

A-8538

1. 33. 33

DIPOOLORTOEFFEKTIST

L. TIGANIK

TARTU 1935



19598A

Dipoolortoeffektist.

L. Tiganik.

Juba ajal, mil eksperimentaalne materjal dipoolmomentide alal veel mainimisväärtki ei olnud, väitis Thomson¹⁾, et dipoolmomentid on vektoriaalse iseloomuga suurused. Eriti soodsa objekti selle lause proovimiseks pakkus bensool tema substituutsiooni saadustes, ja alates Williams'iga leidis suur rida autoreid selle kaunis hästi tõestatud olevat. Kuid mõõtmisviiside täpsuse tõustes polnud varsti enam kahtlust, et vektoriaalne liitmine annab ainult ligikaudselt õigeid tulemusi. Lahkumine arvutussaaduse ja eksperimentaalse vahel oli kõige suurem orto-asendis; seda pandi erilise, esimese väga mitmeti seletatud nähtuse arvele ja hüüti seepärast orto-effektiks. Esialgsed mõõtnised andsid kaunis järjekindlusetuid väärtusi, kuid pedantiliselt süstemaatne töö näitas, et me seisame siin vägagi korrapärase efekti ees²⁾. Alljärgnevad read on katseks seda dipoolortoeffekti kvantitatiivselt haarata ja osaltki interpreteerida. Olemasoleva materjaliga lähemaks tutvumiseks soovitan näit. H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934 ja Transactions of the Faraday Society 1934. a. dipoolvihku.

I.

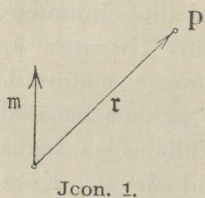
Kuigi dipoolmoment on vaid mõõduks elektrilisele asümmeetrilise vaadeldava molekuli teatavas rajoonis, olles mõjuavaldav ja mõjualune selle rajooni lähemas ümbruses, võime ometi, nagu näitab katsematerjal, teatud keemilisele rühmale omistada konkreetse dipoolmomenti, kindla väärtuse ja suunaga. See moment on seni rühmale iseloomusta-

¹⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. 46, 513 (1923).

²⁾ vta L. Tiganik, Keemia Teated 1, 44 (1932).



vaks, kuni tema lähem ümbrus põhjalikult ei muutu. Sellest seisukohast võime oma probleemile läheneda, katsudes matemaatiliselt väljendada, kuidas muutuvad elektrilised olukorrad, kui me teadlikult muudame dipoolmomendi lähemat ümbrust. Selleks teeme oletuse, et dipoolmoment on dimensioonilt geomeetiline täpp, ja rakendame klassilised elektrostaatika seadused.



siaal selles täpis:

Dipoolmomendi potentsiaal on kohafunktsiooni gradiendi negatiivne skalaarne korrutis momendi enesega³⁾. Kui mõni täpp P dipoolmomendi ümbruses määratakse kohavektori r kaudu, mille absoluutväärtus on r , siis on, kasutades klassilist retsiprookset kaugust, dipoolpotentsiaal selles täpis:

$$V = -m \cdot \nabla \frac{1}{r},$$

$$\text{ehk} \quad = -m \cdot \left(i \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + j \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + k \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right), \quad (1)$$

kus i, j, k tähistavad ühikvektoreid telgede x, y, z suunas ja täpp \cdot märgib skalaarset korrutist. Väljaarvutatult:

$$V = \frac{m \cdot r}{r^3} = \frac{m \cos(m, r)}{r^2} \quad (2)$$

m tähistab m absoluutväärtust.

Arvutuse hõlbustuseks kirjutame sedasama ka Cartesius'e teljestikus; olgu m projektsioonid telgedele m_x, m_y, m_z , täpp P (x, y, z) ja asugu m täpis (a, b, c), siis

$$V = \frac{m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)}{[(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2]^{3/2}} \quad (2')$$

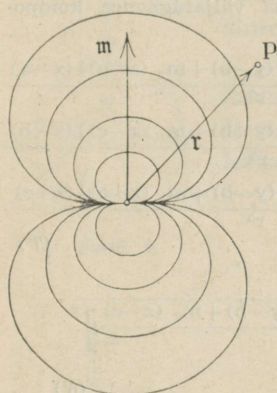
³⁾ Seda võib tõestada lähetise

$$V = \frac{+e}{r_+} + \frac{-e}{r_-}$$

kaudu, kus r_+ on distants laengu $+e$ ja täpi P, ja r_- on kaugus laengu $-e$ ja koha P vahel, üle minnes piirile, kus r_+ ja r_- ühte langevad; siis on

$$\frac{1}{r_+} = \frac{1}{r_-} - d\mathfrak{s} \cdot \nabla \frac{1}{r},$$

kus $d\mathfrak{s}$ tähistab infinitesimaalset, $-e$ asukohast $+e$ -sse viivat vektorit.



Joon. 2.

Siit järgneb, et dipoolmomendi potentsiaaliväli on tentro- ja dipooltelje suhtes rotatsiooni-sümmeetriline. Ekvipotentsiaalipindade kuju kajastab kõrvalolev joonis ja nende võrrand on

$$r = \sqrt{km \cdot r} \quad (3)$$

k on konstant piki ühte suletud kõverat.

Momendi elektrostaatiline väljatugevus on potentsiaali negatiivne gradient:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -\nabla V \\ &= -\left(i \frac{\partial V}{\partial x} + j \frac{\partial V}{\partial y} + k \frac{\partial V}{\partial z}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

See vektor on normaalne juurdekuuluvale V -tasemepinnale ja võrdub

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -\frac{m}{r^3} \{ t - 3(t \cdot s)s \} \\ &= -\frac{r^2 m - 3(m \cdot r)r}{r^5} \end{aligned} \quad (5)$$

kus t märgib m ja s märgib r ühikvektorit. Väljatugevuse absoluutväärtus on:

$$|\mathcal{E}| = \frac{m}{r^3} \sqrt{1 + 3(t \cdot s)^2} \quad (6)$$

Dipoolmomendi ümber valitseva elektrivälja iseloomustuseks võiks veel üles märkida, et väljatugevuse ühikvektor

$$n = \frac{\mathcal{E}}{|\mathcal{E}|} = -\frac{t - 3(t \cdot s)s}{\sqrt{1 + 3(t \cdot s)^2}},$$

et sihikoosinused on $i \cdot n$, $j \cdot n$ ja $k \cdot n$, et väljatugevuse komponendid telgede suhtes on

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E} \cdot i; \quad \mathcal{E}_y = \mathcal{E} \cdot j; \quad \mathcal{E}_z = \mathcal{E} \cdot k \quad (7)$$

jne. Detailsemalt, väljatugevuse komponent mingis suunas t_1 on potentsiaali negatiivse gradiendi projektsioon sellele suunale

$$\mathcal{E}_{t_1} = t_1 \cdot \mathcal{E} = -\frac{m}{r^3} \{ t_1 \cdot t - 3(t \cdot s)(t_1 \cdot s) \} \quad (8)$$

See avaldis on -3 -as üldine kerafunktsioon „nähtavate poolestega“.

Nende ülevaatlikkude avaldiste kõrvale kirjutame praktilise arvutuse huvides veel täisnurkses teljestikus väljatugevuse komponendid:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_x &= -\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{m_x}{r^3} + \frac{3[m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)](x-a)}{r^5} \\ \mathcal{E}_y &= -\frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{m_y}{r^3} + \frac{3[m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)](y-b)}{r^5} \\ \mathcal{E}_z &= -\frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{m_z}{r^3} + \frac{3[m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)](z-c)}{r^5} \end{aligned} \quad (7')$$

ja väljatugevuse absoluutväärtuse:

$$\begin{aligned} |\mathcal{E}| &= \frac{1}{r^3} \sqrt{m^2 + 3 \left[\frac{m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)}{r} \right]^2} \\ &= \frac{m}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2(m, r)} \end{aligned} \quad (6')$$

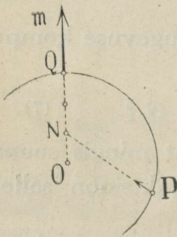
kus r tähistab $\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$ ja teised sümbolid ühtivad võrrand (2')-ga.

Sellega oleme dipoolmomendi ümber valitsevat elektri välja füüsikaliselt jätkuvalt kirjeldanud, reservatsiooniga, et lähteoletused on vastuvõetavad. Lisada võiks veel, et kahe dipooli potentsiaalne energia väljendub analoogiliselt (8)-le

$$E = \frac{m_1 m_2}{r^3} \left\{ t_1 \cdot t_2 - 3(t_1 \cdot s)(t_2 \cdot s) \right\},$$

kus t_1 tähistab m_1 -he ja t_2 m_2 -he ühikvektorit ⁴⁾.

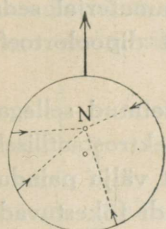
Molekulstruktuuri arutlustel dipoolmomentide seisukohalt tuleb tegelda eeskätt momendi ja siis tema välja gradiendiga; sellepärast oleks hõlpus, kui meil ka mõni graafiline abinõu selleks käepärast oleks. Esitan siin mõne.



Joon. 3.

Võrrand (5) najal leiame kergesti kõrvaleleva gradiendi suuna konstruktsiooni (joon. 3). Momendi m pikendusel leiame täpi O nõnda, et siit, keskkohana, saaks läbi P ja momendi asukoha Q ringi joo-

⁴⁾ Võrdle C. P. Smyth, R. W. Dornie and E. Bright Wilson jr., Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4242 (1931).



Joon. 4.

nistada. Gradient suundub täppi N, $\frac{1}{3}$ raadiuse kaugusel tsentrumist.

Selle ringi kõigi täppide gradiendid on suunatud samasse kohta N (joon. 4). Läbi Q mineva sirge kõik täpid omavad paralleelseid gradiente (joon. 5).

Gradiendi väärtused leiaksime $\frac{1}{r^3}$ funktsiooni graafikust.

Kui elektriväljas asub mõni polariseeruv täpp, siis temas indutseerub proportsionaalselt väljatugevusele moment

$$m_{\text{ind}} = \gamma \mathcal{E}, \quad (9)$$

kus γ märgib täpi polariseeruvust, ehk võrrand (5) abil

$$m_{\text{ind}} = -\frac{m\gamma}{r^3} \left\{ t - 3(t \cdot s)s \right\} \quad (9')$$

Nii siis, kui meil esineks järgmine agregaat: täpis Q dipoolmoment m ja tema naabruses kohas P polariseeruv täpp, leiaksime „eksperimentaalse“ momenti

$$\mu = |m + m_{\text{ind}}| \quad (10)$$

Ei teeks mingit printsiipiaalset raskust, tundes teatud kindla konfiguratsiooniga primaarsete dipoolmomentidega ja polariseeruvustega varustatud täppide süsteemi, üles kirjutada tema eksperimentaalset momenti

$$\mu = \left| \sum m + \sum \sum m_{\text{ind}} \right| \quad (11)$$

$\sum \sum$ tuleks mõista võetult üle kõikide indutseerivate m ja polariseeruvate P.

See targutus oleks õige, kui vadeldav täppide süsteem oleks jääk. Molekulis on arvatavad olukorrad siiski teised; klassilis-elektrostaatiliste külgetõmbe- ja äratõukejõudude kõrval asuvad tegevusse veel teised deformeerivad jõud, ja nende tasakaalutingimustega ei oska me seni kaugeltki toime tulla. Kuid täiesti lootuseta ei ole eelolevaid mõtteid rakedada, sest õnneks on valentsjõudude suunad molekulis vä-

gagi stabiilsed, nagu orgaanilise keemia hiiglamaterjal seda kaudselt tõestab. Katsume siis seda arutlust dipoolortoeffekti seletamiseks ära kasutada.

Olgu mainitud, et ortoeffekti on seni seletatud sellega, et naabruses olevad rühmad mõjustuvad elektrostaatiliselt nõnda, et nad oma „normaalsetest“ asenditest välja painduvad või ostsillatsioonid ümber tasakaalu asendi tõkestuvad; on ka väidetud, et vaid elektronid nihkuvad ja tuumad oma asendi säilitavad; see ühtiks sisuliselt indutseeritud momentide seletusega. Väite, ortoeffekt tulevat sellest, et aatomid orto-asendis oma suuruse tõttu normaalselt ära ei mahu, lükkas Magat⁵⁾ ümber.

Smallwood ja Herzfeld⁶⁾ said väga tähelepandavaid tulemusi⁷⁾ induksioon-effekti arvestamisel, ja mulle näib, et selles käsitluses peitub väga terve tuum ja vastavate modifikatsioonidega võib veel paremaid tulemusi saada. Nagu lugeja allpool võib veenduda, ma selles ei eksinud.

Teeme järgmised oletused: bensooli tuum on tasapinnaline ja valentsid asuvad ühtlaselt jaotatult kuuekümnepunkraadi- lisi nurgi selles tasapinnas. Vesinikud ja substitueerivad rühmad omavad permanentseid, esiotsa tundmatuid momente, mis asuvad täpikujuliselt kuskil valentsi suunal süsinikaatomi keskuse ja kõnelusel oleva substituendi tsentrumi vahel. Asugu väljastpoolt indutseeritud moment samas kohas, kus primaarnegi, kuid tema suund olgu samane vastava gradiendiga ja tema väärtust polariseeruvuse suhtes määraku oktetrefraktsioon (vaata võrrand 20).

Kirjutame (7) ja (7') veel kord üles:

$$\mathcal{E}_x = \frac{m}{r^3} \left\{ -\cos(m, x) + 3\cos(m, r) \cos(x, r) \right\} \quad (7'')$$

$$\mathcal{E}_y = \frac{m}{r^3} \left\{ -\cos(m, y) + 3\cos(m, r) \cos(y, r) \right\}$$

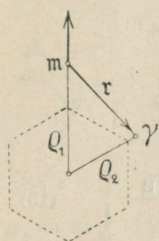
ja laseme momendil m asuda x -teljel kaugusel ρ_1 bensooli tuuma keskkohast, kus asub ka teljestiku algus; kui orto-

⁵⁾ M. Magat, Z. physikal. Ch. B 16, 1 (1932).

⁶⁾ H. M. Smallwood and K. F. Herzfeld, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1919 (1930).

⁷⁾ L. Tiganik, Z. physikal. Ch. B 13, 425 (1931).

asendis oleva rühma polariseeruvuse täpp asub kaugusel Q_2 tsentrumist, siis on



$$r = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2} - Q_1 Q_2$$

$$\mathcal{G}_x^{(12)} = \frac{m}{r^3} \left\{ -1 + \frac{3(2Q_1 - Q_2)^2}{4r^2} \right\} \quad (12)$$

$$\mathcal{G}_y^{(12)} = \frac{m}{r^3} \left\{ -\frac{3\sqrt{3}(2Q_1 - Q_2)Q_2}{4r^2} \right\}$$

Ülemised indeksid tuletavad meelde mõjustust asendist 1 asendisse 2. Nimetame indutseeritud momendi komponente telgede suhtes X ja Y, ja olgu rühma nimeks A, kust moment m pärit (m_A), ja rühma nimeks B, kus lokaliseerub polariseeruvus (γ_B), s. o. kus moment indutseeritakse, siis on võrrand (9) alusel

$$X_{AB}^{(12)} = \mathcal{G}_x^{(12)} \gamma_B \quad (13)$$

$$Y_{AB}^{(12)} = \mathcal{G}_y^{(12)} \gamma_B$$

Võiks arvata, et nende valemite abil võidakse ilma pike-mata igasuguse orto-diderivaadi indutseeritud momentide komponente üles kirjutada, ära jättes meta- ja para-asendisse indutseeritud momentide omad. Kuid moment asendis 1 indutseerib ka kohas 6 momendi, moment kohas 2 indutseerib kohas 1 ja kohas 3 momendi jne. Neid funktsioone ei ole tarvis üksikult arvutada. Me leiame nad kergesti valemite (13) koordinaatide transformatsiooni teel; kui hetkeks ära jätta alumised indeksid, on:

$$\begin{cases} X^{12} = X^{16} = -X^{43} = -X^{45} = X \\ Y^{12} = -Y^{16} = Y^{43} = -Y^{45} = Y \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{cases} X^{23} = -X^{32} = -X^{56} = X^{65} = \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y \\ Y^{23} = Y^{32} = -Y^{56} = -Y^{65} = \frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y \\ X^{21} = -X^{34} = -X^{54} = X^{61} = \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y \\ Y^{21} = Y^{34} = -Y^{54} = -Y^{61} = \frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y \end{cases}$$

Molekuli kogumomendi üleskirjutusel on otstarbeko-
hasem defineerida suurusi x ja y valemitega

$$X = mX \text{ ja } Y = mY;$$

siis on

$$\begin{aligned} x_{AB} &= \frac{\gamma_B}{r_{AB}^3} \left\{ -1 + \frac{3}{4} \frac{(2q_A - q_B)^2}{r_{AB}^2} \right\} \\ y_{AB} &= \frac{\gamma_B}{r_{AB}^3} \left\{ -\frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{(2q_A - q_B)q_B}{r_{AB}^2} \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

Suurused x ja y on rühma A (kohas 1) poolt rühmas B (kohas 2, polariseeruvusega γ_B) indutseeritud momendi komponendid juhul, kui rühmas A asuv moment on 1. x ja y on iga keemilise rühmapaari A ja B jaoks isesugused, kusjuures



$$x_{AB} \neq x_{BA} \text{ ja } y_{AB} \neq y_{BA}$$

Kirjutame nüüd ühe **monosubstitueeritud bensool-derivaadi** momendi üles. Kui valime x -telje sihiks momendi m sihi, hääbuvad vastamisi y -telje suunalised komponendid ja kogu eksperimentaalne moment μ võrdub x -telje komponendiga.

Meil on

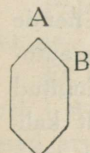
$$\begin{aligned} \mu_A &= m_A [1 + x_{AH}^{12} + x_{AH}^{16}] + \\ & m_H [\cos 60^\circ + x_{HH}^{23} + x_{HA}^{21} + \cos 120^\circ + x_{HH}^{34} + x_{HH}^{32} \\ & + \cos 180^\circ + x_{HH}^{45} + x_{HH}^{43} + \cos 240^\circ + x_{HH}^{56} + x_{HH}^{54} \\ & + \cos 300^\circ + x_{HA}^{61} + x_{HH}^{65}] \end{aligned}$$

Kui arvestada seost (14), lihtsustub eelolev avaldis:

$$\begin{aligned} \mu_A &= m_A [1 + 2x_{AH}] + \\ & m_H [-1 + x_{HA} + 1,732y_{HA} - 3x_{HH} - 1,732y_{HH}] \end{aligned} \quad (16)$$

Järgnegu veel mõnede bensool derivaatide momentide avaldised.

A, B-ortoderivaadi puhul olgu x ja y -telgede suhtes μ komponendid μ_x ja μ_y :



$$\mu_x = m_A [1 + x_{AB} + x_{AH}] +$$

$$m_B [0,500 + 0,500x_{BH} - 0,866y_{BH} + 0,500x_{BA} +$$

$$+ 0,866y_{BA}] +$$

$$m_H [-1,500 - 0,500x_{HB} + 0,866y_{HB} + 0,500x_{HA} +$$

$$+ 0,866y_{HA} - 3x_{HH} - 1,732y_{HH}]$$

$$\mu_y = m_A [y_{AB} - y_{AH}] +$$

$$m_B [0,866 + 0,866x_{BH} + 0,500y_{BH} + 0,866x_{BA} - 0,500y_{BA}] +$$

$$m_H [-0,866 + 0,866x_{HB} + 0,500y_{HB} - 0,866x_{HA} +$$

$$+ 0,500y_{HA} - 1,732x_{HH} - y_{HH}]$$

$$\mu_{AB} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2} \quad (17)$$

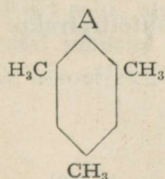
A, A-ortoderivaadi korral võiksime muidugi kasutada võrrandit (17), kuid võib ka lihtsamat. Nimelt igal juhul, kui molekul omab mõnd sümmeetria-telge, on võimalik kogu momenti väljendada lineaarselt x ja y suhtes.

Meie juhul oleks:

$$\mu_{AA} = m_A [1,732 + 1,732x_{AA} + y_{AA} + 1,732x_{AH} - y_{AH}] +$$

$$m_H [-1,732 + 2y_{HA} - 3,464x_{HH} - 2y_{HH}] \quad (18)$$

Mono-mesitüleenderivaadi korral on moment:



$$\mu_{A \text{ mes}} = m_A [1 + 2x_{A, CH_3}] +$$

$$m_{CH_3} [x_{CH_3, A} + 1,732y_{CH_3, A} - x_{CH_3, H} -$$

$$- 1,732y_{CH_3, H}] +$$

$$m_H [-1 - 2x_{H, CH_3}] \quad (19)$$

Asume nüüd neid avaldusi rakendama mõõtmissaaduste kallal.

II.

Kõigepealt seame kokku vastava tabeli dipoolmomentide eksperimentaalväärtustest. Need arvud on kõik pärit minu enda mõõtmistest⁸⁾; selle valikuga on tagatud nende „homogeensus“. Ei saa nimelt salata, et mitmesuguste autorite andmete vahel valitseb veel teatud ühtlusetus, tingitud osalt n. n. nihkepolarisatsiooni arvestamisviisist, osalt kalibreerimisaluste valikust. Ortoeffekt esineb ka meta- ja para- derivaatide puhul, kuid, nagu öeldud, on ta kõige märgatavam vaid ortoderivaatide puhul; sellepärast valime arutusobjektideks ainult orto-asendatud derivaadid.

Tabel 1.

	μ		μ
Fluorbensool	1.47	o — kloortoluool	1.43
Kloorbensool	1.56	mono-kloormesitüleen	1.45
Broombensool	1.53		
Joodbensool	1.38	o — dibroombensool	2.11
Nitrobensool	3.97	o — broomjoodbensool	1.95
Toluool	0.39	o — broomnitrobensool	4.20
		o — broomtoluool	1.44
o — difluorbensool	2.44	mono-broommesitüleen	1.53
o — fluorkloorbensool	2.39		
o — fluorbroombensool	2.27	o — dijoodbensool	1.69
o — fluorjoodbensool	2.09	o — joodnitrobensool	3.99
o — fluornitrobensool	4.55	o — joodtoluool	1.31
o — fluortoluool	1.28	mono-joodmesitüleen	1.47
mono-fluormesitüleen	1.31		
		o — dinitrobensool	5.98
o — dikloorbensool	2.33	o — nitrotoluool	3.69
o — kloorbroombensool	2.19	mono-nitromesitüleen	3.66
o — kloorjoodbensool	2.01		
o — kloornitrobensool	4.33	o — ksülool	0.58

Substitueerivate rühmade polariseeruvuse mõõdu aluseks valime Smallwood-Herzfeld'i eeskujul oktettrefraktsiooni lõpmata pikkade lainete jaoks

$$R_{\text{oct}} = R_{\infty} + \frac{1}{4}R_c$$

ja arvutame

$$\gamma = \frac{3R_{\text{oct}}}{4\pi N}, \quad (20)$$

⁸⁾ L. Tiganik, Z. physikal. Ch. B 13, 425 (1931); Keemia Teated 1, 44 (1932). Osa arve on avaldamata; mõõtmised nende kohta ilmuvad lähemal ajal Z. physikal. Ch. B. Esmakordselt valmistatud aine on F-mesitüleen. F-bensooli moment on korrigeeritud.

kus N on Loschmidt'i arv. Uuematest väärtustest oleks siin mainida fluori aatomrefraktsiooni lõpmata pikkade lainete jaoks, mis Schiemann'i⁹⁾ järgi on 0.950.

Polariseeruvused on kokku võetud tabelis 3, teises lahtris.

Et väikest pilti saada ortoefekti suurusest, valime tabel 1-st mõned väärtused ja kõrvutame nad tabelis 2 mitmeti arvutatud teoreetiliste suurustega.

Tabel 2.

aine	eksper.	Thomson	S. H. I	S. H. II
o—F, F	2.44	2.55	2.56	2.37
o—Cl, Cl	2.33	2.70	2.35	2.13
o—Br, Br	2.11	2.65	2.14	1.92
o—J, J	1.69	2.39	1.72	1.53
o—F, CH ₃	1.28	1.32	1.40	1.36
o—Cl, CH ₃	1.43	1.41	1.80	1.66
o—Br, CH ₃	1.44	1.38	2.01	1.79
o—J, CH ₃	1.31	1.23	2.34	1.96

S. H. I tähistab Smallwood-Herzfeld I-st ja S. H. II nende II-st valemit. Kui dipoolmomentide vektoriaalne liitmine oleks kehtiv ilma pikemata, peaksid arvud lahtris 2 ja 3 ühtima. On silmatorkav, et tabeli ülemises osas, kus molekulis esineb kaks ühesuunalist momenti, on lahkumine suur; tabeli alumises osas, kus molekulis esineb kaks vastassuunalist momenti, on ühtesattumine kaunis hea.

Aritmeetilist differentsi $\mu_{\text{Eksper.}} - \mu_{\text{Thomson}}$ võiks pidada ortoefekti mõõduks ja öelda: tabeli ülemises osas on ortoefekt suur, alumises väike. Kuid see definitsioon, kuigi paljudel juhustel päris hea, ei peaks kriitikal vastu; õige oleks ka ortoefekti vektoriks pidada ja defineerida

$$\vec{\mu}_{\text{eksper.}} = \vec{\mu}_{\text{Thomson}} + \vec{\mu}_{\text{ort. eff.}};$$

siis selguks aga, et saades mõõtmisel vaid absoluutväärtusi, ei tohiks me arvamust avaldada ka tabeli alumise osa orto-

⁹⁾ G. Schiemann, Z. physikal. Ch. A. 156, 397 (1931); võrdle ka E. Bergmann, L. Engel u. St. Sándor, Z. physikal. Ch. B. 10, 106 (1930).

effekti puudumise või suuruse kohta. Sellepärast on parem ortoefektist lahus momendist mitte rääkida, vaid mõjustatud momenti käsitleda koos tema mõjustusega. Nõnda tegid seda ka Smallwood ja Herzfeld.

Võrreldes lahtreid 2 ja 3 võime vaid ütelda: üleval on kooskõla halb, all rahuldav. Kui võrrelda lahtrit 4 või 5 lahter 2-ga, ilmneb ümberpööratud nähtus. Tabeli ülemises osas on arvutuse ja katse saadused võrratult paremas vahekorras kui all. See pole nõnda ainult esitatud näidete puhul, vaid on tüüpiline; igal juhul, kus on tegemist samasuunaliste momentidega, on S. H. arvutus parem Thomsoni omast; igal juhul, kus esinevad vastassuunalised momendid, annab Thomsoni arvutus katsele lähemaid väärtusi.

Tekib küsimus, kuidas on võimalik, et induktsiooni arvestavad valemid annavad ühel juhul häid, teisel aga koguni halbu väärtusi. Kuna indutseeritud moment oleneb vahetult indutseeriva momendi absoluutväärtusest, mitte aga selle (molekuli mingi kaugemas osas asuva momendiga) kompenseeritud väärtusest, saaksime juhul vesiniku momenti varieerides luua koguni teised olukorrad. Näiteks andes vesinikule jätkuvalt suure negatiivse momendi, muutuks halogeentoluoolides mõlemad rühmad (Hal ja CH_3) negatiivseteks, samasuunalisteks ja oleks oodata niisama rahuldavaid tagajärgi, nagu seda pakuvad tabel 2 ülemises osas lahter 4 ja 5 võrdluses lahter 2-ga. Vähemalt esiotsa näib see nii. Teiselt poolt võiks loota sel teel kõrvalsaadusena kätte saada aromaatse vesiniku seni tundmatut momendi väärtust. Viimasele probleemile on pühendatud küllalt pingutusi¹⁰⁾, kuid usutavate tulemusteta¹¹⁾. Nagu allpool näeme, ei lahenda ka meie seda probleemi definitiivselt.

Nii siis, üheks tundmatuks oleks vesiniku moment m_H , teiseks selle momendi kaugus tuuma keskkohast q_H [vta võrr. (12) ja (15)]. Ka iga teine substitueeritud rühm omab tundmatute paari m ja q . Need tundmatud võime asetada võrranditesse (16), (17), (18) ja (19) ja lahenda

¹⁰⁾ H. M. Smallwood, Z. physikal. Ch. B 19, 242 (1932), J. M. A. Bruyne, R. M. Davis, P. M. Gross, Physik. Z. 33, 719 (1932).

¹¹⁾ O. Fuchs u. H. L. Donle, Z. physikal. Ch. B 22, 1 (1933).

dada nad ühiselt ülimääratud võrrandite süsteemina. See annaks meile iga rühma jaoks mõlemad karakterseid väärtused m ja q parimalt valitult üle terve eksperimentaalse materjali. Kuna x ja y (15) on küllalt keerulise ehitusega, oleks säärase võrranditesüsteemi lahendamine formaalse tasanduse meetodite järgi väga aegavõttev ja ma lubasin enesele siin mitmesuguseid vabadusi. Üldiselt toimis nõnda, et rea konkreetsete q_{ν} väärtuste jaoks asetasin x_{ν} ja y_{ν} väärtused võrranditesse (16)—(19) ja püüdsin graafiliste interpolatsioonidega tabada lahendusi. Nii osutus näiteks, et mono-kloor- ja orto-dikloorbensooli ühises lahenduses konstantse q_{Cl} juures esineb m_{Cl} lineaarse funktsioonina m_H -st, et q_{Cl} väärtus on väga teravalt välja kujunenud, s. o. vähe oleneb q_H -st. Sedasama võib öelda ka Br- ja J-rühmade kohta. Ümberpördult raskendab see asjaolu q_H täpse väärtuse leidmist, nii et alltoodud arvus võib kaunis suur viga peituda. F-rühma puhul mono- ja orto-di-juhul füüsikaliselt reaalseid lahendusi ei ole. See tuleb sellest, et F polariseeruvus on väiksem H omast. Oletades, et eksperimentaalsed väärtused on enam-vähem õiged, võib sellest järeldada, et valentsid o-asendis on tegelikult pisut horkunud (gespreizt), või üldisemalt, et valentsid on vaheldumisi ühele ja teisele poole tuuma tasapinnast pisut välja kallutatud. Teiste halogeenide juhul varjab suur polariseeruvus seda efekti nägemast. Seda horkumust ma arvesse ei võtnud, kuigi sellega oleks ilmselt paremaid tulemusi saavutatud, ja viisin arvutuse lõpuni plaanse mudeli kallal.

Tabel 3.

Konstandid.

Rühm	$\gamma 10^{24}$	$q \text{ \AA}$	$m 10^{-18}$
H	0.654	1.85	-0.32
F	0.610	2.3	-1.68
Cl	2.52	2.41	-1.86
Br	3.64	2.47	-1.88
J	5.48	2.56	-1.80
NO ₂	2.76	2.5	-4.13
CH ₃	2.44	2.4	0

Eelolevas tabelis 3 on rühmade konstandid kokku võetud.

Kahjuks ei saa ma kirjeldatud lahendusviisi tõttu tuletatud konstantide m ja q vigu esitada. Väga oluline on ära märkida, et m_H on allpooltoodud kaalutlusel teatud määral valitud ja sellest ka teiste rühmade m väärtused tingitud; muide olenevad nad m_H -st lineaarselt.

Suuruste q kohta võiks veel lisada, et nad on saadud ainuüksi kirjeldatud viisil; et abiks ei olnud mingisuguseid, näit. röntgenomeetriliselt saadud suurusi, kuigi siin oleks teatud määral võinud arvestada teoreetilisi väärtusi, näiteks sel teel, et dipoolmomendi (ja polariseeruvuse) asukoht oleks fikseeritud elektroonide (ja positiivsete laengute) „raskuskeskkohana“. On märkimisväärne, et q käik oluliselt vastab teoreetilisele.

Huvitav on veel tähele panna, et m_{Hal} on alifaatsetele momentidele lähenenud, m_{NO_2} aga märksa vähem muutunud. See nähtus on analoogiline Suttoni poolt tähelepandud „elektromeetrilise efektiga“¹²⁾.

Järgmistes tabelites 4 kuni 8 on kokku võetud eksperimentaalsed ja tabelis 3 toodud konstantidega arvutatud väärtused ning kõrvutatud seniste viiside järgi saadud teoreetiliste suurustega. Materjal on rühmitatud keemilistel põhimõtetel.

Tabel 4.

Monoderivaadid.

Aine	Eksper.	Tig.
F-bensool	-1.47	-1.47
Cl- „	-1.56	-1.56
Br- „	-1.53	-1.53
J- „	-1.38	-1.38
NO ₂ - „	-3.97	-3.97
CH ₃ - „	+0.39	+0.39

¹²⁾ L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. Lond. 133, 668 (1932).

Tabel 5.

Halogeenühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F, F	2.44	2.51	2.56	2.37	2.55
F, Cl	2.39	2.42	2.44	2.22	2.62
F, Br	2.27	2.31	2.32	2.08	2.60
F, J	2.09	2.04	2.08	1.80	2.47
Cl, Cl	2.33	2.32	2.35	2.13	2.70
Cl, Br	2.19	2.21	2.24	2.01	2.68
Cl, J	2.01	1.98	2.13	1.81	2.55
Br, Br	2.11	2.11	2.14	1.92	2.65
Br, J	1.95	1.89	2.09	1.76	2.52
J, J	1.69	1.69	1.72	1.53	2.39

Tabel 6.

Nitroühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F, NO ₂	4.55	4.56	4.64	4.32	4.87
Cl, NO ₂	4.33	4.34	4.60	4.18	4.94
Br, NO ₂	4.20	4.24	4.78	4.17	4.92
J, NO ₂	3.99	4.06	5.97	4.61	4.81
NO ₂ , NO ₂	5.98	5.88	5.88	5.31	6.87
CH ₃ , NO ₂	3.69	3.74	4.52	4.13	3.80

Tabel 7.

Toluoolühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F, CH ₃	1.28	1.28	1.40	1.36	1.32
Cl, CH ₃	1.43	1.43	1.80	1.66	1.41
Br, CH ₃	1.44	1.45	2.01	1.79	1.38
J, CH ₃	1.31	1.36	2.34	1.96	1.23
NO ₂ , CH ₃	3.69	3.74	4.52	4.13	3.80
CH ₃ , CH ₃	0.58	0.57	0.59	0.53	0.67

Tabel 8.

Mesitüleenühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F	1.31	1.25	—	—	1.47
Cl	1.45	1.49	—	—	1.56
Br	1.53	1.55	—	—	1.53
J	1.47	1.53	—	—	1.38
NO ₂	3.66	3.71	—	—	3.97

Tabelis 4 on kõrvutatud monosubstitueeritud bensoolide momendid teoreetilistega. Kooskõla on absoluutne.

Tabel 5 käsitleb orto-dihalogeenuhendeid. S. H. II ja Thomson annavad halbu tulemusi. Konkureerivad Tig. ja S. H. I väärtused. Fluorühendite käitumisest võib järeldada, et vaentside-vaheline nurk tohiks natuke suurem olla kui 60° .

Tabel 6 käsitleb o-nitrohalogeenbensoole, o-dinitrobensooli ja o-nitrotoluooli. Senised arvutusviisid andsid halbu tulemusi; teatud määral rahuldab vaid S. H. II. Minu arvutus on olukordi märksa parandanud, kuid jätab ka veel soovida.

Tabelis 7 on toodud o-halogeentoluoolide, o-nitrotoluooli ja o-ksülooli momendid. Siin andis lihtne Thomsoni käsitus eksperimendile väga ligidaid arve. Siiski näitavad lahkumineked eksperimendi ja μ_{Thomson} vahel teatud käiku. S. H. I ja S. H. II liialdavad selle käiguga väga, kuna minu arvutus esineb palju mõõdukamalt.

Tabelis 8 toodud halogeen- ja nitromesitüleenderivaadid on dipoolmomentide seisukohalt „kahekordsed toluoolühendid“. Mõjustused on siin kahekordistatud ja reljeefsemad kui toluoolide puhul. S. H. käsitus annaks siin koguni vastuvõetamatuid väärtusi.

Kuigi minu arvutus siin hiilgavaid tulemusi ei andnud, omavad mesitüleenderivaadid minu arvestuses tähtsat kohta, sest nende najal langetasin otsuse m_H väärtuse suhtes, ja seda järgmiselt. Kui kõige sobivamate ρ väärtustega, varieerides m_H , arvestada $\mu_{\text{Hal-mes.}}$, siis vesiniku momendi negatiivsemaks muutumisel paraneb $\mu_{\text{J-mes.}}$ väärtus, halveneb $\mu_{\text{Cl-mes.}}$ ja ei muutu palju $\mu_{\text{Br-mes.}}$. Valides koha m suhtes, kus $\mu_{\text{J-mes.}}$ paranemine ja $\mu_{\text{Cl-mes.}}$ halvenemine enam-vähem tasakaalustuvad, omaks m_{CH_3} väärtuse ligikaudu null. Sellepärast oletasin, et $m_{\text{CH}_3} = 0$, ja selle najal võtsid ka teised m oma lõpliku väärtuse. Võiks veel lisada, et m_H ja sellega ka teiste m vähesel muutumisel ρ -väärtused kuigi märgatavalt ei muutuks ja tabel 5 ja 6 säilitaks oma kvaliteedi peaaegu täielikult, mitte aga tabel 7 ja 8 ja tabelis 3 lahter 4.

Et veel kokkuvõtlikku hinnangut saada, mil määral esitatud käsitlus dipoolmomentide teoreetilist arvestamist on parandanud, oletame hetkeks, et eksperimentaalsed arvud on veata, ja käsitleme lahkuminekuid teoreetiliste väärtuste suhtes vigade teooria reeglite järgi; arvestades esitatud rühmitustes keskmist lahkuminekut saame

Tabel 9.

	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
Halogeenuhendid	0.046	0.08	0.19	0.46
Nitroühendid	0.056	0.92	0.43	0.64
Toluoolühendid	0.029	0.61	0.37	0.07
Mesitüleenühendid	0.048	—	—	0.17
Keskmiselt	0.046	(0.58)	(0.32)	0.42

Kõige eeltoodu najal võib väita: dipoolmomentide käsitluses tuleb pääle vektoriaalse liitmise esmajärgulise parandusliikmena arvestada laengute nihkumist induktsiooni tõttu, ja alles teise lähendusena arvestada valentsnurkade deformatsioone. Klassikalistest elektrostaatilistest seadustest näib jätkuvat. See käib muidugi dipoolmomentide seisukohalt juhuste kohta, mis on analoogsed siin käsitletutega.

Bensooli tuuma ehitusest jääb mul eeloleva najal mulje, et oluliselt plaanse süsinikkuusnurga valentsid on normaalselt vaheldumisi ühele ja teisele poole C-tasapinda vähe välja paindunud. Seda arvan sellepärast, et vesinikaatomid võivad oma negatiivsete laengute tõttu vastamisi mõjustuda. Heksametüülbensooli juhtum oleks erand; laenguta metüülrühmad võiksid asuda ühes tasapinnas tuuma süsinikaatomitega¹³⁾.

Vom Dipolorthoefekt.

Es wird angenommen, dass der Dipolorthoefekt in erster Näherung durch Elektronenverschiebung und nicht durch Valenzwinkelverzerrung erzeugt wird. Die Theorie der Induktionswirkungen wird noch klassisch-elektrostatistischen Gesetzen entwickelt, wobei sowohl das Dipolmoment wie die beeinflusste Gruppe punktförmig gedacht

¹³⁾ Seda leidis ka K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. Lond. 123, 494 (1929).

sind. Ausdrücke für das Dipolpotential (1) werden vektoriell (2) und in Koordinaten (2') angegeben. Das Potentialfeld (3) wird graphisch veranschauligt (Fig. 2). Die elektrostatische Feldstärke (4) wird vektoriell (5) und nach Koordinaten zerlegt (7) (7') angegeben. Als Komponente einer beliebigen Richtung (8) erscheint eine 3-te allgemeine (Laplace'sche) Kugelfunktion negativer Ordnung. Ferner werden graphische Verfahren zur Konstruktion des Gradienten eines Dipolfeldes angegeben (Fig 3, 4, 5). Das induzierte Moment ist proportional der Feldstärke (9) (9'); es hat die Richtung des Gradienten. Als Proportionalitätsfaktor gilt die Polarisierbarkeit der entsprechenden Gruppe; jene wird im Weiteren proportional der Oktettrefraktion für unendlich lange Wellen angenommen (20). Als experimentelles Moment sollte sich hienach ergeben der Absolutwert der vektoriellen Summe aller primären und induzierten Momente (10) (11), falls keine Winkelverzerrungen auftreten.

Auf den betrachteten Benzolfall werden diese Gedanken angewandt indem das Benzolmodell plan angenommen wird und die Valenzen um je 60° distanziert gedacht sind. Jeder substituierenden Gruppe wird ein charakteristisches primäres Moment m und eine charakteristische Distanz q vom Benzolkernmittelpunkt beigelegt, wobei die Polarisierbarkeit und das primäre Moment einer Gruppe dasselbe q aufweisen. Liegt eine Gruppe mit den Konstanten m_1, q_1 in der Lage 1, so erzeugt es in einer in der ortho-Lage gelegenen Gruppe mit der Polarisierbarkeit γ_2 und q_2 die Komponenten eines Gradienten (12) und die Komponenten eines induzierten Momentes (13). Die Komponenten aller übrigen Fälle ergeben sich durch Koordinatentransformation (14). Hierbei sind die Einwirkungen in die meta- und para-Lage vernachlässigt. Zu praktischen Rechnungen benutzt man bequemer die Größen x_{AB}, y_{AB} (15), die den Komponenten (13) entsprechen für den Fall, dass das induzierende Moment gleich 1 ist. Die Ausdrücke für die Momente eines Monoderivates (16), ortho-AB-Derivates (17), ortho-AA-Derivates (18) und mono-Mesitylenderivates (19) werden im Folgenden praktisch angewandt. Das Moment jedes Moleküls mit einer Symmetrieachse lässt sich linear nach x und y ausdrücken.

Das experimentelle Dipolmomentmaterial rührt nur von meinen eigenen Messungen; es ist teils veröffentlicht, teils nicht (Tab. 1). An Hand eines Beispiels (Tab. 2) wird die Unzulänglichkeit der bisherigen Berechnungsarten klargelegt. Durch Anwendung der Gleichungen (16) bis (19) auf das experimentelle Material ergibt sich ein überbestimmtes System von Gleichungen, woraus durch Lösung die charakteristischen Konstanten q und m für alle vorkommenden Gruppen abgeleitet werden (Tab. 3). Vermerkt sei, dass bei der Lösung kein exaktes Ausgleichsverfahren angewandt wurde, so dass auch

keine Angaben über die Genauigkeit der abgeleiteten Grössen gemacht werden können. Insbesondere ungenau könnte das Moment m_H sein, was sich auf alle anderen m auswirkt. Interessant ist, dass der Gang von q dem theoretisch zu erwartenden entspricht und dass m_{Hal} den experimentellen aliphatischen Momenten genähert erscheint, während m weniger verändert ist. Mit diesen Konstanten berechnet ergeben sich die Tabellen 4 bis 8, die eine merkliche Besserung der Vorausberechnung von Dipolmomenten veranschaulichen. Zur Schätzung der Streuung der Berechnungsarten ist Tab. 9 angeführt.

Aus dem Verhalten der Fluorderivate kann vermutet werden, dass eine kleine Spreizung der Valenzen stattfindet. Da auch die Wasserstoffatome mit Dipolmomenten belegt sein dürften, wie sich im Rahmen dieser Untersuchung ergab, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Benzolmolekül ein planes Kohlenstoffsechseck darstellt, dessen Wasserstoffatome abwechselnd nach beiden Seiten der Kernebene sehr wenig herausgebogen sein könnten. Nur Hexamethylbenzol dürfte vollkommen plan sein.

Tartu Ülikool,

Anorgaanilise keemia laboratoorium.

26. 1. 1935.

J. Mällo trükk, Tartus 1935.

A

8538

i 195984