_∞, wenn auch mit grossem mittleren Fehler, gestatteten. Im Falle des Zinnjodids in Benzol liefert die Berechnung $P_\infty = 165 \pm 15$ gegenüber P_2 (extrapoliert) $= 26{\cdot}7$ (Rechenfehler?). SnJ_4 dürfte deshalb polar gebaut sein.

Den Tabellen 12 und 13 liegt die Arbeit von SMYTH, MORGAN und BOYCE[3]) zugrunde. Die Atompolarisation, P_A, ist die aus den Verschiebungen von Atomen und Atomgruppen im Molekül herrührende Polarisation. Die Konstanten A und B haben ein wenig andere Werte als die oben benutzten (Tabelle 11).

Tabelle 14 enthält die entsprechenden Werte einiger Benzolderivate, nach den Messungen von WALDEN und WERNER[4]). Gerade diese Arbeit eignet sich für die Berechnung der Molekularpolarisation nach

[1]) Die Molekularrefraktion einer gelösten Substanz ändert sich gewöhnlich mit der Konzentration. Der Grenzwert für unendliche Verdünnung kann aus den Messungen von Brechungsindex und Dichte an Lösungen verschiedener Konzentration in analoger Weise berechnet werden, wie hier für die Molekularpolarisation angegeben worden ist. [2]) Zusammenfassende Darstellung von J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 174. 1928. [3]) SMYTH, MORGAN und BOYCE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1536. 1928. [4]) P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 10. 1929.

Tabelle 11.

Lösungsmittel	d_4^{25}	ε	$\frac{M}{d}$	A	B
Benzol	0·8727	2·273	89·4	0·3414	14·7
Hexan	0·6656	1·908	129·4	0·3491	25·4

Tabelle 12. Lösungsmittel: Benzol.

Molekül	P_2 Extrapol.	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$	P_∞ ber.	Gl.	$P_E + P_A$	P_0	$\mu \cdot 10^{18}$
Chlorbenzol	83·6	0·282	4·03	89·1	I	33·2	55·9	1·64
o-Dichlorbenzol . .	145	0·522	8·25	156	I	40	116	2·38
m-Dichlorbenzol .	84·3	0·506	3·66	88·3	I	39·0	49·3	1·54
p-Dichlorbenzol . .	37·8	0·500	0·34	39·9	I	38·2	1·7	0·29

Tabelle 13. Lösungsmittel: Hexan.

Molekül	P_2 Extrapol.	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$	P_∞ ber.	Gl.	$P_E + P_A$	P_0	$\mu \cdot 10^{18}$
Chlorbenzol	—	0·358	2·75	92·9	I	33·2	59·7	1·70
o-Dichlorbenzol . .	—	0·582	4·87*	149	I	40	109	2·29
m-Dichlorbenzol .	—	0·635*	4·02*	125	I	39	86	2·04

Tabelle 14. Lösungsmittel: Benzol.

Molekül	P_∞ Extrapol.	βd_1	$\alpha \varepsilon_1$	P_∞ ber.	ΔP_∞ ber.	$P_E + P_A$	P_0	$\mu \cdot 10^{18}$
Fluorbenzol	69	0·138	2·7	67·9	± 3·4	28·5	39·4	1·38
Jodbenzol	73	1·18	2·3	67·2	4·5	40·1	27·1	1·14
o-Dibrombenzol. . .	117	1·49	5·66	118	1·9	43·6	74.4	1·89
m-Dibrombenzol . .	93	1·3	3·9	97	6·6	42·2	55	1·63
p-Dibrombenzol. . .	40·4	1·45	0·09	37·4	1·0	40·7	0	0
o-Bromjodbenzol . .	112	1·92	5·20	115	2·3	48·9	66·1	1·78
m-Bromjodbenzol .	76	1·86	2·6	78	6·7	48·4	30	1·20
p-Bromjodbenzol . .	53	1·90	1·6	62	4·6	47·9	14	0·82
o-Chlortoluol	80·6	0·244	2·9	78	4·4	39·8	38	1·35
m-Chlortoluol. . . .	95	0·240	5·0	109	4·4	40·6	68	1·81
p-Chlortoluol	105	0·240	5·20	112	2·1	41·0	71	1·85
o-Chlornitrobenzol .	338·5	0·88*	21·4*	341	8·0	36·3	305	3·84
m-Chlornitrobenzol	250	0·65	17·1	285	4·5	36·4	249	3·47
p-Chlornitrobenzol .	154	0·64	9·3	171	4·4	36·4	135	2·55

der hier angegebenen Methode ausgezeichnet, denn es sind Messungen an vier bis sieben Lösungen in dem Konzentrationsbereich entsprechend $f_2 = 0 — 0{\cdot}15$ gemacht worden. Die Konstanten der Formel (I) haben

hier folgende Werte: $A = 0{\cdot}3374$, $B = 14{\cdot}69$. Die Übereinstimmung zwischen P_∞ (ber.) und P_∞ (extrapoliert) ist meistens gut. Der aus den mittleren Fehlern von βd_1 und $\alpha\varepsilon_1$ berechnete Fehler in P_∞ (ber.), ΔP_∞, zeigt, dass der angegebene Fehler in P_∞ (extrapoliert), ± 2 cm^3, ein wenig zu optimistisch geschätzt worden ist.

Schliesslich seien noch die Berechnungen für Glykollösungen in Wasser angeführt (Tabelle 15)[1]).

Tabelle 15. Glykokoll—Wasser.

c	d_4^{18}	$\beta' d_1$	ε	$\alpha' \varepsilon_1$	P_2
0	1·0000	0·015*	81·0	—	67·7
0·1	1·0018	0·018	83·1	21·0	64·1
0·25	1·0050	0·020	86·7	22·8	55·7
0·5	1·0145	0·029	92·3	22·6	53·1
1	1·0300	0·030	104·1	23·1	51·3
				Mittel:	22·4

Da aber hier das Lösungsmittel selbst eine Dipolsubstanz ist und deshalb die Debyesche Theorie nicht anwendbar ist, kann aus der berechneten Molekularpolarisation, $P_\infty = 67{\cdot}7$, das Dipolmoment des gelösten Moleküls nicht berechnet werden. Im Zusammenhang mit ferneren Messungen wird später auf diese Frage eingegangen werden.

Zusammenfassung.

Durch geeignete Ansätze, welche die DK und die Dichte einer Lösung als Funktionen von der Konzentration darstellen, wurde der Grenzwert der Molekularpolarisation der gelösten Substanz bei unendlicher Verdünnung berechnet.

Die Anwendung der hergeleiteten Formeln wurde an verschiedenen Beispielen gezeigt, und die Resultate der Berechnungen von Molekularpolarisation und Dipolmoment wurden für eine Anzahl Substanzen in Tabellen zusammengestellt.

[1]) G. Hedestrand, Z. physikal. Chem. **135**, 36. 1928.

Stockholm, Institut f. allgem. u. organ. Chemie d. Universität.
Februar 1929.