

ACHILLE PONTIOLIO (*)

Momenti bipolari molecolari di una serie di bifenili alogeno-sostituiti (**)

SUMMARY. — The bipolar moments values of some biphenyls mono, bi and tri-chlorine substituted molecules are measured again.

The compounds are prepared by biphenyl direct alogenation, or by synthesis, in large quantities, and are purified in high performance columns of industrial type, even though in a small scale.

The several products purity is carefully checked by gaschromatographic analysis reliable methods.

The bipolar moment values are then obtained using the Debye method for diluted solutions.

The values obtained from the experiments described in the work are compared with those (not always in agreement) described by several qualified Authors.

In this work are reported the bipolar moment values which are not present in the literature at the moment.

La misura dei momenti dipolari per i bifenili mono e poli alogeno-sostituiti ha già occupato da parecchi anni Autori diversi e non pochi lavori sono stati pubblicati su questo argomento. Ricordiamo (per citare alcuni dei principali) per esempio i classici lavori di A. Weissberger e Collaboratori, apparsi soprattutto nella *Zeitschrift für Physikalische Chemie* [1], [2], [3], [4], i lavori di A. C. Littlejohn e Collaboratori apparsi in gran parte nel *Journal of Chemical Society di Londra* [5], [6], di C. G. e R. J. W. Le Fevre e Coll. [7], [8], [9] apparsi nella stessa *Rivista della Società Chimica inglese*.

I metodi sperimentali, e specialmente quelli di approssimazione del calcolo dei momenti elettrici dipolari differiscono talvolta da lavoro a lavoro ma corrispondono ai metodi fondamentali proposti dalla letteratura scientifica. A queste diversità di metodi possono essere imputabili differenze anche non trascurabili che in alcuni casi si riscontrano tra i valori proposti dai vari Autori. Ma uno studio più approfondito della letteratura, in parte citata sopra, permette anche di supporre che una tra le cause delle divergenze debba ricercarsi nei differenti metodi di preparazione, identificazione e di controllo degli individui chimici studiati, metodi che possono differire da Autore ad Autore e che, in gran parte, erano, al tempo dell'effettuazione dei ricordati lavori, naturalmente limitati alle possibilità scientifico-tecniche allora correntemente disponibili. Ciò lascia

(*) Laboratori di Ricerca della « Caffaro » S.p.A. — Brescia.

(**) Memoria presentata dall'Accademico del XL prof. G. B. BOZZICO.

un certo carattere di incertezza nella precisa valutazione di questi valori per una così importante caratteristica molecolare dei prodotti che interessano. Oggi, le caratteristiche dipolari e dielettriche dei bifenili clorurati hanno assunto particolare interesse e rilievo dato l'impiego che si fa di questi prodotti come dielettrici nella tecnica elettronica ed elettrotecnica.

Era quindi auspicabile e giustificata la preoccupazione di eseguire un lavoro critico su questo argomento di ricerca. L'opportunità di un tale lavoro di controllo e di critica, che poggi sulla utilizzazione non solo di apparecchiature di misura più moderne ma soprattutto di più congrui metodi di preparazione e di analisi capaci di garantire l'unicità della individualità chimica e la purezza chimica dei vari composti, è stata nettamente valutata dall'Autore di questa Nota. Egli aveva già eseguito lunghe ricerche sperimentali che lo hanno portato a mettere a punto metodi di preparazione, purificazione ed analisi che offrono certamente più ampie garanzie degli ordinari metodi classici seguiti dai precedenti Autori citati.

PARTE SPERIMENTALE

Caratteristica quasi costante delle preparazioni dei bifenili alogeno-sostituiti studiati dagli Autori precedenti era quella di operare su piccole quantità (dell'ordine dei grammi) di sostanza giungendo quindi a quantità sempre modeste di prodotti finiti.

I metodi chimici di preparazione usati non sempre garantivano la unicità del prodotto finale e la relativamente piccola quantità di prodotti su cui operare non permetteva di usare i mezzi di separazione e purificazione con colonne di tipo industriale, pur ridotte in opportuna scala, che permettessero di spingere la separazione del prodotto puro fino a limiti del tutto soddisfacenti. Per la preparazione di alcuni composti l'Autore di questa Memoria ha affrontato il problema con il metodo di clorurazione diretta sia con, sia senza catalizzatori operando su quantità dell'ordine di alcuni chilogrammi di sostanza. Ciò permetteva di giungere al frazionamento, all'isolamento ed alla purificazione dei vari individui chimici utilizzando apposite colonne di rettifica a piatti costruite sul modello delle colonne di rettifica di tipo industriale ma tenute su opportuna scala di impianto pilota. Il giudizioso uso di queste colonne, variando il numero di piatti, velocità di rettifica etc. ha permesso all'Autore di ottenere in quantità non piccole campioni suscettibili ancora di un ulteriore definitivo controllo di purezza attraverso i normali metodi di cristallizzazione frazionata da opportuni solventi. Ma ciò sempre operando su quantità di prodotti dell'ordine del chilogrammo per ciascuno di essi.

Un sensibile impianto di analisi gascromatografica ha permesso poi di avere conferma della identità chimica del composto e della sua purezza come specie unica. Anche le eventuali tracce di impurezze per isomeri o analoghi che ancora fossero presenti venivano valutate appieno attraverso i metodi gascromatografici per decidere se si trattava di quantità trascurabili o se fosse necessario spingere la rettifica e la purificazione con nuovi cicli di operazioni.

Per alcuni dei bifenili preparati, i metodi originali messi a punto dall'Autore, valendosi anche di considerazioni teoriche di largo orientamento sui meccanismi elettro-affini di alogeno sostituzione (che fanno oggetto di una prossima Memoria) hanno permesso di operare (come verrà accennato trattando in particolare di ciascun composto) con speciali solventi a temperature relativamente basse ed in assenza anche di catalizzatori e cioè in condizioni relativamente diverse dalle solite condizioni utilizzate nella tecnica della cloro-sostituzione del bifenile.

Per la cloro-sostituzione diretta si è sempre partiti da bifenile purissimo ottenuto industrialmente direttamente da benzene e purificato con ripetute rettifiche con colonne da 40 piatti sotto vuoto. L'analisi gascromatografica del prodotto di partenza ne garantiva l'altissimo grado di purezza.

1. PREPARAZIONE DEI CLORODIFENILI

- 2 clorodifenile e 4 clorodifenile.

Poiché con le tradizionali tecniche di clorurazione del difenile si ottengono miscele di mono e policlorurati di non semplice separazione, si è utilizzato un metodo preparativo altamente selettivo messo a punto dall'Autore [10], clorurando il difenile puro in soluzione di dimetilformamide a 50 °C senza catalizzatori.

Interrompendo la clorurazione al momento opportuno, si ottiene una miscela in cui accanto al 15% circa di difenile inalterato è presente il 20% circa di 2 clorodifenile e il 50% circa di 4 clorodifenile, mentre il resto è costituito esclusivamente da 4,4' diclorodifenile, 2,4' diclorodifenile e tracce di 2,2' diclorodifenile. Rettificando con colonna di Oldershaw a 40 piatti sotto vuoto (2 torr) con opportuno riflusso si ottengono alcune frazioni quasi pure dei singoli clorodifenili. Queste frazioni sottoposte a successiva rettifica, permettevano di isolare prodotti di estrema purezza. Infatti campioni di questi prodotti, ricristallizzati da CCl_4 , hanno confermato la purezza della specie chimica considerata.

- 3 clorodifenile

È stato ottenuto per sintesi, diazotando la metacloroanilina pura e facendo reagire il cloruro di diazonio ottenutosi con benzene purissimo. Lo strato organico è stato lavato con alcali acquoso, distillato e quindi rettificato con colonna a 15 piatti sotto vuoto in presenza di NaOH in grani (per bloccare i fenoli presenti), e quindi rettificato nuovamente, filtrato su pannello di Al_2O_3 e Na_2CO_3 anidri (per la decolorazione) e infine rettificato con colonna Oldershaw a 40 piatti (2-4 torr) per separare il prodotto puro. Poiché la resa della reazione di sintesi non è elevata, questa è stata ripetuta più volte per ottenere alla fine circa 800 grammi di prodotto puro.

- 4,4' diclorodifenile.

È stato preparato secondo il metodo di clorurazione selettiva in dimetilformamide già citato, spingendo la clorurazione più a fondo su scala semipilota, separando il prodotto tecnico per cristallizzazione dalla massa di reazione e rettificando ripetutamente con colonna a 30 piatti sotto vuoto.

Si è preferita questa via, rispetto al procedimento pur sperimentato di cristallizzazione da benzene o da CCl_4 , poiché si presentava meno laboriosa e forniva rese più elevate in prodotto puro.

— 2,4' diclorodifenile.

È stato ottenuto col metodo citato della clorurazione in dimetilformamide, e separato con rettifica Oldershaw a 40 piatti sotto vuoto con opportuno riflusso. Le frazioni più pure sono state nuovamente rettificare fino ad ottenimento di campioni puri in quantità notevole.

— 2,2' diclorodifenile.

Poiché clorurando il difenile fuso in presenza dei classici catalizzatori d'alogenazione (FeCl_3 , SbCl_5 , ...) si formano solo quantità limitate di questo composto, è stato necessario rettificare ripetutamente con colonne da 30 piatti diverse decine di chilogrammi di miscele, separando via via le frazioni più ricche in 2,2' diclorodifenile, ed alla fine rettificando la frazione più pura con colonna Oldershaw a 40 piatti sotto vuoto.

— 2,3' diclorodifenile.

È stato preparato per sintesi, diazotando la metacloroanilina pura e facendo quindi reagire il cloruro di diazonio con monoclorobenzene. Si formano 3 composti: il 2,3' diclorodifenile, il 3,3' diclorodifenile ed il 3,4' diclorodifenile.

Dopo le normali operazioni di estrazione e di purificazione già descritte in un analogo caso di sintesi, i tre clorodifenili sono stati sottoposti a ripetute rettifiche con colonna Oldershaw a 40 piatti sotto vuoto, raccogliendo di volta in volta le frazioni più ricche in 2,3' diclorodifenile, e rettificando fino alla purezza desiderata.

— 2,4 diclorodifenile.

È stato ottenuto per sintesi diazotando la 2,4 dicloroanilina pura e facendo reagire il cloruro di diazonio con benzene puro. Separato con le tecniche già descritte, il 2,4 diclorodifenile è stato portato a purezza desiderata per rettifica sotto vuoto con colonna a 40 piatti ad alta efficienza.

— 2,5 diclorodifenile.

È stato ottenuto per sintesi da anilina pura, per diazotazione, e reazione del cloruro di diazonio con paradiclorobenzene in soluzione di CCl_4 , e separato dal prodotto grezzo.

Questa reazione fornisce rese scarse, per cui è stata ripetuta una decina di volte, ed i vari grezzi sono stati sottoposti a purificazione per rettifica in modo analogo a quanto già detto per i precedenti isomeri.

— 2,5,5' triclorodifenile e 2,4,4' triclorodifenile.

Durante le varie operazioni di rettifica dei clorurati ottenuti in presenza di catalizzatori, si sono separati alcuni chilogrammi di miscele molto arricchite

in questi isomeri. Si è quindi proceduto alla loro separazione per ripetuta distillazione frazionata con colonna a 40 piatti di Oldershaw sotto vuoto spinto (1 torr), fino alla separazione di qualche centinaio di grammi di questi prodotti allo stato puro.

* * *

Tutti questi composti sono stati di volta in volta analizzati secondo le tecniche descritte di seguito.

2. INDIVIDUAZIONE ED ANALISI DEI SINGOLI COMPOSTI

Il lavoro preparativo che abbiamo descritto è stato reso possibile dopo la messa a punto da parte dell'Autore di un metodo di analisi gascromatografica che ha consentito il controllo di centinaia di campioni provenienti dalla rettifica, e la determinazione finale della purezza dei prodotti.

Innanzitutto si è proceduto alla preparazione di campioni standard di clorodifenili a vari gradi di alogenazione, puri o al massimo in miscela ternaria, secondo la tecnica della diazotazione di composti definiti, e della loro successiva reazione con altre specie chimiche opportune, al fine di ottenere in modo inequivocabile gli isomeri voluti.

La Tabella seguente riporta schematicamente le materie prime impiegate ed i prodotti ottenuti.

1° Composto	2° Composto	Prodotti ottenuti
Metacloroanilina	benzene	3 clorodifenile
anilina	paradichlorobenzene	2,5 dichlorodifenile
anilina	ortodichlorobenzene	2,3 e 3,4 dicloro (in miscela)
anilina	metadichlorobenzene	2,4 con 3,5 e 2,6 dicloro (in miscela)
ortocloroanilina	clorobenzene	2,2' con 2,3' e 2,4' dicloro (in miscela)
metacloroanilina	clorobenzene	2,3' con 3,3' e 3,4' dicloro (in miscela)
ortocloroanilina	ortodichlorobenzene	2,3,2' e 3,4,2' trichloro (in miscela)
ortocloroanilina	paradichlorobenzene	2,5,2' trichlorodifenile
ortocloroanilina	metadichlorobenzene	2,6,2' con 2,4,2' e 3,5,2' trichloro (in miscela)
paracloroanilina	ortodichlorobenzene	2,3,4' e 3,4,4' trichloro (in miscela)
paracloroanilina	paradichlorobenzene	2,5,4' trichlorodifenile
paracloroanilina	metadichlorobenzene	2,4,4' con 3,5,4' e 2,6,4' trichlorodifenile (in miscela)
metacloroanilina	ortodichlorobenzene	2,3,3' e 3,4,3' trichloro (in miscela)
metacloroanilina	paradichlorobenzene	2,5,3' trichlorodifenile
metacloroanilina	metadichlorobenzene	2,4,3' con 2,6,3' e 3,5,3' trichlorodifenile (in miscela)

Gli standard del 4 clorodifenile, del 2 clorodifenile, e del 4,4' diclorodifenile sono stati ottenuti per rettifica, cristallizzazione da benzene ed individuati dal loro punto di fusione che è riportato in letteratura.

L'analisi gascromatografica è stata condotta impiegando l'apparecchio Fractovap mod. D della C. ERBA nelle seguenti condizioni:

Colonne: da metri 6 al 2,5% di Butandiolo Succinato su Chromosorb W 60/80

Rilevatore: a filamenti con 140 mA a 300 °C

Carrier: elio a 60 ml/min

Temperatura Colonne: isoterma a 220 °C

Velocità carta registratore: 76,2 cm/ora.

Iniettando separatamente, ed in miscela, gli standard sopra citati si sono ottenuti i seguenti tempi di ritenzione dei singoli isomeri:

Successione dei picchi dei clorodifenili (mono, di e tri) sul cromatogramma

cm	Picco del composto indicato
3,5	difenile
5,5	2 monoclorodifenile
8,4	4 mono + 3 monoclorodifenile (vedi nota)
8,8	2,6 diclorodifenile
9,2	2,2' diclorodifenile
9,7	2,4 + 2,5 diclorodifenile
11,2	2,3' diclorodifenile
12,4	2,4' + 3,5 + 2,3 diclorodifenile
14,5	2,6,2' tricolorodifenile
16,0	2,4,2' + 2,5,2' tricolorodifenile
17,0	3,3' + 3,4 diclorodifenile
17,3	2,6,3' tricolorodifenile
17,5	3,5,2' tricolorodifenile
18,5	3,4' diclorodifenile
18,8	2,6,4' tricolorodifenile
19,5	2,3,2' tricolorodifenile
20,2	4,4' diclorodifenile
21,0	2,4,3' + 2,5,3' tricolorodifenile
22,7	2,4,4' + 2,5,4' tricolorodifenile
24,5	3,4,2' tricolorodifenile
25,7	2,3,3' tricolorodifenile
28,3	2,3,4' tricolorodifenile
28,6	3,5,3' tricolorodifenile
30,9	3,5,4' tricolorodifenile
39,3	3,4,3' tricolorodifenile
43,5	3,4,4' tricolorodifenile

Nota: il 3 monoclorodifenile e il 4 monoclorodifenile danno un picco sovrapposto operando a 220 °C, ma a più bassa temperatura i due picchi sono distinti.

Per l'identificazione dei singoli picchi gascromatografici si è ricorsi ad una tecnica concettualmente semplice ma laboriosa, che viene qui descritta brevemente riportando come esempio uno dei casi più semplici di identificazione.

Sappiamo che clorurando il 4,4' diclorodifenile si possono ottenere solo il 2,4,4' ed il 3,4,4' triclorodifenile. Effettuando questa clorurazione in scala semimicro, ed analizzando il campione di reazione, si possono confrontare i picchi gascromatografici di quest'ultimo con i picchi ottenuti analizzando gli standard che contengono gli stessi triclorodifenili (miscela 2,4,4' con 3,5,4' e 2,6,4' triclorodifenile, e miscela 2,3,4' e 3,4,4' triclorodifenile). In questo modo si determinano inequivocabilmente i picchi e quindi i tempi di ritenzione di questi due isomeri: il 2,4,4' e il 3,4,4' di triclorodifenile.

Questo procedimento di individuazione è stato pazientemente ripetuto su diversi campioni di clorodifenili fino alla identificazione certa di tutti i picchi e quindi alla determinazione dei tempi di ritenzione di tutti i composti riportati nella tabella precedente.

Nei casi di sovrapposizione dei picchi il problema è stato risolto affrontando la specifica questione del controllo della purezza di una data frazione di rettificca utilizzando particolari colonne gascromatografiche, con riempimento a base di siliconi e di bentone; con questo metodo ad esempio si è controllata la purezza del 2,5,2' e del 2,4,4' triclorodifenile.

3. DATI SPERIMENTALI E CALCOLO DEI MOMENTI DIPOLARI

Si è impiegato il metodo generale di Debye [11], [12], [13], [14] per i composti in soluzione cercando di ridurre le misure alle procedure più semplici. Si è usato pertanto come solvente dei composti polari un solvente tipicamente apolare, il benzene, in modo da ridurre al minimo l'effetto del campo intermolecolare interno del solvente.

Per questo non si sono usate le note relazioni di Onsager [15], nella forma [16]:

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \left[\frac{TM}{d} \frac{(2\epsilon + n_D^2)(\epsilon + 2)}{3\epsilon(n_D^2 + 2)} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \right]^{1/3}$$

e di Kirkwood [17], [18], [19], nella forma [16]:

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \left[\frac{TM}{d} \left(\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \right]^{1/3}$$

di Halverstadt e Kumler [20]:

$$P_{\infty} = \frac{3\alpha v, M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2(v_2 + \beta) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}$$

Analogamente non si è ritenuto opportuno riportare in questo lavoro i risultati ottenuti dall'applicazione del così detto «metodo semplificato» di Guggenheim [21]:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \frac{3}{(\epsilon_s + 2)(n_s^2 + 2)} \left(\frac{\Delta}{C} \right)_s$$

Infatti l'esame dei risultati di misure di momenti elettrici dipolari dedotti sia dall'Autore di questo lavoro, sia da altri Autori, con questo metodo di calcolo sulla base dei valori sperimentali, mostra spesso delle notevoli discrepanze dai valori concordati ottenuti col metodo Debye.

Questa osservazione ci porterebbe ad una ridiscussione teorico-pratica generale del metodo di Guggenheim, che non abbiamo ritenuto fare in questo primo lavoro, ma che rimandiamo eventualmente ad una prossima pubblicazione.

Il metodo di Debye per le soluzioni diluite giunge alla relazione finale [16]:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{[P - (P_K + P_A)] \cdot T}$$

dove:

T = temperatura assoluta (nel nostro caso 298,16 K°)

P = polarizzazione del soluto

$P_A + P_K$ = refrattività dedotta da misure di indice di rifrazione.

I valori della polarizzazione del soluto (P) ottenuti dalle relazioni:

$$P_{\text{soluzione}} = \frac{x_B \cdot M_B + x \cdot M}{d} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

$$P = \frac{P_{\text{soluzione}} - P_B}{x} + P_B$$

essendo:

$$P_B = \frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \cdot \frac{M_B}{d_B}$$

dove:

P_B = polarizzazione del benzene (26,6782 a 25 °C)

x = frazione molare del soluto

x_B = frazione molare del benzene

M = peso molecolare del soluto

M_B = peso molecolare del benzene

ϵ = costante dielettrica della soluzione

ϵ_B = costante dielettrica del benzene (= 2,276 a 25 °C)

d = densità della soluzione

d_B = densità del benzene (= 0,8737 a 25 °C)

sono estrapolati al limite per $x=0$.

Nella Tabella 1 sono riportate le misure sperimentali delle costanti dielettriche delle soluzioni, la composizione delle soluzioni, la loro densità e il loro indice di rifrazione (linea D del sodio); tutte le misure sono state effettuate a $25^\circ \pm 0,02$ °C.

TABELLA 1

Composto	Peso (g) composto	Peso (g) benzene	Densità 25 °C	n_D^{20}	Cost. diel.
Difenile	1.5003	20.8007	0.88311	1.5048	2.2953
"	3.5139	19.1107	0.89696	1.5140	2.3185
"	5.5174	17.4958	0.90761	1.5231	2.3435
"	6.7917	16.3761	0.91600	1.5286	2.3596
"	7.9514	15.6213	0.92289	1.5334	2.3775
2 mono	1.5338	21.2124	0.88853	1.5042	2.3691
"	3.4695	19.9087	0.90700	1.5113	2.4900
"	5.0431	18.7710	0.92279	1.5175	2.5900
"	6.5380	17.4626	0.93796	1.5233	2.6883
"	7.9395	16.3952	0.95148	1.5287	2.7910
3 mono	1.5138	20.9366	0.89135	1.5044	2.3941
"	3.9844	19.0014	0.91510	1.5150	2.3981
"	6.5512	17.0644	0.93833	1.5257	2.8356
"	7.9775	16.0089	0.95258	1.5312	3.0035
"	9.0115	15.2159	0.96319	1.5356	3.0953
4 mono	1.5036	21.0007	0.88858	1.5047	2.3935
"	3.9522	19.2646	0.91219	1.5152	2.5909
"	5.9817	17.9022	0.93225	1.5240	2.7511
"	7.0189	17.1386	0.94225	1.5281	2.8365
"	8.4804	16.0555	0.95652	1.5345	2.9517
2-4 dicloro	1.8830	21.0414	0.896060	1.5050	2.4043
"	4.0173	19.7402	0.922738	1.5129	2.5579
"	6.0034	18.4096	0.946441	1.5204	2.6918
"	7.9955	17.0286	0.971682	1.5277	2.8406
"	9.3455	16.1065	0.987949	1.5328	2.9232

Segue: TABELLA I.

Composto	Peso (g) composto	Peso (g) benzene	Densità 25 °C	n_D^{20}	Cost. diel.
2-5 dicloro	1.8433	20.6795	0.895037	1.5049	2.2980
"	3.9972	19.5704	0.922669	1.5129	2.3275
"	5.9909	18.0401	0.947964	1.5207	2.3668
"	8.0111	16.7629	0.970341	1.5279	2.3864
"	9.3400	15.8221	0.987881	1.5331	2.4057
2-2' dicloro	1.8598	21.1060	0.89608	1.5043	2.4328
"	3.9981	19.6899	0.92262	1.5118	2.6311
"	6.0156	18.4160	0.94716	1.5189	2.8233
"	8.0487	17.0839	0.97047	1.5257	3.0241
"	9.3376	16.4256	0.98669	1.5300	3.1554
2-3' dicloro	1.8164	20.9776	0.89667	1.5049	2.4954
"	4.0022	19.5071	0.92286	1.5123	2.7776
"	5.9889	18.1919	0.94762	1.5200	3.0441
"	8.0136	16.8031	0.97156	1.5272	3.2978
"	9.2993	15.8541	0.98871	1.5325	3.4896
2-4' dicloro	1.8165	21.0801	0.89565	1.5038	2.4936
"	3.9990	19.7837	0.92480	1.5108	2.7633
"	5.9991	18.3340	0.94956	1.5184	3.0509
"	8.0024	17.1111	0.97505	1.5249	3.3136
"	9.3294	16.1516	0.98964	1.5298	3.5083
4-4' dicloro	0.3530	22.0582	0.87903	1.4995	2.4472
"	0.9834	21.5239	0.88472	1.5023	2.3436
"	1.7597	21.1478	0.89582	1.5058	2.3454
2-5-2' triclora	2.0596	20.9984	0.90258	1.5050	2.3873
"	4.4858	19.7328	0.93624	1.5135	2.5257
"	6.9838	18.0493	0.97225	1.5220	2.6740

Segue: TABELLA 1.

Composto	Peso (g) composto	Peso (g) benzene	Densità 25 °C	n_D^{25}	Cost. diel.
2-5-2' tricloro	9.1805	18.0683	0.99407	1.5273	2.7851
"	10.9983	15.6079	1.02739	1.5353	2.9276
2-4-4' tricloro	1.9994	20.9022	0.90118	1.5051	2.3489
"	4.4644	19.6264	0.93659	1.5140	2.4439
"	7.0154	18.1036	0.97170	1.5240	2.5561
"	9.1842	17.0918	0.99955	1.5315	2.6733
"	11.2134	15.5763	1.02912	1.5393	2.7297
monoclorobenzene	0.8900	21.4845	0.87986	1.4988	2.3642
"	1.9618	20.6339	0.88920	1.4998	2.4781
"	3.0220	19.7843	0.89445	1.5006	2.5928
"	4.0037	19.1059	0.90623	1.5011	2.7083
"	4.5971	18.6035	0.91033	1.5018	2.7669

Come elemento di confronto è stato introdotto anche il clorobenzene.

Nella Tabella 2 è riportato il calcolo del valore della polarizzazione (P)

Valutando col metodo di Debye la somma della polarizzazione elettronica ed atomica con la refrattività R del soluto, si sono calcolati i valori di R dalle formule:

$$R_{\text{soluzione}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_B \cdot M_B + x \cdot M}{d}$$

$$R = \frac{R_{\text{soluzione}} - R_B \cdot x_B}{x}$$

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_B}{d_B}$$

dove:

n = indice di rifrazione a 25 °C, linea D del sodio

R_B = refrattività del benzene

e gli altri simboli hanno il significato già visto.

TABELLA 2.

Composto	x	x_n	P	P estrapolato per $x = 0$
Difenile	0,03525	0,96475	52,4938	50,3 circa
"	0,08520	0,91480	51,5092	
"	0,13774	0,86226	52,1820	
"	0,17361	0,82639	52,8708	
"	0,20500	0,79500	52,3982	
2-mono	0,02907	0,97093	95,5189	96,8 circa
"	0,06729	0,93271	95,3644	
"	0,10010	0,89990	94,5853	
"	0,13421	0,86579	93,7760	
"	0,16701	0,83299	94,1022	
3 mono	0,02907	0,97093	104,673	104,6 circa
"	0,07988	0,92012	106,061	
"	0,13715	0,86285	107,286	
"	0,17104	0,82896	109,121	
"	0,19692	0,80308	107,744	
4 mono	0,02879	0,97121	107,890	109,4 circa
"	0,07829	0,92171	106,922	
"	0,12154	0,87846	104,951	
"	0,14499	0,85501	104,319	
"	0,17945	0,82055	102,921	
2-4 dicloro	0,03038	0,96962	115,006	115,4 circa
"	0,06651	0,93349	113,055	
"	0,10250	0,89750	111,979	
"	0,14118	0,85882	110,947	
"	0,16885	0,83115	108,918	
2-5 dicloro	0,030263	0,969737	64,939	65,0 circa
"	0,066737	0,933263	64,262	
"	0,104158	0,895842	66,028	
"	0,143338	0,856662	65,308	
"	0,171277	0,828723	65,142	

Segue: TABELLA 2.

Composto	x	n_x	P	P estrapolato per $x = 0$
2-2' dicloro	0,029928	0,970072	128,943	131,1 circa
"	0,066373	0,933627	129,326	
"	0,102627	0,897373	128,336	
"	0,141593	0,858407	127,456	
"	0,165993	0,834007	126,731	
2-3' dicloro	0,029423	0,970577	158,461	163,5 circa
"	0,067017	0,932983	156,998	
"	0,103348	0,896653	153,714	
"	0,143082	0,856918	148,655	
"	0,170372	0,829628	146,881	
2-4' dicloro	0,029286	0,970714	159,321	160,0 circa
"	0,066093	0,933907	154,139	
"	0,102785	0,897215	154,086	
"	0,140700	0,859300	149,738	
"	0,168213	0,831787	148,402	
2-5-2' triclora	0,028893	0,971107	113,294	114,0 circa
"	0,064509	0,935491	113,712	
"	0,105042	0,894958	112,709	
"	0,133544	0,866456	113,712	
"	0,176109	0,823891	112,383	
2-4-4' triclora	0,028198	0,971802	95,821	95,4 circa
"	0,064547	0,935453	95,382	
"	0,105185	0,894815	97,074	
"	0,140154	0,859846	100,242	
"	0,179235	0,820765	96,441	
Monoclorobenzene	0,027943	0,972057	80,806	81,5 circa
"	0,061894	0,938106	76,886	
"	0,095839	0,904161	77,667	
"	0,127011	0,872989	76,643	
"	0,146379	0,853621	75,722	

TABELLA 3.

Composto	Risonanza	Rastuione	R composto	R media
Difenile	26,184	27,125	52,908	52,602
		28,392	52,113	
		29,821	52,592	
		30,859	53,119	
		31,533	52,278	
2 mono	26,2052	27,1097	57,327 (?)	56,712
		28,2696	56,887	
		29,2385	56,707	
		30,2838	56,596	
		31,2099	56,658	
3 mono	26,184	27,0332	55,397	57,3235
		28,6443	56,984	
		30,4939	57,623	
		31,5213	57,389	
		32,3111	57,298	
4 mono	26,213	27,1207	57,742	57,727
		28,6908	57,862	
		30,0453	57,744	
		30,7681	57,629	
		31,8560	57,658	
2-4 dicloro	26,205	27,3173	62,8176	61,874
		28,5073	60,820	
		29,8884	62,138	
		31,2270	61,780	
		32,2174	61,814	
2-5 dicloro	26,2139	27,3339	60,0139	60,945
		28,5907	60,4297	
		29,9264	60,9967	
		31,3796	61,6540	
		32,3632	61,6329	

Segue: TABELLA 3.

Composto	Rinnovo	Rastanti	R composto	R media
2-2' dicloro	26,2052	27,2592	61,4312	61,23395
		28,5247	61,1531	
		29,7938	61,1746	
		31,1835	61,3650	
		31,9884	61,0459	
2-3' dicloro	26,2052	27,2444	61,5288	61,605
		28,5693	61,485	
		29,8651	61,624	
		31,2878	61,728	
		32,2461	61,6603	
2-4' dicloro	26,2572	27,2268	59,376	59,544
		28,3996	58,673	
		29,6995	59,748	
		30,9566	59,657	
		31,9778	60,266	
4-4' dicloro	26,213	26,3830	56,722 (1)	64,234
		26,8297	65,396	
		27,2575	63,112	
2-5-2' triclora	26,2052	27,3712	66,5659	66,4487
		28,8146	66,6584	
		30,4139	66,2733	
		31,5828	66,4744	
		33,2610	66,2714	
2-4-4' triclora	26,2052	27,3727	67,6122	67,3442
		28,8337	66,9494	
		30,5399	67,4196	
		31,9789	67,4091	
		33,5786	67,3308	
Monoclorobenzene		(misurato sul liquido puro)		31,1923

Si è utilizzato il valore medio di R calcolato per ogni composto.

Nella Tabella 3 sono riportati i calcoli della refrattività. Applicando quindi la relazione di Debye, scritta nella forma:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{(P - R) \cdot T}$$

abbiamo calcolato il valore del momento dipolare dei composti esaminati. Questo calcolo è riportato in Tabella 4.

TABELLA 4.

Composto	Refrattività	Polarizzazione	$\mu \cdot 10^{-18}$	
Difenile	52,602	50,3	0	
2 mono	56,712	96,8	1,400	
3 mono	57,324	104,6	1,521	
4 mono	57,727	109,4	1,590	
2-4 dicloro	61,874	115,4	1,618	
2-5 dicloro	60,945	65,0	0,446	
2-2' dicloro	61,234	131,1	1,852	
2-3' dicloro	61,605	163,5	2,233	
2-4' dicloro	59,544	160,0	2,217	
4-4' dicloro	64,254	0	0	
2-5-2' tricloro	66,449	114,0	1,526	
2-4-4' tricloro	67,344	95,4	1,171	
Monoclorobenzene	31,1923	81,5	1,569	

Per le misure delle costanti dielettriche si è impiegato un ponte General Radio tipo 716/C, con circuito di guardia tipo 716/P4, oscillatore tipo 1302/A e rilevatore tipo 1231/B.

La frequenza applicata durante le misure è stata di 1000 cicli e la tensione di 100 volt.

La cella di misura, appositamente costruita in ottone nichelato, con distanziatori ed isolatori in teflon, era del tipo proposto dall'A.S.T.M. a condensatore cilindrico con doppio anello di guardia; la distanza tra gli elettrodi era di mm 1,2.

La cella collegata al ponte da cavi completamente schermati, era termostata a 25 °C con bagno termostatico ad olio.

La capacità della cella vuota era di 55,983 picofarad.

TABELLA 5.

Composto	Valori determinati dall'Autore (*)		Valori citati in letteratura	
Difenile	= 0	D	= 0	D [22] [23] [21] [7] [9] [24] [25] [26] [27]
2 clorodifenile	1,400	D	1,31 D [1] 1,42 D [5] 1,43 D [1] 1,45 D [28] 1,46 D [4]	
3 clorodifenile	1,521	D	1,65 D [4] [5] 1,81 D [1] 1,62 D [1]	
4 clorodifenile	1,590	D	1,54 D [1] 1,57 D [8] 1,64 D [28] [4] 1,66 D [5] 1,68 D [9]	
4,4' diclorodifenile	0	D	0 D [2] [7] [24] [5] 0,32 D [23]	
2,2' diclorodifenile	1,852	D	1,74 D [29] 1,79 D [1] 1,93 D [4] 1,97 D [6] 1,73 D [1]	
2,4 diclorodifenile	1,618	D	—	
2,5 diclorodifenile	0,446	D	—	
2,3' diclorodifenile	2,233	D	—	
2,4' diclorodifenile	2,217	D	—	
2,5,2' Triclorodifenile	1,526	D	—	
2,4,4' Triclorodifenile	1,171	D	—	

(*) Valori riportati in Tabella 4.

Mentre i valori dei momenti dipolari di alcuni di questi composti sono riportati in letteratura, per alcuni di essi, e più precisamente per il 2,4 diclorodifenile, il 2,5 diclorodifenile, il 2,3' diclorodifenile, il 2,4' diclorodifenile, il 2,5,2' triclorodifenile, il 2,4,4' triclorodifenile, non abbiamo trovato nella letteratura generale, né in quella specifica sull'argomento, traccia di valori di momenti dipolari misurati in precedenza da altri Autori, per cui riteniamo probabile che questi valori siano stati misurati ora per la prima volta. In Tabella 5 abbiamo riportato il confronto tra i valori del momento dipolare, misurato in solventi apolari, citati in letteratura e quelli determinati dall'Autore.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. WEISSBERGER e R. SÄNGERWALD (1933) - «Z. physik. Chem.», *B* 20, 145-57.
- [2] A. WEISSBERGER e J. W. WILLIAMS (1929) - «Z. physik. Chem.», *B* 3, 367-76.
- [3] J. W. WILLIAMS e A. WEISSBERGER (1928) - «J. Am. Chem. Soc.», *50*, 2332-6.
- [4] G. C. HAMPSON e A. WEISSBERGER (1936) - «J. Am. Chem. Soc.», *58*, 2111-7.
- [5] A. C. LITTLEJOHN e J. W. SMITH (1953) - «J. Chem. Soc.», 2456-63.
- [6] A. C. LITTLEJOHN e J. W. SMITH (1954) - «J. Chem. Soc.», 2552-6.
- [7] C. G. LE FEVRE e R. J. W. LE FEVRE (1936) - «J. Chem. Soc.», 487-91.
- [8] C. G. LE FEVRE e R. J. W. LE FEVRE (1936) - «J. Chem. Soc.», 1130-7.
- [9] J. Y. H. CHAU, C. G. LE FEVRE e R. J. W. LE FEVRE (1959) - «J. Chem. Soc.», 2666-9.
- [10] P. FONTANA, L. CASALE, e A. PONTIOLLO, brev. italiano n° 938983, 10-2-73.
- [11] P. DERYE, *Polar Molecules*, Chemical Catalog, N.Y. 1929, cap. IX.
- [12] P. DERYE (1935) - «Physik. Z.», *36*, 100, 193.
- [13] P. DERYE (1936) - «Chem. Revs.», *19*, 171.
- [14] P. DERYE e W. RAMM (1937) - «Ann. Physik», *28*, 28.
- [15] L. OSINGER (1936) - «J. Am. Chem. Soc.», *58*, 1486.
- [16] C. P. SMYTH (1955) - *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill Book Co., cap. VII.
- [17] J. G. KIRKWOOD (1939) - «J. Chem. Phys.», *7*, 911.
- [18] J. G. KIRKWOOD (1940) - «Ann. N.Y. Acad. Sci.», *40*, 315.
- [19] J. G. KIRKWOOD (1946) - «Trans. Faraday Soc.», *42 A*, 7.
- [20] I. F. HALVERSTADT e W. D. KUMLER (1942) - «J. Am. Chem. Soc.», *64*, 2988.
- [21] E. A. GUOGENHEIM (1949) - «Trans. Faraday Soc.», *45*, 714.
- [22] W. LAUTSCH (1928) - «Z. physik. Chem.», *B1*, 115-33.
- [23] E. BRETSCHER (1928) - «Helv. Phys. Acta», *1*, 355-61.
- [24] J. W. WILLIAMS (1928) - «Physik. Z.», *29*, 683-8.
- [25] G. KORTUM e M. BUCK (1956) - «Z. Elektrochem.», *60*, 53-8.
- [26] G. KORTUM e H. WALZ (1953) - «Z. Elektrochem.», *57*, 73-81.
- [27] G. BREIDEN (1932) - «Z. physik. Chem.», *B16*, 276-83.
- [28] E. NARRHAGEN (1934) - «Z. physik. Chem.», *B25*, 157-60.
- [29] E. BRETSCHER (1929) - «Helv. Phys. Acta», *2*, 257-70.