

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

Rudolf Brdička

Elektrická struktura hmoty a polarita molekul

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 64 (1935), No. 2, D9--D19

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121761>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1935

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Elektrická struktura hmoty a polarita molekul.

Rudolf Brdička, Praha.

Faraday svými proslulými zákony z roku 1833 definoval pojem elektrochemického ekvivalentu a upozornil tak na nejužší souvislost hmoty a elektřiny. K dalšímu prohloubení jeho zákonů přispěl Helmholtz, který ve slavnostní přednášce před Londýnskou chemickou společností, t. zv. „Faraday lecture“, r. 1881 zdůraznil, že elektřina stejně jako hmota má atomistickou strukturu, že každá valence atomu nebo radikálu spojuje se s určitým a vždy stejným množstvím elektřiny a že povaha chemické vazby je elektrická.

Také na podkladě Faradayových představ o elektrolytu vznikla Arrheniova teorie elektrolytické disociace, která srovnáním vodivosti a abnormálního chování elektrolytů při zjevech osmotických vedla k předpokladu volných nabitých částic v roztoku. Oproti staršímu názoru Clausiovu, Hittorfovu a Kohlrauschovu, že tyto nabitě částice, pojmenované Faradayem ionty, nacházejí se v roztocích jen v množství mizivém, odvodil Arrhenius výpočtem, že koncentrace oněch volných iontů může být velmi značná.

Třebaže se teorie elektrolytické disociace od dob Arrheniových změnila zejména formulací Bjerrumovou a Debyeovou, zůstala představa elektrolytických iontů principiálně platnou; je však stále ještě hypotetická. Ionty podařilo se přímo experimentálně dokázat pouze v plynech a krystalech.

Další výzkumy týkající se problému elektrické struktury hmoty vedly k bližší spolupráci chemiků a fyziků, jejichž zájmy se stýkají hlavně v nově vybudovaném odvětví molekulární fyziky. J. J. Thomsonovým objevem elektronu, objevem radioaktivity, Roentgenových paprsků a studiem veškerého druhu záření bylo pak bezpečně dokázáno, že atomy jsou systémy složené a že elementární stavební kameny hmoty jsou protony, elektrony, α -částice a v poslední době nalezené neutrony, pozitrony a diplony.

Dík Planckově kvantové teorii byl položen základ k mechanice atomu vedoucí k Bohrovu atomovému modelu a konečně k nejobecnějšímu názoru na atomový systém, t. j. k vlnové mechanice.

Atomy a molekuly jsou systémy elektrických nábojů. Jádra jsou nositeli pozitivní elektřiny a kolem nich se pohybují po kvantových drahách elektrony. Místo těchto dynamických modelů atomu je mnohdy výhodnější používat jednodušších statických, a to zvláště, jedná-li se o výklad chemických vlastností, které jsou v první řadě určovány silami, působícími kolem atomů. Podle

dnešních názorů jsou všechny molekulární síly elektrické a elektromagnetické povahy. Při tom je možno rozlišovati síly fyzikální a chemické. Pod fyzikálními silami rozumíme čistě elektrostatické síly Coulombovy. U chemických sil běží naproti tomu o kvantové procesy, spojené s přeskupením elektronů. Poněvadž pak určitá elektronová seskupení vykazují zvlášť velikou stabilitu, nastane při setkání atomů reakce tehdy, je-li dána možnost vytvořiti tuto stabilní konfiguraci. Stabilní konfigurací se vyznačují vzácné plyny He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, jak vyplývá z jejich neschopnosti tvořiti chemické sloučeniny, z jejich značných hodnot ionisačních potenciálů a konečně z nulových impulsových momentů jejich elektronových slupek. Atomům připisuje se tudíž snaha odevzdati nebo přijmouti elektrony v takovém počtu, aby byla vytvořena elektronová konfigurace typu vzácných plynů.

Ještě obecnějším měřítkem pro možnost chemického sloučení je představa Londonova. Podle ní nastane chemická vazba mezi dvěma atomy tehdy, nacházejí-li se v nich nekompensované elektrony, které nenáleží k elektronové dvojici. Dvojici elektronovou rozumíme pár elektronů, které mají stejné vnější, vnitřní a magnetické kvantové číslo, ale obrácený vřetenový pohyb, čili spin. Atom má pak tolik valencí, kolik má elektronů, jež nejsou v takové elektronové dvojici. O počtu těchto nekompensovaných elektronů dovidáme se z jemné struktury spektrálních čar. Dublety odpovídají jednomocství, triplety dvojmocství atd. Multiplicita spektrálního termu ukazuje počet nekompensovaných elektronů a je tudíž optickým kriteriem pro valenci.

Způsob spojení dvou atomů, u nichž nastalo příslušné elektronové přeskupení, může býti dvojitý. Buď ionty, vytvořené vzájemnou výměnou elektronů, stojí ve sloučenině od sebe zcela odděleně a přitahují se čistě elektrostaticky, nebo některé elektrony jsou společně sdíleny několika atomy. V prvním případě běží o vazbu elektrovalentní, kterou se vyznačují anorganické soli, jako NaCl a p.; jejich roztoky jsou silnými elektrolyty. Podle staršího způsobu bývá také označována jako heteropolární. Druhý způsob vazby nazývá se kovalence. Tímto způsobem jsou vázány téměř veškeré sloučeniny organické, ale i některé anorganické, jako anhydridy kyselin a látky, které ve vodných roztocích nedisociují v ionty.

Starší Kosselova představa iontů jakožto tuhých koulí nemohla dobře vystihnouti tyto rozdíly ve vazbě a ukázala se proto nedostatečnou pro výklad chemické sloučeniny. Závada byla v tom, že vzdálenosti přitahujících se iontů a jejich náboje, pomocí jichž měly býti interpretovány termodynamické funkce, jako afinita, adheze, kohese, neodpovídaly skutečnosti.

Nesouhlas byl odstraněn, když byl vzat v úvahu nový faktor,

t. zv. atomová polarisace nebo deformace. Této představě jest rozuměti takto: U volného atomu splývá elektrické těžiště pozitivního a negativního náboje. V elektrickém poli posunou se ona těžiště od sebe o určitou vzdálenost, závislou na jeho intenzitě, čímž je atom deformován a nabývá elektrického momentu μ rovného součinu ze vzdálenosti těžiště a jejich efektivního náboje, tedy $\mu = l \cdot e$.

K takové polarisaci dojde také vlivem blízkého sousedství iontů, které vytvářejí kolem sebe silná elektrická pole, v nichž se vzájemně deformují. Podle zkušeností získaných z refraktometrických měření ukázal Fajans, že kationty působí na své okolí jako deformující činitel, při čemž jejich vlastní deformabilita je zanedbatelná. Anionty jsou naproti tomu polem sousedních kationtů nepoměrně snáze polarisovány, poněvadž jejich elektronové slupky obsahují nadbytečné elektrony. Taková elektronová slupka je pak v elektrickém poli deformabilnější.

Velikost polarisace lze vyjádřiti podle Fajanse těmito pravidly. Deformační účinnost je tím větší, čím menší je kation a čím větší je jeho náboj, při čemž účinnější jsou vždy kationty, které nemají elektronovou konfiguraci typu vzácných plynů. Sem patří kationty nacházející se v podskupinách periodické soustavy, jako Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg a p., kdežto ionty hlavních skupin, t. j. Li, Na, K, Rb, Cs mají konfiguraci elektronovou, jakou mají vzácné plyny. Deformace aniontů je pak tím větší, čím větší je jejich objem. V řadě halogenidů o stejném kationtu je nejvíce deformován jodid, méně bromid, ještě méně chlorid a nejméně fluorid.

Z naznačených představ lze pak dokonale posouditi charakter vazby. Nepůsobí-li na sebe ionty ve sloučenině deformačně a nepronikají-li se jejich elektronové dráhy, dochází k ideální elektrovalentní vazbě. Tomuto ideálnímu případu se blíží anorganické soli, kdy molekula má veliký elektrický moment a je tedy útvarem vyložené dipolární, čili dipolem. Její póly jsou nabitý celistvými elementárními náboji. Jsou-li však ionty v molekule deformovány, posunují se elektrony aniontových slupek tak, aby zmenšily náboj kationtu a elektrický moment se zmenšuje. Podle velikosti a nábojů iontů zúčastněných vazby může se změnit vazba elektrovalentní až na kovalentní, kdy v ideálním případě se elektrický moment rovná nule. Polohou atomů v periodické soustavě je zároveň určen druh jejich vazby v molekule. Tendence jejich oxidů tvořiti zásady, amfolyty nebo kyseliny stává se srozumitelnější, uváží-li se, že vazba kyslíku se zvětšujícím se nábojem kationtu přechází z elektrovalentní v kovalentní. Na a Ca deformuje kyslík hydroxylové skupiny jen málo, charakter vazby je elektrovalentní a proto v roztoku mohou hydroxylové skupiny oddisociovati. Trojmocné Al

deformuje již OH skupiny mnohem více, takže v zásaditých roztocích kyseliny jsou k aluminu vázány kovalentně a hydroxyd hlinitý stává se kyselinou. Čím dále v řadě periodické soustavy do prava, tím je povaha kyselější vlivem stoupajícího náboje kationtu a deformace kyslíkového iontu.

Tento výklad objasňuje tedy starší intuitivní představy o polaritě molekul pocházející od Grothusa a Berzelia a doplňuje exaktněji názory Abeggovy a Bodländerovy.

Starší badatelé přisuzovali polaritu pouze anorganickým molekulám, při hlubším studiu se však ukázalo, že i většina organických sloučenin je polární, čímž jsou podmíněny jejich vlastnosti fyzikální i chemické. Poněvadž polarita molekuly je číselně určena velikostí elektrického momentu, je především třeba nalézt metodu k jeho stanovení.

To se podařilo Debyeovi, a to daleko dříve, než byl pochopen význam elektrického momentu pro chemii. Debye r. 1912 ukázal na temperaturní závislosti molekulární polarisace P , definované vzorcem Lorentz-Lorenzovým, že k výkladu polarisace dielektrika nestačí ve všech případech předpoklad indukovaného elektrického momentu, jak tomu bylo u atomu, a že u molekul setkáváme se s novým druhem polarisace orientační. Molekuly, které mají podle charakteru vazby a podle disymetrické stavby určitý elektrický moment, orientují se v elektrickém poli tak, aby jejich osy splývaly se silokřivkami pole. Tepelný pohyb je naopak z těchto poloh vychyluje, takže při dané teplotě ustálí se vždy jakýsi stacionární stav, charakterizovaný určitým resultujícím momentem. Odstraní-li se pole, jsou osy momentů rozděleny stejnoměrně všemi směry, takže se výsledný moment rovná nule, neboť tepelný pohyb nedovolí jim uspořádání v určitém směru.

Debyeova formule určující z temperaturní závislosti molekulární polarisace elektrický moment μ , zní:

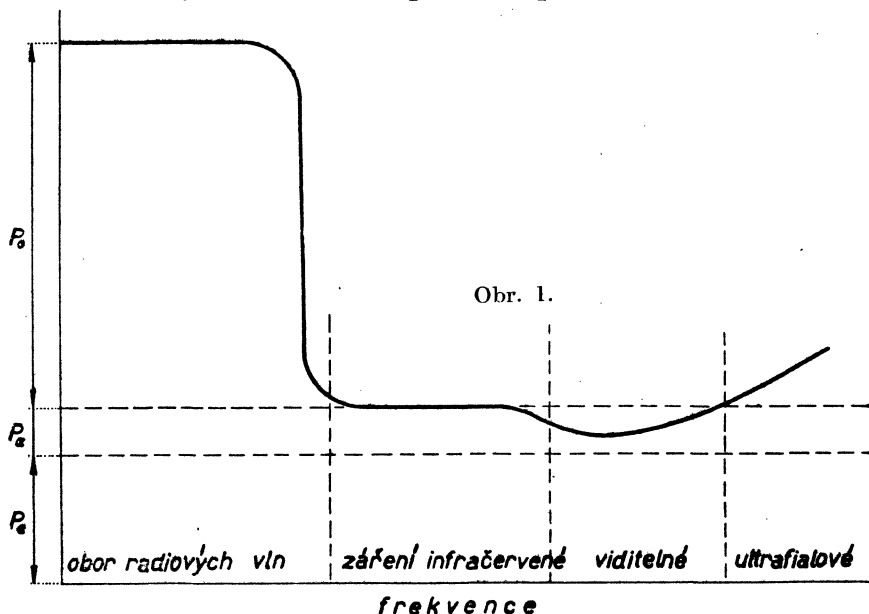
$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \equiv P = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right),$$

kde ϵ je dielektrická konstanta, M molekulární váha, ρ hustota, N Avogadrovo číslo, α polarisační konstanta a T absolutní teplota.

V naměřené dielektrické konstantě při dané teplotě je celkem zahrnut dvojnásobek polarisace. Polarisační elektronová P_e , která má původ v indukovaném dipolu, a orientační P_o , při které jsou již předem existující permanentní dipoly uspořádány do určitého směru. S polarisací elektronovou úzce souvisí ještě t. zv. polarisace atomová P_a , která se objevuje hlavně u víceatomových molekul a vzniká posunutím atomových jader vlivem posunu elektronů.

Ze závislosti molekulární polarisace na teplotě lze stanovit pouze sumu těchto tří různých polarisací. Aby se však daly od sebe

rozlišiti, je nutno uvážit tuto okolnost. Odvození bylo provedeno za předpokladu, že dielektrikum je polarisováno stálým polem elektrickým. Vkládá-li se však na desky kondensátoru napětí střídavé, mění silokřivky pole svůj směr o 180° a podle frekvence tohoto střídavého napětí měla by se měniti i polarisace dielektrika. Poněvadž z oněch tří zmíněných polarisací má každá určitou inercií vůči změně pole, můžeme je použitím vhodné frekvence jednotlivě izolovati. Největší inercií má přirozeně polarisace orientační P_o .



Změna v orientaci molekulárních dipolů dovede sledovati frekvenci oblasti radiových vln. Při frekvencích vyšších je pak efekt orientační polarisace zcela eliminován a nastává při nich již pouze polarisace atomová a elektronová. Pro tyto vyšší frekvence lze měřiti místo dielektrické konstanty index lomu záření o příslušné frekvenci, neboť záření, které je povahy elektromagnetické, polarisuje stejně při svém průchodu medium, jako vnější pole elektrické. Polarisace je pak určena Lorentz-Lorenzovou formulí pro refrakci:

$$R \equiv \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} \alpha = P_e + (P_a),$$

kde n je index lomu.

Infračervené záření vyvolává atomovou a elektronovou polarisací, viditelné a ultrafialové pak pouze elektronovou, neboť

elektrony pro svou nepatrnou inercií dovedou sledovati i tak rychlé kmity, jaké má záření ultrafialové (viz obr. 1). Takovým způsobem lze tedy všechny tři druhy polarisace oddělití a z hodnoty pro orientační polarisaci vypočísti elektrický moment molekuly. Měření dielektrické konstanty pro určování elektrického momentu je možno provádět, je-li látka ve stavu plynném, nebo je-li rozpuštěna v nepolárním rozpustidle, při čemž se extrapoluje na její nekonečné zředění.

Přímý způsob stanovení dipolového momentu, který je však méně přesný, poskytuje metoda molekulárního paprsku vypracovaná Wredem a Estermannem. Usměrněný proud molekulárního paprsku, získaného sublimací studované látky, provádí se silným nehomogenním elektrickým polem, jehož jedna elektroda je v podobě ostré hrany a druhá v podobě poloválce. Molekulární paprsek po průchodu elektrickým polem se zachycuje na kovové desce chlazené tekutým vzduchem, kde zanechává úzkou stopu. Mají-li molekuly elektrický moment, rozptyluje je elektrické pole a stopa stává se širší. Podle její šířky lze usuzovati na velikost dipolového momentu. Metoda hodí se hlavně pro látky nerozpustné v nepolárních rozpustidlech, pro které měření dielektrické konstanty selhává.

Sestává-li molekula z více než ze dvou atomů, pak se její resultující moment skládá z momentů jednotlivých jejich vazeb, které lze vektorově sčítati. Jsou-li známy momenty jednotlivých biatomických vazeb, které bývají též označovány jako individuální momenty a úhly, které tyto vazby svírají v molekule, lze počítati výsledný moment molekuly. Z výsledného momentu molekuly a jednotlivých vazeb lze pak naopak stanoviti jejich úhly. V stanovení polarity molekul naskýtá se tu nový způsob řešení stereochemie molekuly. Vzrůst úhlu dvou polárních vazeb zmenšuje vždy elektrický moment molekuly.

Důležitým požadavkem pro stanovení polarity molekuly je rozhodnutí, který atom, resp. která skupina dipolu je pozitivní a která negativní. Tato otázka byla experimentálně řešena podle myšlenky J. J. Thomsona Williamsem měřením dipolového momentu para-derivátů benzenových. K tomu účelu musí být známa polarita alespoň dvou skupin, které lze substituovati v jádře benzenovém. Skupina, o jejíž polaritě má býti rozhodnuto, kombinuje se postupně s těmito skupinami v para-poloze a měří se elektrický moment těchto derivátů. Jsou-li dipolové momenty substituovaných skupin orientovány ve stejném smyslu vzhledem k jádru benzenovému, rovná se výsledný moment derivátu součtu jejich momentů, při opačné orientaci jejich rozdílů. Zvětšení nebo zmenšení resultujícího momentu příslušného benzenového derivátu udává tedy polaritu substituované skupiny.

Podle všeobecného pravidla platí, že v individuálních vazbách je vždy vodík a uhlík pozitivním pólem. Při jejich vzájemné vazbě je pak negativní uhlík.

Velikost dipolových momentů jednotlivých vazeb (viz tab. I) závisí na poloze atomů zúčastněných ve vazbě v periodickém systému a odpovídá Fajansovým pravidlům o deformabilitě. Čím větší je deformabilita jednoho z iontů v individuální vazbě a čím větší je deformující účinnost druhého, tím menší je dipolový moment vazby. Deformace snaží se odstranit rozdělení nábojů a vytvořit kovalentní vazbu s nulovým elektrickým momentem.

Tab. I.

Dipolové momenty jednotlivých vazeb ($\times 10^{18}$).			
H — C 0,2	H — N 1,5 H — P 0,55 H — As 0,15	H — O 1,6 H — S 0,8	H — F (2) H — Cl 1,03 H — Br 0,78 H — I 0,38
	C — N 0,4 C \equiv N 3,3	C — O 0,9 C = O 2,5 C \equiv O 5,3	C — F 1,5
		C — S 1,2 C = S 3,0 C — Se 1,1 C — Te 0,9	C — Cl 1,7 C — Br 1,6 C — I 1,4
	P — Cl 0,8 As — Cl 2,0 Sb — Cl 3,9	P — Br 0,6 As — Br 1,7	
		N = O 1,9	

Neexistuje-li naopak deformace iontů, je moment vazby největší a charakterisuje vazbu elektrovalentní. Přejchody mezi těmito extrémními případy ve vazbě lze vyjadřovati číselně. Elektrický moment vazby rovná se součinu z efektivní vzdálenosti iontů l a jejich efektivního náboje e . Vzdálenosti l bývají rádu 10^{-8} cm a náboje e 10^{-10} elektrostatických jednotek. (Pro vyjadřování elektrických momentů byla v poslední době zavedena praktická jednotka „Debye“ označovaná zkratkou D, která se rovná 10^{-18} absolutních jednotek.) Poměr délky dipolu l' vypočtené ze změřeného elektrického momentu za předpokladu, že na pólech je

zkoncentrován celý náboj iontový ($4,77 \cdot 10^{-10}$ elst. jedn.) k vzdálenosti těchto iontů d , stanovené z infračervených spekter, charakterizuje vazbu. Při ideální elektrovalenci musí se shodovati takto definovaná délka dipolu l' a vzdálenost atomů d vypočtená ze spektra; proto se zmíněný poměr rovná jedné. Pro ideální vazbu kovalentní rovná se naopak nule.

Z elektrických momentů a infračervených spekter byla pro HCl, HBr a HI tímto způsobem nalezena čísla 0,170, 0,116 a 0,05 (viz tab. II), která značí, že jodovodík má z těchto kyselin vazbu nejbližší kovalentní, jak lze předvídat podle deformability jodidového iontu.

Tabulka II.

HX	$\mu \times 10^{18}$	$l' =$ $(\mu/4,77) \times 10^{18}$	d (ze spektra)	l'/d
HCl	1,03	0,216	1,27	0,170
HBr	0,78	0,164	1,41	0,116
HI	0,38	0,080	1,61	0,050

Tabulka III.

Vazba	$\mu \times 10^{18}$	$d \times 10^8$	$e \times 10^{10}$	Zbytkový náboj $e/4,77 \cdot 10^{-10}$
+ H — C —	0,2	1,14	0,18	0,04
H — N	1,5	1,08	1,4	0,29
H — O	1,6	1,07	1,5	0,31
H — S	0,8	1,43	0,6	0,13
C — N	0,4	1,48	0,3	0,06
C \equiv N	3,3	1,15	2,9	0,61
C — O	0,9	1,47	0,6	0,13
C = O	2,5	1,27	2,0	0,42
C — S	1,2	1,83	0,7	0,15
C = S	3,0	1,59	1,9	0,40
C — Cl	1,7	1,74	1,0	0,21
C — Br	1,6	1,90	0,8	0,17
C — I	1,4	2,12	0,7	0,15
N = O	1,9	1,21	1,6	0,34

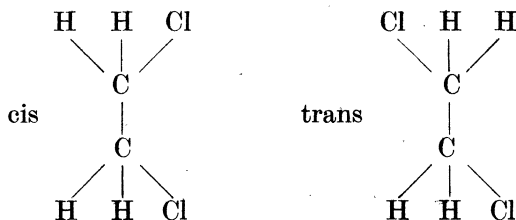
Je-li známa vzdálenost center iontů individuální vazby, dá se rovněž z elektrického momentu jejího stanoviti velikost náboje na pólech. Tato veličina je velmi důležitá k pochopení příčiny zbytkových či vedlejších valencí a je to tak zv. zbytkový náboj. Hodnotu jeho získáme, dělíme-li elektrický moment μ vzdáleností iontů d vypočtenou z dat spektroskopických a vyjádříme-li ji ve zlomcích elementárního náboje. Viz tab. III.

Zbytková afinita jednotlivých skupin, mající původ v těchto nábojích projevuje se při vazbě koordinační a při asociaci. Koordinační vazba je druh kovalentní vazby, kde oba sdílené elektrony jsou součástí toliko jednoho z členů vazby. Ten, který je propůjčuje, bývá označován jakožto donátor elektronů a ten, který je přijímá, jako akceptor. Tendence skupin ke koordinační vazbě je tedy funkcí zbytkového náboje. Positivní póly jsou vždy akceptory elektronů (na př. vodík a uhlík), negativní póly pak donátory elektronů.

Ze stejného důvodu způsobují zbytkové náboje asociaci molekul.

Stanovení dipolárního momentu molekuly přispívá též k hlubšímu pochopení cis a trans isomerie.

Po stránce chemické není známa isomerie cis a trans u molekul, které možno převést v souhlasné formy pouhým otočením příslušných skupin kolem jednoduché vazby. Příkladem takových molekul může být dichlorethan



Kdyby existovaly tyto formy odděleně, měla by míti molekula cis moment největší a molekula trans naopak nejmenší, po případě nulový. Pro některé speciální případy para-derivátů benzenových byly nalezeny Euckenem a Meyerem elektrické momenty, které se nacházejí mezi hodnotami extrémními. Odtud je potvrzen předpoklad, že skupiny rotují vlivem tepelné energie kolem své vazby. K takové volné rotaci může dojít tehdy, je-li intramolekulární potenciální energie momentů menší než tepelná energie. Je-li naproti tomu potenciální energie větší než tepelná, zaujme molekula polohu trans a elektrický moment bude se rovnati nule. Molekuly, které obsahují takové rotující skupiny, jsou nazývány „flexibilní“.

Podobná rotace není možná kolem dvojnás vazby. V tom případě byly nalezeny skutečně isomery cis a trans a Errera, který stanovil elektrické momenty takových isomerů, ukázal, že pouze formy cis se vyznačují elektrickými momenty, kdežto formy trans jich postrádají. Viz tab. IV.

Pokud je možno předpokládati, že se elektrický moment individuálních vazeb nemění kombinací s dalšími vazbami, lze

Tabulka IV.

Molekula	$\mu \times 10^{18}$ cis	$\mu \times 10^{18}$ trans
HCIC = CClH	1,85	0
HBrC = CBrH	1,35	0
HIC = ClH	0,75	0
HCIC = CBrH	1,55	0
HCIC = ClH	0,57	1,27

s ním pracovati, jak bylo dosud činěno, čistě aditivně. Ve skutečnosti však mohou býti individuální dipoly ještě dále polarisovány vazbami sousedními, čímž se hodnoty jejich momentů vzájemně mění. Nejzřetelněji je patrný tento zjev u derivátů benzenového jádra.

Dnešní názor na benzenové jádro podložený studiem absorpce X paprsků předpokládá, že všech šest uhlíků i vodíků leží symetricky v rovině. Elektrický moment benzenu je proto roven nule.

Substitují-li se v jádře benzenovém dva vodíky polárními skupinami, dá se očekávat, že výsledný moment pro ortho-derivát bude $\sqrt{m^2 + m^2 + 2m^2 \cos 60^\circ} = \sqrt{3}m$, pro meta-derivát $\sqrt{m^2 + m^2 + 2m^2 \cos 120^\circ} = m$ a pro para-derivát nulový, kde m je elektrický moment substituované skupiny. Ve skutečnosti byly nalezeny pro ortho-deriváty o 15%—20% a pro meta-deriváty o 10% nižší. Pro para-sloučeniny pak byl nalezen moment nulový, avšak jen pro ty případy, kdy substituované skupiny nevykazovaly zmíněnou volnou rotaci.

Důvod, proč k výpočtu dipolárního momentu biderivátů benzenu nelze aplikovati vektorový součet momentů substituovaných skupin, spočívá v tom, že vlivem substituce na benzenovém jádře nastává jeho vlastní polarisace. Bylo zjištěno, že se uhlík aromatického jádra chová jinak vůči polarisaci než uhlík alkylové grupy, což se projevuje v elektrickém momentu příslušné skupiny; ten při substituci téže skupiny je různý pro oba druhy uhlíků. Uhlíky nenasycených skupin s otevřeným řetězcem chovají se podobně jako uhlíky aromatického jádra.

Představa této polarisace benzenového jádra vysvětluje pak t. zv. elektromerní efekt, který se projevuje tím, že charakter první substituce v jádře benzenovém určuje polohu substitucí dalších.

Porovnáváním rozdílů dipolových momentů odpovídajících si aryl- a alkyl-derivátů $\mu(\text{Ar.-X}) - \mu(\text{Alk.-X})$ zjistil Sutton zákonitost, podle které se dá rozhodnouti, ve které poloze se budou dítí další substituce. Je-li rozdíl elektrického momentu aryl-

Tabulka V.

Momenty aromatických a alifatických derivátů			
X	μ (Aryl-X)	μ (Alkyl-X)	$\frac{\mu (\text{Ar.-X}) - \mu (\text{Alk.-X})}{\mu (\text{Alk.-X})}$
CH ₃	+ 0,45	± 0	+ 0,45
>O	- 1,06	- 1,29	+ 0,23
NH ₂	+ 1,55	+ 1,23	+ 0,32
Cl	- 1,56	- 2,15	+ 0,59
Br	- 1,52	- 2,21	+ 0,69
I	- 1,27	- 2,13	+ 0,88
CH ₂ Cl	- 1,82	- 2,03	+ 0,21
CHCl ₂	- 2,03	- 2,06	$\pm 0,00$
CCl ₃	- 2,07	- 1,57	- 0,50
COCH ₃	- 2,97	- 2,79	- 0,18
CO	- 3,04	- 2,76	- 0,28
C \equiv N	- 3,89	- 3,46	- 0,43
NO ₂	- 3,93	- 3,05	- 0,88

derivátu a alkyl-derivátu pozitivní, nastanou další substituce pro onu skupinu v ortho- a para-poloze, je-li však tento rozdíl negativní, nastanou v meta-poloze. Viz tab. V.

Význam Debyeovy molekulární interpretace dielektrika byl patričně oceněn chemiky teprve během posledních pěti let, při tom však málokteré odvětví fyzikální chemie může se vykázat tak rychlým rozvojem, jaký mělo za onu dobu studium dipolového momentu.

Dnes známe elektrické momenty více než tisíce látek, takže tento bohatý materiál systematicky zpracováváný a členěný vede stále k hlubšímu poznání struktury hmoty a k výkladu jejích fyzikálních a chemických vlastností.

Moderní organická chemie našla tu nový způsob, pomocí něhož může kontrolovat, zdokonalovat a budovat své stereochemické a konstituční formule. Byly-li tyto formule dříve spíše schematy, podle nichž molekuly chemicky reagují, lze studiem jejich polaritý tvořit skutečné jejich modely.

Tematický kongres o polárních molekulách („The Determination and Interpretation of Dipole Moments“) pořádaný ve dnech 12.—14. dubna tohoto roku Faradayovou Společností v Oxfordu, kterého se zúčastnili nejvýznačnější odborníci z celého světa Debye nevyjímaje, ukazuje, jak aktuální je tento problém a jak velká důležitost je mu přikládána.