Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 2 (1929)

Heft: IV

Artikel: Die Symmetrieverhältnisse der Moleküle in Hinsicht auf ihr elektrisches Moment, unter spezieller Berücksichtigung der Diphenylgruppe

Autor: Bretscher, Egon

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-109448

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 28.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Die Symmetrieverhältnisse der Moleküle in Hinsicht auf ihr elektrisches Moment, unter spezieller Berücksichtigung der Diphenylgruppe

von **Egon Bretscher.**

(3. VI. 29.)

Zusammenfassung: Es wird an Hand von verschieden substituierten Methan- und Diphenylderivaten gezeigt, dass die elektrischen Momente verschiedener dieser Verbindungen in Widerspruch stehen mit den von der organischen Chemie postulierten Symmetrieeigenschaften dieser Moleküle. Die elektrischen Momente verschiedener oo′-disubstituierter Diphenylverbindungen werden gemessen. Die Resultate sind nur erklärbar unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit der beiden Benzolkerne gegeneinander. Diese Drehbarkeit gestattet auch die oben angegebene Divergenz zwischen Strukturformel und Polarität zu verstehen. Das elektrische Moment von Diphenyläther und Diphenylenoxyd wird gemessen und in Beziehung gebracht zum strukturchemischen Bild.

Es wird eine Modifikation der üblichen Messmethode der Dielektrizitätskonstanten angegeben, die eine relative Messgenauigkeit von 0,1‰ zulässt. Die Darstellung der Präparate, darunter eine bisher noch nicht dargestellte Substanz, wird angeführt.

§ 1. Einleitung und Ziel der Arbeit.

Die strukturchemischen Symbole der organischen Chemie haben den engumschriebenen Sinn, Isomerieverhältnisse und genetische Zusammenhänge auszudrücken. Wenn wir den Wasserstoffatomen des Methans die Eckpunkte eines Tetraeders als (zeitlich gemittelte) Lage anweisen und uns das Kohlenstoffatom im Schwerpunkt desselben denken, so findet diese Formulierung ihre Berechtigung darin, dass wir nur *ein* Monosubstitutionsderivat einer bestimmten Sorte kennen, auf welch verschiedenen Wegen dasselbe auch immer dargestellt werden möge. Dabei ist stets die Annahme eingeschlossen, dass unser Modell seine Geltung auch bei dem Derivat grundsätzlich beibehält. Beachtet man dann, dass nur je *ein* Di- und ein Trisubstitutionsderivat hergestellt werden kann, so kann man in diesen wenigen Argumenten bereits eine bedeutende Rechtfertigung für das erwähnte Modell erkennen. Der wesentliche Punkt scheint uns dabei in der Tatsache zu liegen, dass ein solches Modell auch bei sehr komplizierten Zusammenhängen Geltung behält, wie in den imponierenden Forschungen über Alkaloide dargetan worden ist, oder wenn man etwa an die

stereochemischen Forschungen HÜCKELS[1]) über hydrierte polycyklische Körper denkt.

Es wird deshalb die Skepsis verständlich, die sich bemerkbar machte, als vor einigen Jahren MARK und WEISSENBERG[2]) die Behauptung aufstellten, dass sie auf Grund der Strukturbestimmung mittelst Röntgenstrahlen im Pentaerythrit ein Molekül gefunden hätten, bei dem die übliche tetraedrische Anordnung der Substituenden verlassen werden müsse und eine pyramidale an Stelle derselben zu treten hätte. GERSTÄCKER, MÖLLER und REIS[3]) haben vor kurzem die gleiche Behauptung in bezug auf das Tetraacetat dieser Substanz wiederholt, und EBERT[4]), v. HARTEL und WILLIAMS[5]) sind auf Grund dielektrischer Messungen zum selben Resultat gelangt.

Bevor ich auf die Zulässigkeit der Symmetriebestimmung aus dielektrischen Messungen eingehe, möchte ich bemerken, dass neuere *krystallographische Untersuchungen*[6]) die Mark-Weissenberg'sche Strukturbestimmung weitgehend erschüttert haben, und dass auf Grund einer sehr sorgfältigen Untersuchung J. KNAGGS[7]) das Acetat des Pentaerythrits als mit der tetraedrischen Struktur verträglich gefunden hat. Es wäre prinzipiell nun noch möglich (welcher Fall bekanntlich nach WEISSENBERG unwahrscheinlich sein soll), dass zwar im Krystall die Moleküle tetraedrisch gebaut wären, aber in Lösung pyramidal oder tetraedrisch. Um zwischen den beiden Modifikationen in Lösung zu unterscheiden, kommt z. B. die Bestimmung des Dipolmomentes der etwa in Benzol gelösten Substanz als gangbarer Weg in Betracht[8]). Bei einer pyramidalen Anordnung der Substituenden im Pentraerythrit-

---

[1]) Siehe W. HÜCKELS Zusammenfassung: Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie.

[2]) Z. Phys. **17**, 301 (1923).

[3]) GERSTÄCKER, MÖLLER und REIS, Z. Krist. **66**, 355—392.

[4]) Naturwissenschaften **15**, 669, (1927), Z. phys. Ch. **1**. B. 94—114.

[5]) Phys. Z. S. **29**, 686 (1928).

[6]) SCHLEEDE und SCHNEIDER, Naturw. 1928, 970; HENDRICKS, Z. Krist. **66**, 131; HETTICH und SCHLEEDE, Z. Phys. **46**, 147, H. SEIFERT, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Berlin 1927, 289.

[7]) J. KNAGGS, Nature **121**, 616, Proc. Roy. Soc. A **122**, 69. Vergleiche im Zusammenhang damit, dass die Verbindungen Tetraphenylmethan, Tetraphenylsilicium, Tetraphenylgermanium und Tetraphenylblei tetraedrisch angebaut sind (nach W. H. GEORGE, Proc. Roy. Soc. A. **113**, 585 (1927); desgleichen ist nach H. MARK und W. NOELTING (Z. Krist. **65**, 435 (1927) auch Tetramethylmethan tetraedrisch gebaut. Ferner ist nach J. C. Mc. LENNAN und W. G. PLUMMER Phil. Mag. May 1929, 761—779, auch CH_4 kubisch.

[8]) Erstmals wurden Moment und strukturchemische Fragen durch Errera Phys. Z. **27**, 764 (1927) in Beziehung gebracht.

molekül müsste ein bedeutendes Moment resultieren, während bei einer tetraedrischen Anordnung aus Symmetriegründen dasselbe Null sein sollte. Tatsächlich haben sich für die bis heute bekannten C_4-Derivate folgende Momente ergeben:

Tabelle 1.
Verbindungen vom Typus CX_4

Untersuchte Verbindung	X	Moment	Autor
Methan	H	0	R. Sänger, Phys. ZS 27, 563.
Tetrachlorkohlenstoff	Cl	0	R. Sänger, loc. cit. J. W. Williams, Phys. ZS. 29, 684.
Tetranitromethan	NO_2	0	Williams, Phys. ZS. 29, 684
Tetrachlormethylmethan . .	CH_2Cl	0	L. Ebert, Z. phys. Chem. B. 1, 110 R. Eisenschlitz, H. v. Hartel
Tetrabrommethylmethan . .	CH_2Br	0	Williams, Phys. ZS. 29, 684 L. Ebert u. Mitarb., loc. cit.
Tetrajodmethylmethan . . .	CH_2J	0	L. Ebert u. Mitarb., loc. cit.
Orthokohlensäuremethylester	OCH_3	0,8	L. Ebert u. Mitarb., loc. cit.
Orthokohlensäureäthylester .	OC_2H_5	1,1	L. Ebert u. Mitarb., loc. cit.
Pentaerythrittetraacetat . .	CH_2OOCCH_3	1,9	Williams, Phys. ZS. 29, 864
Methantetracarbonsäure-methylester	$COOCH_3$	2,8	L. Ebert u. Mitarb., loc. cit.
Methantetracarbonsäure-äthylester	$COOC_2H_5$	3,0	L. Ebert u. Mitarb., loc. cit.

Weissenberg[1]), Ebert-v. Hartel und Williams haben aus obigen Werten den Schluss gezogen, dass je nach den Substituenden sowohl die tetraedrische als auch die pyramidale Konfiguration vorkommt, welch letztere im Gegensatz zu der in der organischen Chemie üblichen Anschauung steht.

Eine ähnliche Erfahrung haben ich[2]) und gleichzeitig Williams[3]) an *pp'*-disubstituierten Diphenylverbindungen gemacht. Ich untersuchte sie auf ihr elektrisches Moment hin mit der Absicht,

[1]) Naturwissenschaften 1927, 662.
[2]) Helvetica physica acta I, 355—361.

festzustellen, ob nicht etwa die Kaufler'sche Formel für einfache Verbindungen vorliegen könne.

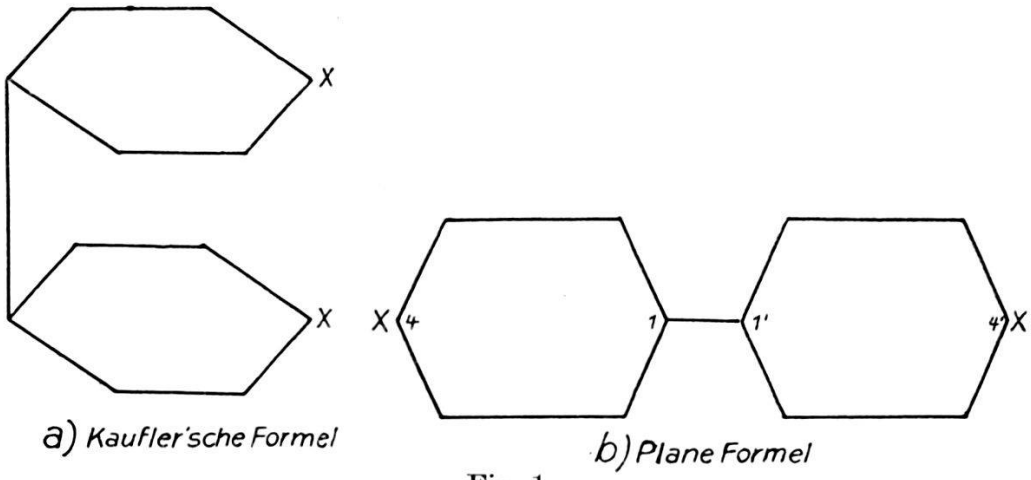

Fig. 1.

Das Resultat meiner Messungen lässt sich folgendermassen zusammenfassen: Es gibt Diphenylderivate, die in 44′ substituiert sind und kein festes Moment besitzen. Für diese Verbindungen ist die Kaufler'sche Formel abzulehnen. Beim Benzilin jedoch, dem *pp′*-Dicyandiphenyl und den Derivaten des *pp′*-Diphenols finden sich Momente. Sämtliche bis heute untersuchten paradisubstituierten Derivate des Diphenyls sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 2.

Verbindungen vom Typus: $pp'' - X \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4X$

Untersuchte Verbindung	X	Moment 10	Autor
Diphenyl	H	0	J. W. Williams, Phys. ZS. 29, 684 E. Bretscher, Helv. phys. acta, 1, 361.
pp′-Difluordiphenyl . . .	F	0	E. Bretscher, loc. cit.
pp′-Dichlordiphenyl . . .	Cl	0	William, loc. cit. Bretscher, loc. cit.
pp′-Dibromidphenyl . . .	Br	0	Bretscher, loc. cit.
pp′-Dicyandiphenyl . . .	CN	1,14	Bretscher, loc. cit.
pp′-Dinitrodiphenyl . . .	NO_2	0	Williams, loc. cit.
Benzidin	NH_2	1,3	Williams, loc. cit.
		1,43	Bretscher, loc. cit.
pp′-Dimethoxydiphenyl. .	OCH_3	1,52	Bretscher, loc. cit.
pp′-Diphenoldiacetat . . .	$OOCCH_3$	1,9	Williams, loc. cit.
pp′-Diäthoxydiphenyl . .	OC_2H_5	1,9	Williams, loc. cit.

[3]) Williams und Weissberger, J. Am. Chem. Soc. 1928, 2332, Phys. Z. **29** 686 (1928).

Es handelt sich darum, die resultierenden elektrischen Momente, die auf den ersten Blick nach der herkömmlichen chemischen Formel unverständlich erscheinen, zu erklären.

Zum Verständnis dieser Sachlage argumentierte WILLIAMS[1]) folgendermassen: „Vergleicht man die Diphenylderivate mit den entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe (z. B. also das *pp'*-Dimethoxydiphenyl mit dem Hydrochinondimethyläther), so findet man, dass die Oxy-derivate bei beiden Klassen Momente besitzen. Daher braucht die Diphenylverbindung nicht gewinkelt zu sein, um ein festes Moment zu erhalten. Das *p*-Phenylendiamin dagegen ist nicht polar,[2]) das Benzidin wohl, deshalb muss diesem Körper die Kaufler'sche Formel zukommen."

Ich selbst habe meinen Messungen damals absichtlich keine Deutung angegliedert, weil ich zur Entscheidung dieser Frage erst neue Messungen an anderen Substanzen vornehmen wollte. Denn es schien mir doch äusserst unsicher, sich auf Analogieschlüsse zu verlassen, besonders weil ich diese Analogie als unvollständig ansah.

Dass diese Schlussweise nicht immer zulässig ist, kann man aus der Existenz der optischen Aktivität o-substituierter Diphenylverbindungen und deren Racemisierungserscheinungen[3]) ersehen. Diese Verhältnisse wurden schon in einer früheren Arbeit kurz skizziert; sie gestatten das Verhalten der Diphenylverbindungen auf Grund der klassischen Diphenylformel zu verstehen, wenn man nur den beiden Benzol-Kernen freie[4]) Drehbarkeit um die 144'1'-Achse (siehe Fig. 1) einräumt. Wir wollen gleich vorwegnehmen, dass die schon aus rein chemischen Tatsachen erschlossene Annahme *der freien Rotation* sich aus unsern Messungen zwangsläufig ergibt, und dass dieselben daher eine weitere Bestätigung der bisherigen Anschauung bilden.

---

[1]) WILLIAMS und WEISSBERGER, loc. cit.

[2]) Laut persönlicher Mitteilung von Herrn Dr. SÄNGEWALD in Leipzig besitzt nach neueren Messungen *p*-Phenylendiamin ein Moment. Diese Verbindung wird im hiesigen Institut nochmals gemessen werden.

[3]) Über den Zusammenhang von optischer Aktivität, Racemisierbarkeit und chem. Konstitution siehe R. KUHN, Lieb. Ann. **456**, 278.

[4]) Die Drehbarkeit kann beschränkt werden, wenn die oo'-Stellungen substituiert sind.

§ 2. Diskussion der Struktur der 00′ Verbindungen auf Grund der Dipol-Momente.

Betrachtet man beispielsweise eine Verbindung wie das oo′-Dichlordiphenyl, so ist darauf hingewiesen[1]) worden, dass die nach allen chemischen Gründen wahrscheinlichste Konfiguration jene sei, bei der die beiden Cl-Atome den grösstmöglichen Abstand von einander besitzen, weil wir annehmen, dass gleichartige Radikale sich gegenseitig abstossen. Falls die beiden Molekülhälften nicht frei drehbar gegen einander sind, wäre also Konfi-

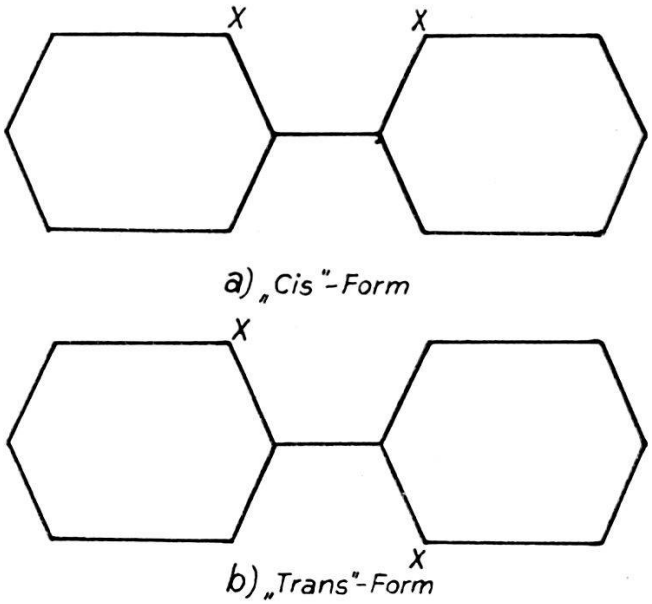

Fig. 2.

guration „trans" die wahrscheinlichste. Diese Substanz durfte in diesem Falle nicht polar sein. Wenn dagegen die beiden Kerne gegeneinander frei drehbar sind, so wird ein Moment μ resultieren, das zwischen O und 2 μ_0 cos 30^0 liegt, wobei μ_0 den Wert $1{,}55 \cdot 10^{-18}$ des Chlorbenzols besitzen muss. Die Grösse μ berechnet sich einfach durch Vektoraddition der beiden Momente der „Cis"-Lage. Diese Berechnungsweise hat übrigens zur Voraussetzung, dass die beiden Halogenatome sich nicht seitlich verschieben können. Ein solcher störender Effekt ist an sich äusserst wenig wahrscheinlich, weil die beiden Hälften ja mit freier Drehbarkeit begabt sind und daher wahrscheinlich zuerst von dieser Bewegungsmöglichkeit Gebrauch gemacht wird. Wirken abstossende Kräfte zwischen den beiden Cl-Atomen, so wird die mittlere Lage mehr gegen die „trans"-Stellung hintendieren, bei anziehenden dagegen

[1]) R. Kuhn, loc. cit.

mehr gegen die „Cis"-Stellung. Auf eine quantitative Behandlung gehe ich in einer folgenden Notiz ein.

Tabelle 3.

Verbindungen vom Typus oo′ – X – $C_6N_4 \cdot C_6H_4X$.

X	P	P_e	P_D	Moment · 10^{18}
NO_2	596	65	53,1	$5{,}1_2$
NH_2	145,6	62	83,4	2,0
OCH_3	112,4	63,8	48,6	$1{,}5_2$
$OOC\text{-}CH_3$	173,1	73,5	99,6	$2{,}1_8$
$COOCH_3$	190,3	73,5	116,8	$2{,}3_6$
Cl	124,1	62,0	62,0	$1{,}7_2$

Auf Grund der freien Drehbarkeit der beiden Kerne lässt sich nun die Polarität des Benzidins leicht verstehen. Denn ein pp′-disubstituiertes Diphenylderivat wird stets dann als Ganzes ein Moment aufweisen, wenn das elektrische Moment des substi-

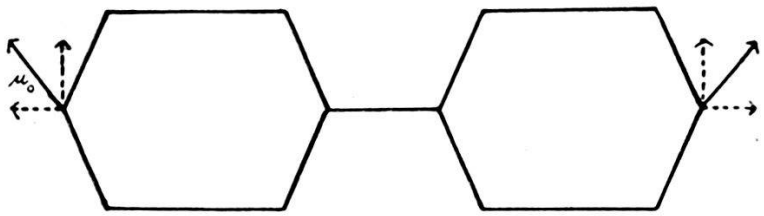

Fig. 3.

tuierenden Radikales eine Komponente senkrecht zur Drehachse besitzt. In diesem Falle wird im Mittel die senkrecht gelegene Komponente nicht verschwinden (während jene parallel zur Achse für gleiche Substituenden Null wird.) Auf Grund der Banden-

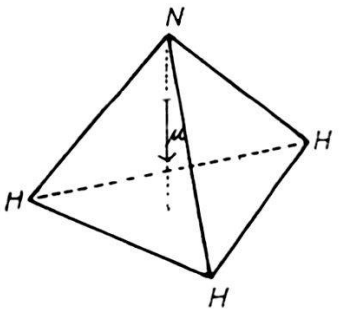

Fig. 4.

spektren wissen wir aber, dass dem Ammoniakmolekül wahrscheinlich das Modell eines Tetraeders[1]) zukommt, an dessen Spitze das Stickstoffatom liegt und dessen übrige drei Ecken

[1]) Hund, Z. Phys. **31**, 95.

von den Wasserstoffatomen eingenommen werden. Aus Symmetriegründen muss das Moment des Ammoniaks auf der Verbindungslinie Stickstoffatom-Schwerpunkt des von den Wasserstoffatomen gebildeten Dreiecks liegen. Aus dieser Vorstellung darf mit genügender Sicherheit angenommen werden, dass im Anilin der Vektor μ nicht in der Ebene des Benzolkernes liegt.[1]) Daraus folgt ohne weiteres, dass im Benzidin eine Komponente senkrecht zur Drehachse vorkommt, die im Mittel dem Molekül als ganzes eine Polarität verleiht[2]). Wir dürfen daher mit Sicherheit dieser Substanz die plane Formel zulegen.

Umgekehrt kann man nun aus der Existenz eines Momentes beim pp'-Dicyandiphenyl behaupten, dass das Cyanradikal nicht in der Ebene des Kernes liegt und man wird daher bei Anwendung der Vektoradditionsregel von J. J. Thomson[3]) Abweichungen erwarten.

Die freie Drehbarkeit eines Molekülteiles, der eine Momentenkomponente senkrecht zur Drehachse besitzt, hat uns also im Benzidin eine Asymetrie vorgetäuscht, die der gewöhnlichen chemischen Strukturformel gar nicht innewohnt. *Genau die gleichen Verhältnisse liegen meiner Ansicht nach bei den eingangs erwähnten Derivaten des Methans vor*[4]), die, falls sie Momente aufweisen, stets zusammengesetzte Radikale tragen (Tab. 1). Es ist ja bis heute keine einzige Verbindung bekannt, die ein Äther- oder Carboxylsauerstoffatom enthält und nicht polar ist. Als Gegenstück dazu möchte ich erneut auf das Tetranitromethan hinweisen, das eben so wie das pp'-Dinitrodiphenyl und p-Dinitrobenzol frei von einem Moment ist, während das oo' Dinitrodiphenyl ein μ von $5{,}1_2 \cdot 10^{-18}$ (Tab. 3) besitzt. Ich schliesse daraus, dass im pp'-Dinitrodiphenyl der elektrische Vektor keine Komponente senkrecht zur Drehachse besitzt. Gerade die Beobachtungen an den Diphenylderivaten möchte ich als dafür beweisend ansehen, dass Moleküle mit symmetrischen Strukturformeln durchaus dielektrisch polar sein können. Damit ist aber auch der Ebert'schen Interpretierung der so wichtigen Behauptung von Mark-Weissenberg die Stütze entzogen.

---

[1]) Diese Auffassung wird durch die negative Kerrkonstante des Anilins wesentlich gestützt, wie aus Überlegungen hervor geht die Prof. Wolf anlässlich der Dipolkonferenz in Leipzig angegeben hat.

[2]) Wohl aber können im p-Phenylendiamin ($\mu \sim 0$) die Momente antiparallel liegen.

[3]) Phil. Mag. **46**, 497.

[4]) W. Hückel, Z. phys. Ch. **2** B; H. L. Wolf, Z. phys. Ch. 3 B, 135 (Fussnote) kommen neuestens zu denselben Schlüssen.

§ 3. Beeinflussung des elektrischen Momentes durch Ringbildung.

Im Zusammenhang mit dem Diphenylproblem habe ich noch die elektrischen Momente des Diphenyläthers und des Diphenyloxydes gemessen. Letztere Verbindung war deshalb von Interesse, weil in ihr der Sauerstoff Glied eines Fünfringes ist. Da STUART[1]) vor kurzem das Moment des Äthylenoxydes, also eines Dreiringes, bestimmt hat, habe ich diese Substanz mit dem Äthyläther und den von mir gemessenen Verbindungen nachfolgend zusammengestellt:

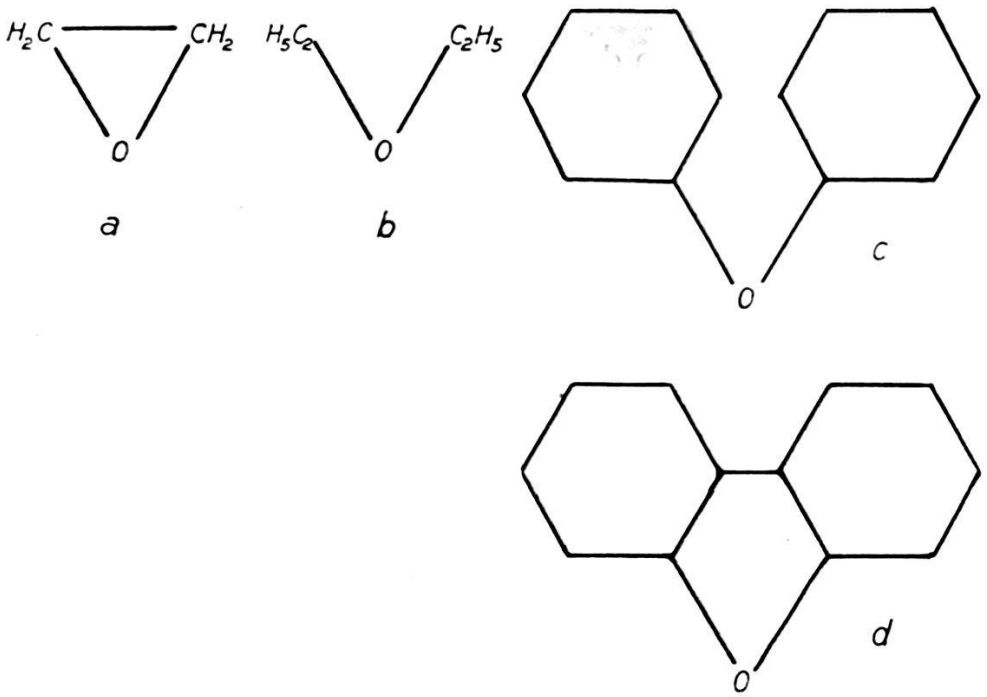

Fig. 5.

a	*b*	*c*	*d*
Äthylenoxyd	Äthyläther	Diphenyläther	Diphenylenoxyd
$1{,}88 \cdot 10^{-18}$	$1{,}14 \cdot 10^{-18}$ [3])	$= 1{,}12 \cdot 10^{-18}$ [2])	$= 0{,}88 \cdot 10^{-18}$

Vergleicht man die Momente des Äthyläthers mit jenem des Diphenyloxydes, so fällt auf, wie wenig das an das Sauerstoffatom gebundene Radikal die Dipoleigenschaft beeinflusst.

Die Tatsache, dass das Äthylenoxyd und das Diphenylenoxyd so stark verschiedene Momente aufweisen, erkläre ich mir auf folgende Weise:

Bezeichnet man dasjenige Moment mit μ_0, das bei einer bestimmten Substanz der Form R_2O von einer der beiden R-O-Bindungen herrührt, so berechnet sich das Moment des ganzen

[1]) Z. Phys. **51**, 490 (1928).

[2]) ESTERMANN, Z. phys. Ch., **2** B, 144 erhält $\mu = 1{,}02$.

[3]) Nach privater Mitteilung von SÄNGER und STEIGER haben sie μ zu $1{,}10 \cdot 10^{-18}$ gemessen.

Moleküls zu: $\mu = 2\,\mu_0 \cos \alpha/2$, wenn α den Winkel zwischen den beiden R-O Bindungen angibt. Nehmen wir näherungsweise μ_0 als konstant an, so wird μ um so grösser, je kleiner α ist. Ich schliesse daraus, dass der Winkel des Äthylenoxydes kleiner, jener des Diphenylenoxydes grösser als bei den offenen Äthern ist. Es leuchtet auch aus geometrischen Gründen ein, dass α bei einem Drei-Ring kleiner als bei einem Fünfring ist, falls die Seiten ungefähr gleiche Länge besitzen. Ich möchte in dieser Arbeit nicht weiter auf diese Verhältnisse eingehen, da genauere Angaben über Atomabstände notwendig sind. Besonders aber muss man wissen, ob nicht etwa im Diphenylenoxyd die beiden Benzolkerne so gedreht werden, dass ihre durch die Punkte 14 resp. 1′4′ gehenden Achsen nicht mehr zusammenfallen (Fig. 1b).

§ 4. Experimente.

Die untersuchten Substanzen sind, soweit sie nicht käuflich sind, von mir hergestellt worden*). Die Darstellungsweise und die Schmelzpunkte sind unten kurz angegeben. Einer Substanz, die bis heute noch nicht dargestellt worden ist, wurde eine Analyse beigefügt.

A. Präparate:

Diphensäuredimethylester aus Diphensäure und methylalkoholischer Salzsäure[1]). F. P. 73°.

oo′-Diacetyl-dioxydiphenyl aus oo′-Diphenol, Acetanhydrid und Zinkchlorid, nach Angaben von Weissgerber[2]). F. P. 95°.

oo′-Dimethoxydiphenyl[3]) aus oo′-Diphenyl durch Methylieren mit Dimethylsulfat. Umkrystallisiert aus Alkohol. F. P. 155°.

*oo′-Dinitrodiphenyl**) nach Angaben von Niementowski[4]), aus o-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Zementkupfer. F. P. 124°.

*oo′-Diamidodiphenyl**) aus dem entsprechenden Nitrokörper durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure[5]). F. P. 81°.

oo′-Dichlordiphenyl. Aus diazotiertem o-Chloranilin wurde unter dem Einflusse von KJ o-Chlorjodbenzol erhalten. Die durch Vakuumdestillation gereinigte Verbindung unterwarf ich im

---

*) Die Dinitro- und Diamidoverbindung verdanke ich Herrn Privatdozent Dr. Fr. Ebel des Chem. Analyt. Institutes der E. T. H.

[1]) Schultz, Lieb. Ann. **203**, 38.

[2]) Krämer und Weissgerber, Ber. D. Chem. Ges. **34**, 1667.

[3]) Ullmann und Löwenthal, Lieb. Ann. **332**, 62.

[4]) Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, 3327.

[5]) Niementowski, loc. cit.

geschlossenen Rohr während drei Stunden bei 220—290° der Einwirkung von Kupferpulver. Das Reaktionsprodukt wurde durch Benzol extrahiert und durch Vakuumdestillation von unverändertem Chlorjodbenzol getrennt. Ausbeute 20%. Umkrystallisiert aus wenig Methylalkohol. Da diese Verbindung bis heute noch nicht dargestellt worden ist, wurde sie analysiert:

Chlorgehalt: 31,6% theoretisch 31,8% F. P. 61—62°.

pp'-Dicyandiphenyl[1]) aus tetrazotiertem Benzidin nach SANDMEYER. F. P. 234°.

Das *Diphenylenoxyd* entstammt der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich, der Diphenyläther war von C. A. F. KAHLBAUM. Alle Präparate wurden vor ihrer Verwendung aus Benzol oder Petroläther umkrystallisiert, um eventuell eingeschlossenes polares Lösungsmittel zu entfernen! Als Medium für die Herstellung der Lösungen diente getrocknetes Benzol für Molekulargewichtsbestimmung von KAHLBAUM.

B. Apparatur und Messtechnik.

Da die Löslichkeit der ins Auge gefassten Substanzen meist gering ist, wird die Bestimmung der Polarisation des Dipolkörpers bei der üblichen Genauigkeit von einigen Promille ziemlich unzuverlässig. Ich habe daher die Messanordnung soweit verbessert, dass der Messfehler nicht grösser als 0,1‰ und der mittlere Fehler entsprechend noch kleiner war. Dabei handelt es sich stets um Relativmessungen in bezug auf das reine Lösungsmittel.

Angewendet wurde die schon oft beschriebene Überlagerungsmethode[2]). Daher verzichte ich hier auf eine Beschreibung. Folgende Punkte möchte ich jedoch erwähnen, weil sie beim Aufbau einer Messanordnung berücksichtigt werden müssen:

1. *Konstanz der Frequenz:* Telefunken kleine Oscillatorröhre R. E. 144; statt mit 3,5 Volt nur mit 2,5 Volt geheizt und durch Papphüte gegen Luftzug geschützt.

2. *Energieverhältnisse:* Beide Sender schwingen auf der Grundwelle und sind durch richtige Rückkoppelung auf maximale Energieabgabe gebracht. Ein Mitnahmeeffekt ist nie beobachtet worden (im Gegensatz zu L. EBERT[3]), wohl weil für beide Kreise getrennte Heiz- und Anodenbatterien benutzt wurden.

3. *Der Schwebungston* wird durch äusserst lose Kopplung der beiden Oscillatoren im Detektorkreis mit Krystall und Kopfhörer

---

[1]) DOEBNER, Lieb. Ann. **172**, 116.

[2]) WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. 1928, 2334.

[3]) Zeitschr. f. phys. Ch., **I** B, 102 (1928).

erhalten. Eine Verstärkung ist überflüssig, da die Tonstärke bedeutend ist.

Um die eingangs erwähnte Präzision zu erhalten, waren folgende Überlegungen massgebend:

Bei der verwendeten Methode berechnet sich die Dielektrizitätskonstante ε der Lösung aus jener des Solvens ε_0 nach:

$$\varepsilon - 1 = (\varepsilon_0 - 1) \frac{A_1 - A}{A_0 - A} \cdot$$

A: Stellung des Messkondensators bei leerem Flüssigkeitskondensator.

A_0: „ „ „ „ Flüssigkeitskondensator mit Solvens.

A_1: „ „ „ „ Flüssigkeitskondensator mit Lösung.

Weil sich ε und ε_0 nur wenig von einander unterscheiden, bleibt auch die Kondensatoreinstellung A_1 in der Nähe von A_0. Wir schreiben daher

$$A_1 = A_0 + \Delta A$$

und erhalten so:

$$\varepsilon - 1 = (\varepsilon_0 - 1) \left[1 + \frac{\Delta A}{A_0 - A} \right] \cdot$$

Daraus erhält man für den relativen Fehler von $(\varepsilon - 1)$:

$$\frac{\delta(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon - 1)} = \frac{(A_0 - A) \cdot \delta \Delta A + \Delta A \cdot \delta (A_0 - A)}{(A_0 - A)(A_0 + \Delta A - A)}$$

und unter Vernachlässigung von ΔA gegen $A_0 - A$:

$$\frac{\delta(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon - 1)} = \frac{\delta A}{A_0 - A} + \frac{\Delta A \cdot \delta (A_0 - A)}{(A_0 - A)^2} \left[\Delta A \sim {}^1/_{100} (A_0 - A) \right]$$

$\delta \Delta A$ bedeutet dabei die Unsicherheit mit der ΔA, $\delta (A_0 - A)$ diejenige mit der $(A_0 - A)$ experimentell eingestellt werden kann. Der relative Fehler von $\varepsilon - 1$ hängt nun offensichtlich in sehr verschiedener Weise von den beiden Summanden ab, weil unter günstigen Umständen der zweite derselben gegen den ersten verschwinden kann. Da es nicht nötig ist $(A_0 - A)$ ebenso genau zu kennen als ΔA, habe ich mir diesen Umstand zunutze gemacht, indem ich zur Kompensation des Kapazitätsunterschiedes: Flüssigkeitskondensator mit Lösungsmittel gefüllt und Flüssigkeitskondensator in Luft, also $(A_0 - A)$ einen grossen Drehkondensator von ca. 900 $\mu\mu$ F anwandte. Zur Bestimmung von ΔA benützte ich einen andern kleineren Präzisionsdrehkondensator (230 $\mu\mu$ F)

von Seibt. Dadurch wurde erreicht, dass ΔA unabhängig und genauer gemessen werden konnte, als es mit nur *einem* grösseren Kondensator möglich gewesen wäre. Jeder dieser Kondensatoren[1]) besass eine Skala von 90 Teilen und eine mit Schnecke und Zahn mit der Welle verbundene, in Hundertstel unterteilte Trommel, sodass ein von 9000 Teilen ablesbar war. Der Flüssigkeitskondensator und die beiden Messkondensatoren waren parallel geschaltet. Zur Berechnung des Fehlers dienten folgende im Laufe der Messungen sich ergebende Grössen: $\delta \Delta A = 0{,}05\ \mu\mu$ F (praktisch nur von Störungen in der Lösung herrührend). $\delta (A_0 - A) = 1\ \mu\mu$ F, war wesentlich bestimmt durch die Güte der mechanischen Reproduzierbarkeit.

$$A_0 - A \sim 500\ \mu\mu \text{ F}$$

$$\Delta A \sim 15\ \mu\mu \text{ F}$$

$$\frac{\delta (\varepsilon - 1)}{\varepsilon - 1} = 1 \cdot 10^{-4} + 6 \cdot 10^{-5}.$$

Wie man aus obiger Rechnung ersieht, kann man bei den Messungen grosse Präzision erwarten, trotzdem der grosse Kondensator nicht von befriedigender Qualität war, vorausgesetzt, dass ΔA stets klein bleibt, d. h. dass man nur verdünnte Lösungen zum Messen benutzt.

Der Flüssigkeitskondensator war gleich gebaut wie jener, den die Herren Sänger und Steiger[2]) zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gasen benutzt haben und hatte Quarzisolation. Er war in ein grosses Bad von Paraffinöl eingesetzt, das mit Kieselgur gegen äussere thermische Einflüsse geschützt war. Die Temperatur wurde durch elektrische Heizung und kräftige Rührung auf $\pm 2/100^0$ konstant gehalten. Temperatur ca. 25^0. Die Dichtebestimmung wurde in 50 g fassenden Ostwald-Sprengelschen Pyknometern ausgeführt, mit einem Fehler von weniger als $^1/_{10000}$.

Bei den Messungen haben sich gelegentlich Unregelmässigkeiten herausgestellt, die die Messung bis nahe an 1 Promille fälschten, und die davon herrührten, dass von der Herstellung der Substanzen her sich äusserst kleine Teilchen (Filterpapierfäserchen) in der Flüssigkeit befanden und dadurch ein genaues Arbeiten unmöglich machten. Solche Messungen wurden natürlich verworfen.

---

[1]) Die beiden Kondensatoren wurden vom Eidg. Amt für Mass und Gewicht geeicht.

[2]) Helv. phys. acta, **1**, 372.

Die oben gemachten näheren Angaben in bezug auf meine Messungen rechtfertigen sich dadurch, dass es auf diese Weise möglich ist, die dielektrische Polarisation eines gelösten Stoffes bei solchen Verdünnungen (ein bis einige Mol der fraglichen Substanz auf 1000 Moleküle Lösungsmittel) zu bestimmen, bei denen Assoziation nicht mehr in Frage kommt. Ich habe in der Tat kaum einen Gang in der Polarisation P_2 als Funktion der Konzentration feststellen können. Es wurden meist drei verschiedene Konzentrationen verwendet und stets mindestens zwei Messreihen ausgeführt. Die Berechnung ist die allgemein übliche und findet sich kurz in einer früheren Arbeit angegeben[1]).

Herrn Prof. Scherrer bin ich für das weitgehende Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, herzlich dankbar.

[1]) Helv. phys. acta, **1**, 355.