

erwarten, daß sich gerade an dieser Stelle des Systems noch einige Überraschungen ergeben werden.

Würden wir nun nach solchen Elemententdeckungen jenseits des Urans, die uns vielleicht einen befriedigenden Abschluß des Systems bringen werden, ein natürliches System der Elemente besitzen, das allen Anforderungen entspricht? — Keineswegs!

Die Mehrzahl der chemischen Elemente besteht aus Isotopen gemischt, d. h. aus Einzelementen gleicher Kernladung, aber verschiedenen Atomgewichts. Man hat bald nach der ersten Kenntnis von der Existenz dieser Isotopen versucht, sie auf chemischem Wege zu trennen. Diese Versuche sind erfolglos geblieben. Die fortschreitende Physik hat uns dann gelehrt, daß die Chemie im wesentlichen durch die äußeren Elektronenringe der Elemente bedingt ist. Da Elemente gleicher Kernladung auch gleiche Elektronenanordnungen besitzen, sollten die Isotopen eines Elementes auch chemisch gleich sein.

Aber diese Behauptung war ein Dogma, so gut sie auch atomtheoretisch begründet schien. Sie muß daher das Schicksal aller Dogmen teilen, d. h. sie wird eines Tages widerlegt werden. Die ersten Anzeichen hierfür sind bereits vorhanden. Die Auffindung des schweren Wasserstoffisotops mit dem Atomgewicht 2 und die zu-

erst von Washburn²¹⁾ erfolgreich versuchte Abtrennung durch Elektrolyse lassen erkennen, daß bei den Wasserstoffisotopen geringe Unterschiede im chemischen Verhalten, vor allem in der Reaktionsgeschwindigkeit, bestehen. Zwar haben die Wasserstoffisotopen Atomgewichtsunterschiede von 100%, wie sie sich bei keinem anderen Element wiederfinden werden, aber prinzipiell muß diese chemische Ungleichheit auch bei den anderen Isotopen bestehen, und man darf wohl die Erwartung aussprechen, daß sich auch bei ihnen neue Wege zur chemischen Trennung finden lassen.

Durch die Isotopen hat sich die Zahl der Einzellemente im Periodischen System von 92 auf etwa 260 erhöht. Man kann voraussehen, daß die Zeit kommt, wo man sich nicht mehr mit der Auffindung immer neuer Isotope begnügen, sondern versuchen wird, alle diese Einzelemente innerhalb eines neuen natürlichen Systems logisch miteinander zu verknüpfen. Diese neue Systematik wird alle Möglichkeiten der Aggregation aus den Urbausteinen umfassen und uns in die Lage versetzen — ganz wie Mendelejeffs System —, aus den Lücken auf die Existenz noch unbekannter Element-individuen zu schließen.

[A. 53.]

²¹⁾ Washburn u. Urey, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 18, 496 [1932].

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXI.¹⁾ Neue Anwendungen dielektrischer Untersuchungen für technische und analytische Messungen.²⁾

Von Prof. Dr. L. EBERT,

(Aus der Physik.-Chem. Abt. d. Chem. Inst. Würzburg.)

(Eingeg. 6. April 1934.)

I. Grundlagen.

Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK) sind für bestimmte praktische Aufgaben, auch für analytische Arbeiten, bisher schon gelegentlich empfohlen worden^{3).} Tatsächlich haben sie aber nur für bestimmte Zwecke und offenbar nur in beschränktem Umfange Boden gewonnen, obwohl DK-Messungen mit den heute verfügbaren technischen Mitteln einfach und rasch auszuführen sind, bei ausschließlich auf Flüssigkeiten beschränkter Anwendung sehr gut reproduzierbar sind, und ihre Empfindlichkeit dem Bedarf elastisch angepaßt werden kann. Bevor im folgenden auf eine Anzahl nützlicher Anwendungen hingewiesen wird, soll zu erläutern versucht werden, warum gerade die DK eine analytisch besonders dankbare Meßgröße ist, die selbst zwischen einander recht ähnlichen Stoffen oft überraschend große Unter-

schiede aufweist. Man kann diesen Sachverhalt im wesentlichen aus zwei Umständen verstehen:

a) die Größe der DK ist nicht durch eine einzelne charakteristische Moleküleigenschaft bestimmt, sondern gleichzeitig durch mehrere voneinander einigermaßen unabhängige Eigenschaften;

b) die Abhängigkeit des Zahlenwertes der DK von diesen Eigenschaften ist wegen der hierfür maßgebenden mathematischen Funktion besonders deutlich.

Zu a). Welche Moleküleigenschaften für die Größe der DK maßgebend sind, erkennt man aus einer genaueren Betrachtung des Schicksals eines Nichtleiters in einem elektrischen Felde, der sogen. dielektrischen Polarisierung. Die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf einen Nichtleiter beobachtet man im allgemeinen in Kondensatoren.

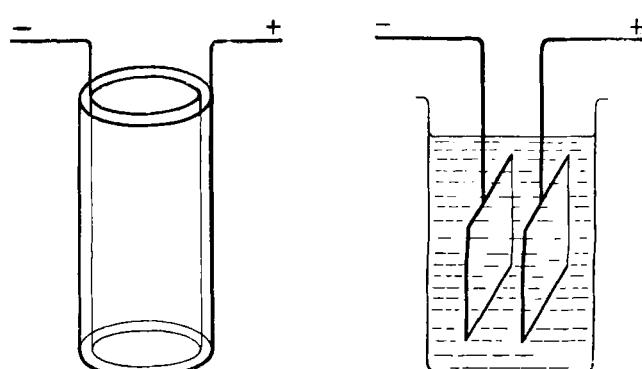


Abb. 1. Zylinderkondensator.

Abb. 2. Plattenkondensator.

Beispiele für die gebräuchlichsten Formen zeigen Abb. 1 (Zylinderkondensator) und Abb. 2 (Plattenkondensator, eingetaucht in ein Dielektrikum). Will man zwischen den Belastungen eines einseitig geerdeten Kondensators die Span-

¹⁾ In der Reihe „Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium“ wurden in dieser Zeitschrift bisher veröffentlicht: XVII. Scheibe, Linström, Schnettler, Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quantitativen Emissionspektralanalyse und seine Prüfung, 44, 145 [1931]. — XVIII. Klemm, Die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen, 44, 250 [1931]. — XIX. Lieneweg, Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung, 45, 581 [1932]. — XX. Wirth, Goldstein, Die Anwendung der Spektrographie bei der spezifischen Analyse und dem Nachweis von Dämpfen und Schwebstoffen, 45, 641 [1932]. — I—XVI sind aufgeführt 44, 145 [1931].

²⁾ Vortrag am 14. Februar 1934 im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des V. d. Ch.

³⁾ Vgl. z. B. E. Berliner u. R. Rüter, Kolloid-Ztschr. 47, 251 [1929]; L. Ebert u. E. Waldschmidt, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband S. 101 [1931]. Im folgenden sind wegen der besseren Definition der Messungsbedingungen nur Messungen an flüssigen Systemen (homogenen Flüssigkeiten oder sehr verdünnten Suspensionen) behandelt.

nungsdifferenz E erzeugen, so muß man dem Kondensator die Elektrizitätsmenge Q zuführen:

$$Q = C \cdot E. \quad (1)$$

Die Konstante C — zahlenmäßig gleich der Elektrizitätsmenge, die zur Aufladung auf die Spannungsdifferenz $E = 1$ nötig ist — bezeichnet man als die Kapazität des Kondensators.

Ganz allgemein gilt, daß jeder Kondensator die geringste Kapazität besitzt, wenn sich zwischen seinen Belegungen Vakuum befindet; dieser Minimalwert sei C_0 , Vakuumkapazität, genannt. Für einen Plattenkondensator hat C_0 folgende Größe:

$$C_0 = \frac{\text{Fläche einer Platte}}{4 \pi \times \text{Plattenabstand}}$$

Füllt man einen isolierenden Stoff, das Dielektrikum, zwischen die geometrisch fixierten Belegungen, so bedeutet die oben formulierte Gesetzmäßigkeit, daß man allgemein hat:

$$C_{\text{Materie}} > C_0; \quad (2)$$

hierfür kann man auch schreiben:

$$C_{\text{Materie}} = \epsilon \cdot C_0, \text{ wobei:} \quad (2a)$$

$$\epsilon > 1. \quad (2b)$$

Dieser Faktor ϵ , der angibt, um wieviel die Kapazität eines leeren Kondensators durch die Füllung mit einem Stoffe zugenommen hat, ist die Dielektrizitätskonstante der Füllung. Als Dielektrikum können Stoffe aller Art dienen, Gase, Flüssigkeiten, feste Körper, heterogene Mischungen usw. Im folgenden soll hauptsächlich von Flüssigkeiten die Rede sein, bei denen die DK besonders leicht und sicher zu messen ist. Gleichung (2a) gibt auch sofort den Hinweis auf die wichtigste Messungsmethode für ϵ : man vergleicht die Kapazität eines leeren Kondensators mit dem Kapazitätswert, den er bei Füllung mit dem betreffenden Nichtleiter annimmt.

Bringt man ein beliebiges Dielektrikum in ein elektrisches Feld, so wird jedes Teilvolumen des Dielektrikums polarisiert, d. h. es werden positive Ladungen zur negativen Belegung hin verschoben und umgekehrt. Diese innere Veränderung jedes Dielektrikums zeigt sich unmittelbar an der im Felde entstehenden optischen Doppelbrechung, die allerdings erst für recht hohe Feldstärken bequem meßbar wird (elektro-optischer Kerr-Effekt). Die in der ganzen Masse des

für die erhöhte Kapazität des materiegefüllten Kondensators; die der Belegung von außen zugeführte Ladung wird offenbar in um so höherem Maße gebunden durch die aus der Polarisation des Innern stammende entgegengesetzte Ladung, je stärker polarisierbar das Dielektrikum ist, d. h. je größer dessen DK ist.

Die durchaus universale Erscheinung der dielektrischen Polarisation ist ebenso ein allgemeiner Beweis für den Aufbau der Nichtleiter aus freien elektrischen Ladungen, wie man seit jeher die Elektrolyse als Beweis für den elektrischen Aufbau der Leiter zweiter Klasse (Ionenleiter) in Anspruch nahm. Bei der dielektrischen Polarisation findet allerdings keine endgültige Trennung der Ladungen bzw. der damit verknüpften Ladungsträger statt; im Gegenteil, nach Aufhebung des äußeren Feldes kehrt der Nichtleiter — meistens nach kurzer Zeit (s. u.) und ohne merkliche Nachwirkung — von selbst wieder in den natürlichen unpolarisierten Zustand zurück.

Die theoretische Berechnung liefert als Maß für die Polarisation in 1 cm^3 eines Dielektrikums den Ausdruck:

$$p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}; \quad (3)$$

für ein Mol eines reinen Stoffes spielt das Produkt:

$$P = p \times \text{Molvolumen} (= V)$$

die gleiche Rolle. Dieses Produkt P nennt man Mol-polarisation:

$$P = p \cdot V = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot V. \quad (4)$$

Seine Größe ist bestimmt durch den gesamten Aufbau und Zustand des betreffenden Moleküls, insbesondere durch alle seine elektrischen Eigenschaften, die ihm in irgendeiner Weise ermöglichen, zu der geschilderten Ladungsverschiebung, der dielektrischen Polarisation, beizutragen. Für p , und damit auch für die eigentliche Meßgröße ϵ , folgt daraus:

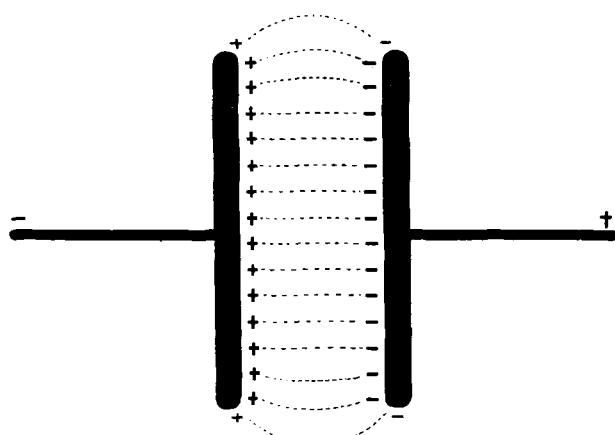
$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{P}{V}. \quad (4a)$$

ϵ wird also nicht nur dann größer, wenn P größer wird, sondern auch dann, wenn das Molvolumen kleiner wird, wodurch entsprechend mehr Moleküle im Kubikzentimeter Platz haben.

Zunächst seien die verschiedenen möglichen Beiträge zu P kurz geschildert. Zweierlei Vorgänge kommen hierfür in Frage: innermolekulare Ladungsverschiebungen und die Bewegung von ganzen Molekülen.

Die Polarisation eines festen Dielektrikums, z. B. von Paraffin, dessen einzelne Moleküle fest an ihre Gitterplätze gebunden sind, kann man nur durch die Annahme verstehen, daß das äußere Feld die freien Ladungen innerhalb der Gitterbausteine angreift und etwas verschiebt. Für diese innermolekulare Polarisation, die immer eintritt, sei nun ein Molekül als ganzes beweglich oder nicht, sind zweierlei Vorgänge maßgebend, die wir als Elektronenpolarisation (P_E) und als Atompolarisation (P_A) bezeichnen.

1. Was bei der Elektronenpolarisation geschieht, soll Abb. 4 verdeutlichen. Links ist das unpolarisierte F_2 -Molekül mit seinen Kernen und Elektronen angedeutet; in diesem Molekül liegen die beiden elektrischen Schwerpunkte (Pole) S_+ und S_- an der gleichen Stelle, nämlich in dem elektrischen Mittelpunkt des Moleküls: das Molekül ist elektrozentratisch gebaut. Rechts, in dem polarisierten Molekül, sind die beiden Kerne festgehalten zu denken; das polarisierende Feld zieht die äußeren Elektronen über das Kerngerüst weg zur positiven Platte hin, womit ein Beitrag zur Polarisation geleistet wird, der allein aus Elektronenbewegung herstammt. Da alle Atome und Moleküle bewegliche Elektronen enthalten, hat man stets mit diesem Vorgang zu rechnen. Diese Bewegung erstreckt sich, wie sich

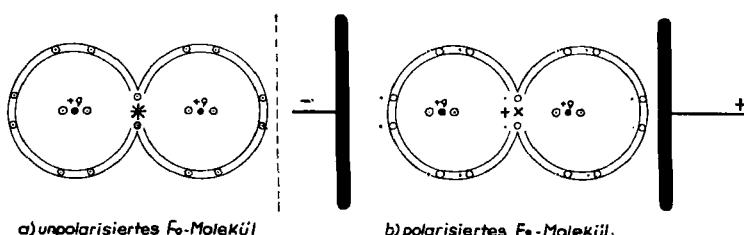


Polarisation eines Dielektrikums:
Entstehung von Flächenladungen an
den Grenzen Dielektrikum / Leiter.

Abb. 3.

Nichtleiters stattfindende Polarisation hat an den Grenzflächen des Dielektrikums gegen die Kondensatorbelegungen eine besondere Auswirkung: es müssen sich hier die in Abb. 3 angedeuteten flächenhaften Ladungen bilden. Ihre Anwesenheit gibt die Erklärung

leicht berechnen läßt, über sehr kleine Strecken; in einem Felde von 300 V/cm z. B. im H₂-Molekül nur über rund 10⁻¹⁴ cm, also über rund 1 Millionstel des Moleküldurchmessers. Sie vollzieht sich weiterhin innerhalb recht kurzer Zeiten: schon etwa 10⁻¹⁵ s nach Einschalten des Feldes hat sich diese Polarisation vollständig ausgebildet,

Schema der Elektronenpolarisation P_E :

Die äußeren Elektronen werden im Verhältnis zum Kerngerüst des Moleküls verschoben.

- + Schwerpunkt S+ der positiven Ladungen
- x - Schwerpunkt S- der negativen Ladungen
- Positive Kerne
- o Elektronen
- Normale Lage der Elektronen

Abb. 4.

umgekehrt ist etwa 10⁻¹⁵ s nach Abschalten eines Feldes die Elektronenpolarisation praktisch abgeklungen. Gemessen wird dieser Beitrag zu P durch die wohlbekannte, aus optischen Messungen leicht zugängliche Größe der Molrefraktion:

$$P_E = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot V. \quad (5)$$

Dabei ist n_∞ der aus der normalen Dispersion rechnerisch oder graphisch ableitbare Grenzwert des optischen Brechungsindex für lange Wellen (s. Abb. 5). Licht ist elektromagnetische Wellenstrahlung: die rasch wechselnden elektrischen Felder einer Lichtwelle verursachen also ganz ähnliche Verschiebungen der Elektronen in den Molekülen, wie nach Abb. 4 ein gewöhnliches elektrostatisches Feld, nur daß diese Verschiebungen im Rhythmus

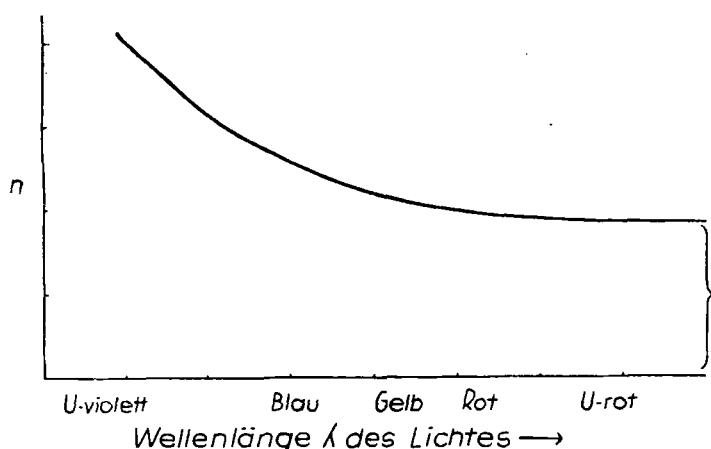


Abb. 5.

der Schwingungszahl des Lichtes erfolgen; die Einstellzeit der Elektronenverschiebung, rund 10⁻¹⁵ s, ist immer noch kürzer als die Schwingungszeit sichtbaren Lichtes ($\approx 3 \cdot 10^{-13}$ s). Das Quadrat des Brechungsindex ist die Maßzahl für die Polarisierbarkeit eines Mediums durch Lichtwellenfelder.

Der Beitrag P_E , d. h. die Molrefraktion, ist um so größer, je mehr Elektronen die äußerste Hülle eines Moleküls bilden und außerdem je leichter deformierbar

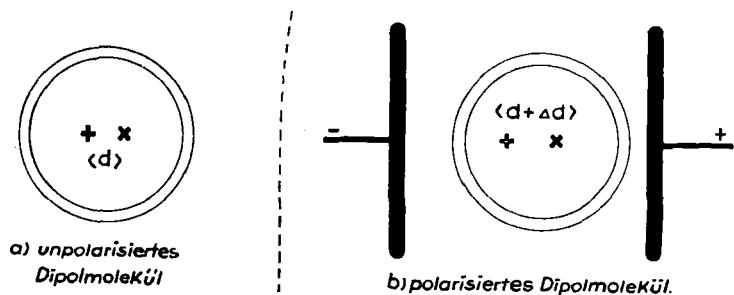
sie sind. In diesen beiden Punkten ist die Bedeutung der bekannten Regelmäßigkeiten zusammengefaßt, die die Molrefraktion zeigt.

2. Für die Atom- (bzw. Radikal-) Polarisation P_A zeigt Abb. 6 ein einfaches Beispiel. Links ist ein unpolarisiertes Molekül angedeutet, das nicht elektrozentrisch gebaut ist, sondern in dem schon von vornherein die beiden elektrischen Schwerpunkte (Pole) S₊ und S₋ nicht zusammenfallen: ein solches Molekül ist ein elektrischer Dipol. Die Größe

$$\mu = n e \cdot d \quad (6)$$

heißt das natürliche elektrische Moment des Moleküls, zum Unterschied von den künstlich erzeugten induzierten Momenten, wie sie etwa durch Elektronenpolarisation (vgl. Abb. 4) entstehen.

Als Größenordnung von μ ist 10⁻¹⁸ zu erwarten, denn d ist der Abstand der beiden Pole in cm, also von der Ordnung 10⁻¹⁰ cm; n ist die Anzahl der in jedem Pol konzentriert gedachten Elementarladungen e, d. h. das Produkt n e von der Ordnung 10⁻⁸ (elektrost. Einheiten). Denkt man sich ein solches Molekül festgehalten und

Schema der Atompolarisation P_A :

zur Elektronenpolarisation (d.h. zu der Verschiebung des Ringes!) kommt noch die Dehnung Δd des Abstandes d hinzu, die Atompolarisation.

$$d = \text{Abstand } S_+ - S_-$$

Abb. 6.

einem elektrischen Felde unterworfen, so wird zunächst, d. h. innerhalb von etwa 10⁻¹⁵ s nach Einschalten des Feldes, Elektronenpolarisation eingetreten sein, was in Abb. 6 rechts durch die Verschiebung des Doppelringes angedeutet ist. Nach wesentlich längerer Zeit, oft erst nach etwa 10⁻¹² s, wird sich aber in einem solchen Dipolmolekül noch ein weiterer Polarisationsvorgang, eben die Atompolarisation, eingestellt haben, indem sich der Abstand der beiden Pole etwas geändert hat; denn auch die schweren Ladungsträger, d. h. die Atome (Ionen) oder Atomgruppen, in den Molekülen sind verschieblich. In der speziellen Lage des Beispiels der Abb. 6 wird der Polabstand d etwas vergrößert.

Die Einstellzeit derartiger Vorgänge ist durchwegs größer als die Schwingungsdauer des sichtbaren Lichtes, daher erscheint P_A nicht in der Molrefraktion; dagegen wird P_A für die Polarisation durch elektrische Schwingungen, deren Dauer 10⁻¹¹ s übersteigt (d. h. deren Wellenlänge > 1 mm ist), in vollem Betrage maßgebend sein, erst recht natürlich für die Polarisation im statischen Felde.

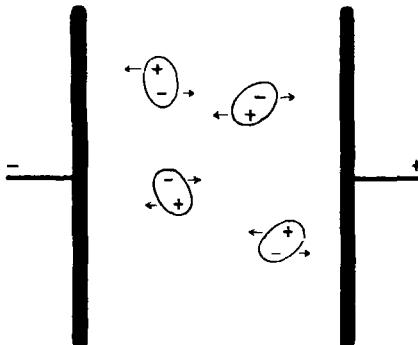
Da weitaus die meisten Moleküle natürliche Momente tragen, muß man im allgemeinen mit dem Vorhandensein eines Beitrages P_A rechnen. Allerdings läßt sich dieser Beitrag nicht ohne weiteres gesondert messen, wie es bei P_E der Fall war; man kennt auch nicht ähnliche Regelmäßigkeiten für seine Größe, ebensowenig seine Abhängigkeit vom Molekülbau. Wahrscheinlich ist P_A , ebenso wie P_E , nur sehr wenig von der Temperatur abhängig. Für die Größe von P_A ist jedenfalls ein ganz

anderer Komplex von Moleküleigenschaften maßgebend als für P_E .

Schon für festgehaltene Moleküle setzt sich also P aus zwei recht verschiedenartigen Beiträgen zusammen. Da wir hauptsächlich über Messungen an Flüssigkeiten zu sprechen haben, in denen die Moleküle beweglich sind, muß noch ein dritter Beitrag zu P besprochen werden, der nur bei beweglichen Dipolmolekülen in Frage kommt:

3. Die Orientierungspolarisation P_O .

Wie Abb. 7 zeigt, ist dieser Vorgang das genaue elektrische Gegenstück zu der Einstellung von permanenten Magneten in die Richtung von magnetischen Kraftlinien. Folgt ein natürliches Dipolmolekül dem in Abb. 7



Drehmomente, die ein elektrisches Feld auf Dipolmoleküle ausübt: Schema der Orientierungspolarisation beweglicher Dipole.

Abb. 7.

angedeuteten Drehmoment, so bedeutet diese Bewegung ganz offenbar auch eine Ladungsverschiebung, die zu P beitragen muß.

Die Einstellzeit dieser Art von Ladungsverschiebung ist um so größer, je zäher die Flüssigkeit ist; man darf annehmen, daß im allgemeinen höchstens 10^{-5} s in Frage kommt. P_O wird also mit seinem vollen Betrage in die Polarisation durch solche elektrische Schwingungen eingehen, deren Dauer größer als $\sim 10^{-7}$ s, d. h. deren Wellenlänge größer als rund 30 m ist. Dieser Umstand ist für die bequeme Messung von ϵ mit Hilfe elektrischer Schwingungen wichtig. Kapazitätsmessungen mit statischen Feldern gelingen nur, wenn das Dielektrikum ausgezeichnet gut isoliert. Gerade bei praktischen Anwendungen läßt sich dies aber durchaus nicht immer erreichen. Mißt man aber die Kapazität mit Wechselfeldern, d. h. mit elektrischen Schwingungen, so schadet eine vorhandene Leitfähigkeit um so weniger, je kürzere Zeit eine elektrische Spannung gleichen Sinnes am Dielektrikum liegt, d. h. je kleiner die Schwingungsdauer oder, was das gleiche bedeutet, je kürzer die Wellenlänge der Schwingung ist. Man wird also möglichst nahe an die sodann erläuterte Grenze herangehen; zur Zeit wird in dem Dielkomometer (Haardt u. Co., Düsseldorf) als wirksame Wellenlänge 150 m verwendet.

Für verdünnte Dipolgase oder Dipollösungen gilt nach Debye die Beziehung:

$$P_O = 0,62 \cdot 10^{40} \cdot \frac{\mu^2}{T}; \quad (7)$$

hiernach sind Momente $\mu > 0,5 \cdot 10^{-18}$ sicher nachweisbar. Zahlreiche Messungen an Gasen und Lösungen haben bereits eine recht umfangreiche Kenntnis gefördert, welche Moleküle natürliche Dipole sind, und in welcher Weise die Größe ihres Momentes von ihrer chemischen Konstitution abhängt⁴⁾. Wie schon erwähnt, sind weitaus die meisten Moleküle Dipole, und ein Beitrag P_O kommt also meistens in Frage; sobald nur das Moment μ

⁴⁾ Vgl. Aufsatz XIII dieser Reihe: O. Werner, Über das elektrische Moment der Moleküle, diese Ztschr. 43, 663 [1930].

den Wert $1 \cdot 10^{-18}$ überschreitet, wird P_O von durchaus beachtlicher Größe, in manchen Fällen ist es von allen Beiträgen zu P weitaus der bedeutendste. P_A und P_O hängen in der Weise zusammen, daß beide nur vorhanden sind, wenn das Molekül ein Dipol ist.

Nach diesen Ausführungen gilt also für P die allgemeine Zerlegung:

$$P = P_E + P_A + P_O. \quad (8)$$

Will man sich die Beziehung zwischen den beiden leicht messbaren Größen ϵ und n klarmachen, so schreibt man — vgl. (4a) und (5) — diese Gleichung:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot V = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot V + P_A + P_O. \quad (9)$$

Daher muß im allgemeinen, d. h. wenn $P_A + P_O > 0$, sein:

$$\epsilon > n_\infty^2 \quad (10)$$

Es sind also nur, allerdings wichtige, Sonderfälle⁵⁾, in denen die sogenannte Maxwellsche Beziehung gilt:

$$\epsilon = n_\infty^2$$

Nur wenige der gebräuchlichen Lösungsmittel besitzen elektrozentrisch gebaute Moleküle, was ja die Erfüllung einer ziemlich strengen Symmetrievereinigung bedeutet. Die wichtigsten dieser Stoffe enthält Tab. 1.

Tabelle 1. Dipolfreie Lösungsmittel.

Bezeichnung	ϵ bei 20 °	Bemerkungen
Hexan	1,890	{ ϵ steigt mit wachsender Zahl der CH_2 -Gruppen immer langsamer an
Heptan	1,926	
Octan	1,950	
Cyclohexan	2,005	
Höhere Paraffine . . .	ca. 2,1	
Dioxan	2,22	
CCl_4	2,24	
Benzol	2,28	
CS_2	2,64	

Im allgemeinen kann man sagen, daß organische Flüssigkeiten, deren DK größer als 3,5 ist, aus Dipolmolekülen bestehen. Keinesfalls darf man sich aber verleiten lassen zu glauben, die Abstufung der DK in der Reihe der organischen Flüssigkeiten spiegelt die Größe ihrer Dipolmomente wieder.

Zu b). Gerade um diese und ähnliche Fragen richtig zu diskutieren, wie nämlich die Meßgröße ϵ von den drei elektrischen Eigenschaften (P_E , P_A und P_O) und vom Molvolumen V abhängt, muß man die erweiterte Gleichung (4) heranziehen:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{P_E + P_A + P_O}{V} \quad (4b)$$

Auf Einzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden. Abb. 8 soll nur noch klarmachen, in welchem Maße ϵ anwächst, wenn sich $p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ um konstante Beiträge vermehrt. Wie man sieht, wird diese Abhängigkeit immer ausgesprochener, zu je höheren Werten von ϵ man gelangt. Eine bestimmte Änderung in P oder in V macht also im Zahlenwert einer großen DK sehr viel mehr aus als im Zahlenwert einer kleinen DK.

Einige, zum Teil auch für praktische Anwendungen wichtige Fragen seien noch gestreift. Homologe Reihen zeigen je nach dem betreffenden Verbindungstypus Unterschiede. Die DK der reinen normalen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zeigt mit der Zahl der CH_2 -Gruppen einen geringen Anstieg (vgl. Tab. 1); dieser Anstieg wird mit zunehmender Kettenlänge immer schwächer und geht schließlich in eine allmähliche Annäherung an einen Höchstwert über. In dieser

⁵⁾ In diesen Fällen ist ϵ verhältnismäßig wenig charakteristisch für einen Stoff; es ist aber selbst hier als Meßgröße doppelt so empfindlich wie n .

Reihe gibt es weder P_A noch P_O ; man weiß außerdem, daß P_E mit steigender Kettenlänge sehr regelmäßig zunimmt — nämlich um das bekannte CH_2 -Inkrement der Molrefraktion. Der erwähnte Anstieg von ϵ kann also nur davon herführen, daß V bei den ersten Gliedern verhältnismäßig größer ist als bei den späteren Gliedern; offenbar wird die Raumfüllung mit wachsender Kettenlänge immer vollkommener. — In homologen Reihen mit einer polaren Gruppe findet man dagegen eine oft recht auffallende Abnahme der DK mit wachsender Zahl der Methylgruppen. Das bekannteste Beispiel ist die Reihe: Wasser — aliphatische Alkohole, in der die DK außerordentlich stark abfällt (Tab. 2).

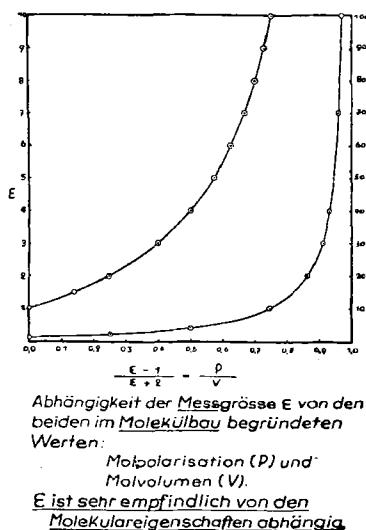


Abb. 8.

Tabelle 2. Polarisationsbilanz der Hydroxylverbindungen. (Wasser und aliphatische Alkohole.)

Formel	DK	P_E	$P_A + P_O$	V
HOH	80	3,7	13,8	18
CH_3OH	33,7	8,3	28,7	40,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	26,0	12,9	39,8	58,3
n-C ₃ H ₇ OH	21,8	17,5	48,2	74,8
n-C ₄ H ₉ OH	17,8	22,1	56,6	91,5
n-C ₇ H ₁₅ OH	6,7	35,9	57	139

Nach einer kleinen Unregelmäßigkeit in den ersten Gliedern wächst auch hier der Quotient P_E/V an und damit auch der Brechungsindex. $P_A + P_O$ wächst zwar ebenfalls; bei den ersten Gliedern bedeutet aber diese, absolut genommen noch kleine, Summe im Verhältnis zu P_E und zu V viel mehr als bei den späteren Gliedern. Die DK des Wassers ist also durchaus nicht deswegen abnorm groß, weil die elektrischen Eigenschaften $P_A + P_O$ absolut genommen besonders groß wären, sondern nur deswegen, weil diese Summe relativ groß im Verhältnis zu P_E und zu dem Molvolumen ist.

Es liegt in der Natur der Sache, daß für Flüssigkeiten die Abhängigkeit des Zahlenwertes der DK von der chemischen Zusammensetzung nicht in kurzen Faustregeln formuliert werden kann; für praktische dielektrische Arbeiten ist eine Liste der DK-Werte unentbehrlich. Dieser Umstand hat sicherlich die Einbürgерung der DK-Messungen für praktische Zwecke wesentlich erschwert.

II. Anwendungen.

a) **Messung der DK.** Über die technisch ausgearbeitete Form eines Gerätes für DK-Messungen wird gleichzeitig an anderer Stelle berichtet⁹⁾. Für praktische Zwecke empfiehlt sich besonders ein Gerät nach dem Überlagerungsprinzip, ähnlich wie sich solche Anordnungen im letzten Jahrzehnt schon bei vielen wissenschaftlichen Arbeiten bewährt haben. Will man nämlich die analytischen Möglichkeiten voll ausnützen, so muß man, wie aus verschiedenen Beispielen hervorgehen wird, ebensogut große DK-Bereiche umfassen, wie auch recht kleine DK-Unterschiede messen können. Der Bereich von praktisch wichtigen DK-Werten ist ja besonders groß, er erstreckt sich von 2—100. Man wird also im allgemeinen über eine Grobskala und über eine Feinskala verfügen müssen. Die Empfindlichkeit von Messungen läßt sich bei Überlagerungsgeräten nahezu beliebig stei-

gern; wie weit man dies in einem gegebenen Fall ausnutzen will, hängt meistens davon ab, ob man einen Thermostaten verwendet oder nicht.

Die im folgenden beschriebenen Anwendungen beziehen sich ausschließlich auf Messungen, die man bei üblicher Vorsicht ohne Thermostaten ausführen kann. Mit Hilfe eines geeichten zuverlässig arbeitenden Gerätes läßt sich eine DK-Messung ebenso leicht und rasch ausführen wie eine Dichtemessung durch Spindeln. Die Einstellung des Gerätes erfolgt dabei meistens akustisch (am Telefon oder am Lautsprecher), kann jedoch leicht auch für Ablesen oder Registrieren eingerichtet werden. Die richtige Anpassung der Empfindlichkeit eines Gerätes an die verschiedenen praktischen Aufgaben wird im folgenden stets ange deutet werden. Abb. 9 zeigt das Schema eines einfachen Meßgefäßes für Flüssigkeiten vom Typus eines Zylinder kondensators, dessen Form auf einen Vorschlag von Dr. Waldschmidt zurück geht. Für die Füllung von Meßzellen dieser Art ist je nach der Empfindlichkeit eine Menge von 1—30 cm³ nötig⁷⁾.

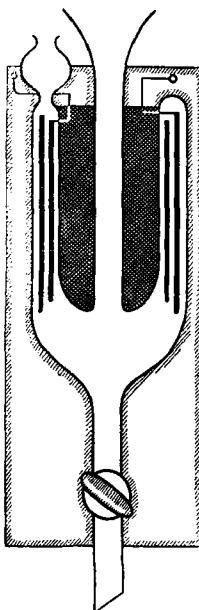


Abb. 9. Schema einer Meßzelle für Flüssigkeiten.

b) Anwendungen von DK-Messungen zur Untersuchung von Flüssigkeiten.

Die Verfolgung der DK während eines Reinigungsprozesses soll zunächst vorgeführt werden. Wegen der charakteristischen Werte der DK eignet sich ja diese Eigenschaft ganz besonders dazu, die Reinheit oder die erwünschte Beschaffenheit einer Flüssigkeit zu überwachen. In dem Beispiel handelt es sich darum, ein technisches Dioxan so weit zu reinigen, daß man aus ihm schließlich ein Produkt von höchstem Reinheitsgrad erhalten konnte. Hierzu wurde das technische Produkt zunächst durch Destillation in acht gleich große Fraktionen zerlegt. Abb. 10 zeigt die Siedepunkte dieser acht

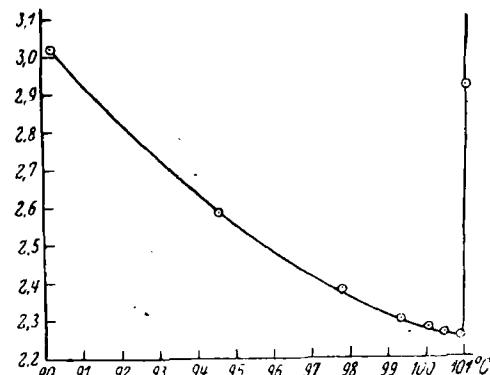


Abb. 10. Ermittlung des Siedepunktes eines reinen Stoffes aus der DK-Messung von Fraktionen eines noch stark verunreinigten Ausgangsmaterials.

Teile und gleichzeitig — mit mittlerer Empfindlichkeit gemessen — ihre Dielektrizitätskonstanten. In diesem Falle ist es überwiegend wahrscheinlich, daß alle Verunreinigungen, sowohl die des Vorlaufs als auch die des Nachlaufs, eine höhere DK besitzen als das reine Dioxan, das ja zu den verhältnismäßig wenigen Stoffen ohne festes Dipolmoment gehört. Die Kurve zeigt, daß der Sdp. des reinen Stoffes nahe bei 101° liegen muß, was

⁷⁾ Geräte für die DK-Messung nach dem Überlagerungsprinzip (Dielkometer) und alles Zubehör liefert die Firma Haardt u. Co. A.-G., Düsseldorf, Reichstr. 37/39.

also ohne jede weitere chemische Arbeit aus der DK-Messung allein gefolgt werden konnte.

Kleine Mengen von Dipolstoffen erhöhen meistens die DK von dipolfreien Lösungsmitteln recht deutlich; dielektrische Messungen sind also zur Überprüfung der Reinheit gerade der in Tab. 1 aufgeführten Flüssigkeiten besonders günstig.

In Abb. 11 ist das Ergebnis der dielektrischen Über-

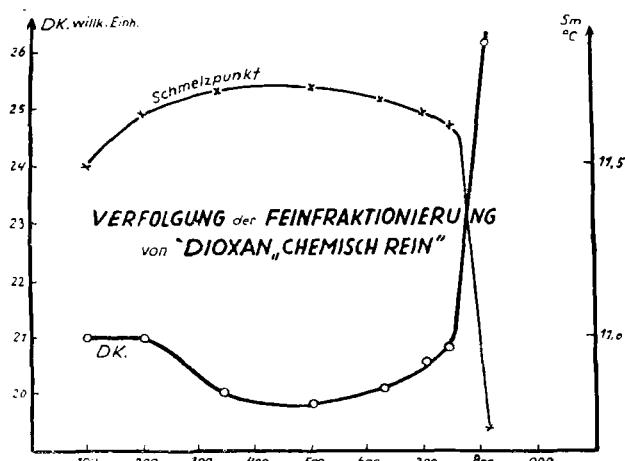


Abb. 11. Destillation eines „Dioxan chem. rein“, am Dielkomometer verfolgt.

wachung der letzten Reinigung des gleichen Dioxans niedergelegt. Bei diesem Produkt war eine Änderung der Übergangstemperatur während der Destillation nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. Daher wurde zur Kennzeichnung der Reinheit noch der Gefrierpunkt jeder Fraktion etwa auf $0,02^\circ$ gemessen. Aus der Abb. geht hervor, daß hier die rasche Messung der DK die gleichen Dienste leistet wie die viel umständlichere Gefrierpunkt-messung (Versuche von Dr. Büll.).

Zur laufenden Verfolgung von Destillationen besonders gut geeignet sind Gefäße nach Abb. 12, sog. Durchlaufzellen. Je nach der Menge des Destillates läßt man es ganz oder einen passenden Bruch-

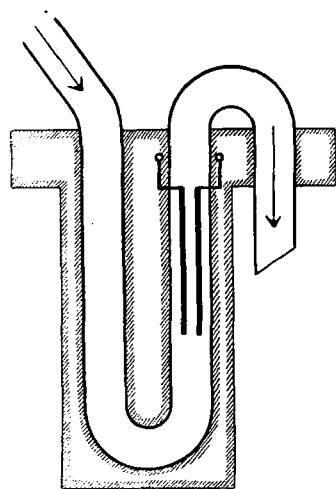


Abb. 12. Schema einer Durchlaufzelle für die Verfolgung von Destillationen.

Die Zellen können in einem Dewar-Gefäß untergebracht werden. Für Vakuumdestillationen werden Zu- und Abflußrohr durch ein Druckausgleichsrohr verbunden.

teil ständig durch die Zelle fließen. Für feinere präparative Arbeiten, für Probeanalysen an kleinen Mengen u. ä. sind bereits Modelle bis zu etwa 1 cm^3 Fassungsvermögen benutzt worden.

Solange während einer Destillation ein einheitlicher reiner Stoff übergeht, ist in der Kurve, die die DK-Werte

gegen die Übergangstemperaturen wiedergibt, ein horizontales Stück zu erwarten, das natürlich auch einmal nur kurz sein kann; es kann sich dabei, je nach der Natur der vorhandenen Verunreinigungen des Vorlaufs bzw. des Nachlaufs um ein Minimum oder um ein Maximum oder um eine Wendetangente handeln. Beispiele für Minima sind: Technisches Dioxan, technisches trans-Dichloräthylen^{a)}; ein deutliches Maximum fand sich bei technischem cis-Dichloräthylen^{b)}. Für eine Wendetangente ist uns bisher zufällig noch kein Beispiel begegnet.

Sehr deutlich werden die Eigenheiten der beschriebenen „verschärften Siedeanalyse“ bei spritthalogenen Kraftstoffen, wofür meistens ziemlich grobe Messungen genügen werden. Verfolgt man die DK eines Destillates mit Hilfe einer Durchlaufzelle, so erhält man in der gleichen Zeit, die man für eine einfache Siedeanalyse benötigt, eine zweite charakteristische Eigenschaftskurve, aus der die Zusammensetzung auch kleiner Fraktionen in vielen Fällen nahezu eindeutig hervorgeht. Abb. 13 zeigt das Ergebnis einer verschärften Siede-

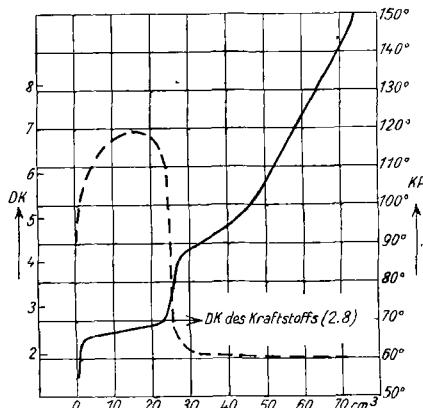


Abb. 13. Verschärftes Siedeanalyse von 80 cm^3 Aral; Durchlaufzelle von 1 cm^3 Inhalt. — DK-Kurve, — Siedekurve.

analyse von 80 cm^3 Aral, das durch eine Durchlaufzelle von 1 cm^3 Inhalt destilliert wurde; die DK des Arals betrug 2,8. Die Siedekurve zeigt zwei Knickstellen; die DK-Kurve erläutert diese Knickstellen dahin, daß die gesamte Alkoholmenge in dem ersten sanft ansteigenden Ast der Siedekurve übergegangen ist, daß also der zweite Knick nichts mit dem Alkoholgehalt zu tun hat.

Welche Konstitutionsunterschiede sich mit Hilfe einfacher DK-Messungen (d. h. ohne Thermostaten) noch feststellen lassen, zeigen folgende Messungen an sehr reinen Kohlenwasserstoffen, die uns das Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen liebenswürdigerweise zur Untersuchung übersandt hat. In diesen Messungen, die ebenfalls Dr. Büll durchgeführt hat, betrugen 100 Teile der Feinskala rund 3% der DK.

Tabelle 3. DK von isomeren Kohlenwasserstoffen.

Stoff	DK	Differenz in Teilstichen Feinskala
a) Einfluß der Verzweigung bei isomeren Octanen.		
n-Octan	1,950	
2, 2, 4-Trimethyl-pentan .	1,938	36,1
3-Methyl-heptan	1,944	17,8
b) Stellungsisomere des Cyclohexans.		
Cyclohexan	2,000	
m-Dimethyl-cyclohexan .	2,033	54,6
o-Dimethyl-cyclohexan .	2,035	4,6

^{a)} Diese Kurven sind in einer demnächst in der Zeitschr. physikal. Chem. erscheinenden Arbeit von R. Büll enthalten.

Für alle genügend isolierenden Flüssigkeiten bedeutet jedenfalls die DK eine leicht zugängliche physikalische Meßgröße; oft wird sie, im Vergleich mit den ähnlich bequem zugänglichen Größen der Dichte und des Brechungsindex, ausgesprochene Vorteile besitzen. Tab. 4 zeigt hierfür als Beispiel die Unterschiede dieser Konstanten für Essigsäure und für ihr Anhydrid.

Tabelle 4.

Eigenschaft	Eisessig	Essigsäure-anhydrid	Differenz %
$s_{4^{\circ}}^{20^{\circ}}$	1,049	1,082	+ 3
n_D	1,3719	1,3904	+ 1,3
$\epsilon_{20^{\circ}}$	6,4	20,5	+ 69

Für eine genaue Analyse solcher Mischungen aus zwei Stoffen muß natürlich die Mischungskurve bekannt sein, was aber in den meisten Fällen, besonders wenn es sich um immer wiederkehrende Anwendungen handelt, eine Arbeit ist, deren Umfang nicht stark ins Gewicht fällt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß zur vollständigen Analyse eines Gemisches aus n Stoffen die Kenntnis von $n-1$ physikalischen Eigenschaften genügt. Jede ternäre Mischung läßt sich also aus der Kenntnis von zwei Eigenschaften analysieren, was durch einfache graphische Methoden wesentlich erleichtert werden kann. Die DK wird hierbei, wegen ihrer ungewöhnlich ausgeprägten Abhängigkeit von der chemischen Konstitution, in vielen Fällen besonders gute Dienste tun können. Zur Beurteilung des nach modernen Verfahren hergestellten absoluten Alkohols sind die zwei Stoffe Wasser und Trichloräthylen in Alkohol zu analysieren. Beide erhöhen die Dichte, was also keine besonders günstige Voraussetzung für eine physikalische Analyse bedeutet; dagegen erhöht Wasser die DK des Alkohols, während Trichloräthylen sie erniedrigt, so daß man erwarten kann, aus der gleichzeitigen Messung von Dichte und DK eine in gewissen Grenzen brauchbare Schnellanalyse der ternären Mischungen ableiten zu können.

Schließlich ist es ohne weiteres ersichtlich, daß man auch dielektrisch titrieren kann. Hierfür sollen in nächster Zeit einige Beispiele veröffentlicht werden.

c) Anwendungen zur Untersuchung von festen Stoffen.

1. Überwachung der Korngröße von Pulvern.

Diese Untersuchungen können in zweierlei Weise ausgeführt werden. Abb. 14 zeigt zunächst eine Meßzelle,

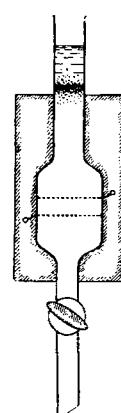


Abb. 14. Schema einer Meßzelle für Korngrößenprüfung.
Sie trägt horizontale dünnrädrige Netzelektroden, durch welche die fraktionierte Sedimentation vor sich geht.

in der ein oben eingebrachtes Pulver langsam herabsinkt und sich allmählich in Fraktionen verschiedener Korn-

größe zerlegt. Selbstverständlich ist zur Vermeidung von Störungen notwendig, daß das Pulver von der Flüssigkeit nicht merklich gelöst, aber möglichst zuverlässig benetzt wird, und für den Meßeffekt ist es vorteilhaft, wenn zwischen der DK des Pulvers und der DK der Flüssigkeit ein möglichst großer Unterschied besteht. Hat man ein Pulver einheitlicher Korngröße, das eine höhere DK als die Flüssigkeit besitzt, so wird die gut zusammenhängende bleibende Wolke einen Meßeffekt hervorrufen, wie ihn die Kurve a in Abb. 15 andeutet: Es wird sich ein ziem-

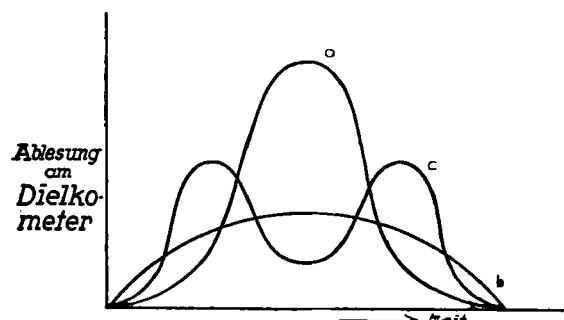


Abb. 15. DK-Ablesung an der Zelle Abb. 14 aufgetragen gegen die Zeit, für drei Pulver verschiedener Korngrößenverteilung.

lich scharf ausgeprägtes Maximum in Abhängigkeit von der Zeit ergeben; ist die Korngröße des Pulvers dagegen nicht einheitlich, so wird die Wolke im Laufe der Zeit immer mehr verwaschen werden, die groben Körner werden zuerst zwischen die Kondensatorbelegungen gelangen, während die feinen Körner erst später zur Messung beitragen, es können dann Kurven wie b oder c entstehen. Eine andere Form der Sedimentationsbeobachtung erläutern die Abb. 16 und 17. In einer Zelle (Abb. 16)

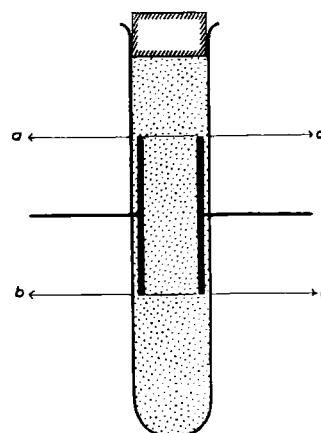


Abb. 16. Schema einer Sedimentationszelle.

wird vor Beginn des Versuches die Mischung aus Bezugsmittel und festem Pulver bis zur gleichmäßigen Verteilung des Pulvers durchgeschüttelt oder -gerührt. Den DK-Meßeffekt in Abhängigkeit von der Zeit zeigt Abb. 17 an zwei kennzeichnenden Beispielen. Ein Pulver einheitlicher Korngröße (a) wird in allen Teilen der Zelle praktisch gleich schnell sinken; es wird also eine gewisse Zeit, a Minuten, vergehen, bis die ersten Körner am oberen Ende der Kondensatorbelegungen angekommen sind. Ist auch in diesem Falle die DK des Pulvers größer als die der Flüssigkeit, so wird von diesem Moment an die DK des Mischkörpers zwischen den Kondensatorbelegungen gleichmäßig mit der Zeit absinken, bis der Moment b erreicht ist, von dem ab sich kein Pulver mehr zwischen den Belegungen befindet. Pulver einheitlicher Korngröße liefert also eine Gerade. Dagegen wird ein Pulver uneinheitlicher Korngröße immer eine gekrümmte Kurve liefern müssen; die untere Darstellung

in Abb. 17 zeigt dies so deutlich, daß eine weitere Erläuterung unnötig sein dürfte. In besonderen Versuchen erwies es sich ohne weiteres als möglich, die Identität von Sandproben festzustellen. Versuche über die quantitative Zuordnung bestimmter Sinkgeschwindigkeiten zu Korngrößen sind im Gange. Hierbei ist natürlich auf Temperaturkonstanz zu achten, die durch einen Flüssigkeitsmantel um die Zellen aufrechterhalten wird.

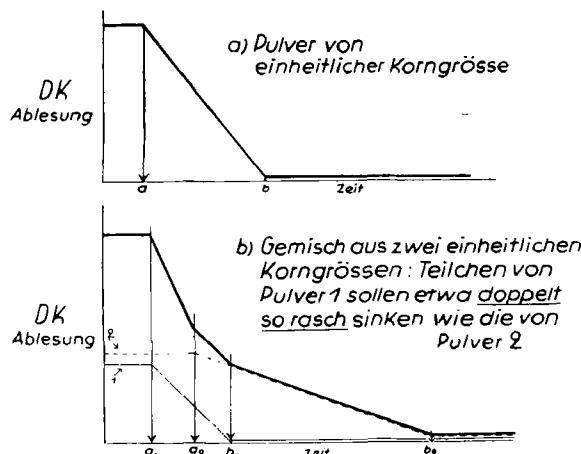


Abb. 17. DK-Sedimentationskurven zur Prüfung der Gleichmäßigkeit von Pulvern mit der Zelle der Abb. 16.

Damit solche Sedimentationsversuche mit Pulvern verschiedener Dichte und Korngröße gelingen, ist es notwendig, die Zähigkeit des Benetzungsmittels in gewissen Grenzen verändern zu können, ohne daß dabei die DK der Flüssigkeit nennenswerte Veränderungen erleidet. Hat man Pulver hoher DK, so wird man aus meßtechnischen Gründen Flüssigkeiten von niedriger DK vorziehen; dabei gilt es aber außerdem noch immer, die Benetzung des Pulvers sicherzustellen. Gut bewährt haben sich als Mischungen niedriger DK solche aus Paraffinöl und Dioxan, wobei der Zusatz des letzteren Stoffes (s. u.) wichtig ist, um eine gute Benetzung zu gewährleisten. Wie aus Tab. 1 bekannt ist, besitzen ja beide Flüssigkeiten sehr niedrige und nur sehr wenig verschiedene DK-Werte. Will man in wässriger Phase arbeiten, so empfehlen sich Mischungen aus Dioxan und Wasser, die ebenfalls in allgemeinen eine gute Netzfähigkeit besitzen. Vorteilhafterweise wird man solche Mischungen nehmen, deren DK in der Nähe von 40 liegt, so daß man für die Veränderung der Zähigkeit — die ja notwendig ist, um sich der bestgeeigneten Fallgeschwindigkeiten zu versichern — Zusätze von Glycerin anwenden kann, dessen DK auch in der Nähe von 40 liegt. Da die beiden empfohlenen Flüssigkeitsmischungen auch recht verschiedene Lösungseigenschaften besitzen, wird man in vielen Fällen entweder mit der einen oder der anderen auskommen; es ist aber sicherlich notwendig, auch noch andere Flüssigkeiten zu ähnlichen Zwecken heranzuziehen.

2. Überwachung der Dicke von Drähten oder Bändern.

Eine Einrichtung zur Überwachung der Dicke von Drähten oder Bändern, die Dr. Waldschmidt im Röhren-

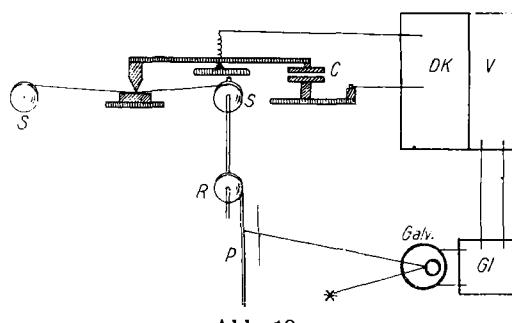


Abb. 18.

Schema einer dielektrischen Dickenkontrolle von Drähten und Bändern.
Erl.: S Spanvorrichtung und Bewegung des Objekts; C Meßkondensator;
DK DK-Gerät; V Verstärker; Gl Gleichrichter; P Lichtempfindliches Papier;
R Trommel für P, die mit S gekoppelt gedreht wird.

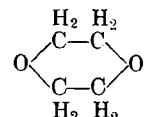
laboratorium der Firma Radio A.-G. D. S. Loewe, Berlin-Steglitz, entwickelt hat, sei nur kurz an einer Skizze (Abb. 18) erläutert. Die Dickenschwankungen des zu messenden Gegenstandes, der kontinuierlich zwischen einer Platte und einem Fühlhebel durchläuft, werden mit Hilfe einer Übersetzung, die ähnlich einem Waagebalken arbeitet, in Schwankungen der Kapazität C übertragen. Der Meßeffekt wird durch einen Gleichrichter Gl auf das Registriergalvanometer geleitet und kann aus der Ablesekurve zur laufenden Kontrolle entnommen werden.

3. Das Exluanverfahren.

(Verfahren zum Vergleich von Wasserbindungsvermögen und mechanischem Aufbau fester Stoffe sowie zur quantitativen Wasserbestimmung in festen und in wasserreichen Systemen.)

Die angedeuteten Aufgaben lassen sich alle auf Grund der schon oben erwähnten Tatsache lösen, daß man sehr kleine Mengen von Dipolstoffen, sobald sie in dipolfreien Lösungsmitteln gelöst sind, verhältnismäßig leicht dielektrisch bestimmen kann. Allerdings zeigen die meisten Lösungsmittel, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, das denkbar kleinste Lösungsvermögen für den wichtigsten Dipolstoff, das Wasser, sie sind ausgesprochen hydrophob. Nur das Dioxan mischt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in allen Verhältnissen.

Verständlich wird dieses Verhalten durch die Betrachtung seiner chemischen Konstitution:



Nach dieser Formel ist es also ein Doppelätther. Das Molekül vereinigt offenbar in denkbar einfachster Weise die beiden wichtigsten allgemeinen Lösungsmittelleigenschaften; die beiden Äthergruppen sind hydrophil, während die zwei, allerdings kurzen, Paraffinteile organophil, hydrophob sind. Die Anwendung des Dioxans erfordert ein verhältnismäßig reines Produkt, wie es bisher im Handel nur von einer einzigen Stelle^{a)} angeboten wird; insonderheit muß das Produkt frei von Aldehyd sein, und man soll sich davon überzeugen, daß der Schmelzpunkt oberhalb 11° liegt. Über die Reinigung von Dioxan und die physikalischen Eigenschaften der reinsten bisher erhaltenen Produkte soll an anderer Stelle gemeinsam mit R. Büll berichtet werden. Dielektrisch und kryoskopisch kontrollierte Reinigung (Abb. 11) führt zum Fp. 11,83 ± 0,05°. Nach unseren Erfahrungen ist die Haltbarkeit reinen Dioxans in jeder Hinsicht besser als die der technischen Produkte.

Wenn sich auch Dioxan lückenlos mit Wasser mischt, darf man es doch nicht zu den Stoffen rechnen, deren praktischer Gebrauch durch übermäßig starke Hygroskopizität erschwert wird. Dies geht aus den Partialdampfdruckkurven der Mischungen von Wasser und Dioxan deutlich hervor, auf die hier nicht eingegangen werden kann; noch drastischer vielleicht aus unserem Befund, daß die Lösungswärme kleiner Wassermengen in viel Dioxan negativ ist.

Für die folgenden Anwendungen wurde stets reines Dioxan (Fp. höher als 11,4°) benutzt, das schon ausgedehnte Anwendungen ermöglicht; zur Verallgemeinerung der beschriebenen Verfahren ist es aber darüber hinaus notwendig, Lösungsmittel zur Verfügung zu haben, deren DK ähnlich niedrig wie die des reinen Dioxans ist, die sich aber etwa bezüglich ihrer Hygroskopizität oder ihrer Aufnahmefähigkeit für bestimmte Stoffe oder auch bezüglich anderer Eigenschaften anders verhalten. Als gemeinsame Bezeichnung für diese Klasse von Lösungsmitteln, deren Grundkomponente bisher stets reines Dioxan darstellt, möchten wir den Namen **Exluane** vorschlagen. Die Hygroskopizität des Dioxans kann man

^{a)} Haardt & Co., Düsseldorf, Reichsstr. 37/39.

unter Beibehaltung der niedrigen DK durch Zusätze von Paraffinen nach Belieben vermindern; daß man die Viscosität für Exluane, die in Sedimentationsversuchen verwendet werden sollen, ebenso bei praktisch konstanter DK durch Zugabe von Paraffinöl planmäßig verändern kann, ist schon oben angedeutet worden. Nicht ganz vermeiden lassen sich gewisse Erhöhungen der DK, wenn man gezwungen ist, Exluane relativ hoher Hygroskopizität herzustellen; man muß hier als Zusätze entweder Alkohole, z. B. Amyl- oder Hexylalkohol, nehmen, in manchen Fällen auch Eisessig oder Propionsäure.

Um die analytischen Möglichkeiten der Exluaverfahren zu erläutern, sei darauf hingewiesen, daß eine Beimengung von 1% Wasser zu reinem Dioxan die DK um rund 12% steigert. (Durch Zusätze kann dieser Effekt quantitativ erheblich verändert werden, weshalb auch unbedingt von reinem Dioxan ausgegangen werden muß.) Aus vielen Gründen empfiehlt es sich, bei der Exluaverfahren nicht mehr Wasser als 1% von dem Lösungsmittel aufnehmen zu lassen. Man wird also so arbeiten, daß man die Feinskala des DK-Gerätes direkt in Prozenten Wassergehalt eicht. Sehr oft wird man stets dieselbe Menge, z. B. 30 cm³, feuchten Exluans zu analysieren haben; dann kann man die Feinskala direkt in Milligramm Wasser, berechnet auf diese Gesamtmenge feuchten Exluans, eichen. Genau wie bei Konzentrationsmessungen mit dem Refraktometer, stellt man sich eine Reihe von Eichlösungen synthetisch dar. Gebrauchtes reines Dioxan, das nichts anderes als Wasser enthält, läßt sich leicht regenerieren; im Laboratorium empfiehlt sich hierfür in erster Linie zum Vortrocknen frisch entwässertes CaCl₂ oder Kaliumhydroxyd in Tablettenform, dann Natrium.

Bei allen folgenden Beispielen wird vorausgesetzt, daß reines Dioxan, mit dem sie als Vorbild für das Verhalten der gesamten Exluangruppe ausgeführt sind, aus den untersuchten festen Stoffen nichts anderes herauslöst als Wasser. Um zu prüfen, ob ein gegebener Stoff überhaupt nach diesem Verfahren untersucht werden darf, hat man also gewisse Vorversuche anzustellen. Der erste Versuch sei als Nullversuch bezeichnet: den durch Stehenlassen über stets frischgehaltenem P₂O₅ — wenn ohne Schädigung möglich, unter gleichzeitiger milder Erwärmung (etwa 40—50°) durch eine in den Exsikkator eingebaute Heizplatte — entwässerten Stoff übergießt man mit trockenem Dioxan; dann darf kein meßbarer Effekt an der Feinskala des DK-Gerätes zu bemerkern sein, d. h. das Dioxan darf nach 15—30 min nichts dielektrisch Bemerkbares aufgenommen haben.

Dieser Nullversuch genügt aber noch nicht; es kann nämlich vorkommen, daß zwar trockenes Dioxan nichts aus dem entwässerten Stoff aufnimmt, daß aber feuchtes Dioxan ein gewisses merkliches Lösungsvermögen für störende Stoffe (d. h. andere Stoffe als Wasser, die die DK des feuchten Dioxans erhöhen) besitzt. Es muß daher ein ähnlicher Versuch, wie er mit trockenem Dioxan gemacht wurde, auch mit feuchtem Dioxan gemacht werden. Hierbei kann dreierlei eintreten: 1. kann die DK des feuchten Dioxans zunehmen; dann muß, wie befürchtet, das feuchte Dioxan einen störenden Stoff aufgenommen haben; 2. kann die DK des feuchten Dioxans abnehmen, was im allgemeinen darauf hindeutet, daß der Stoff Wasser aus dem feuchten Dioxan aufnimmt (entweder an seine Oberfläche adsorbiert, oder in sein Inneres aufnimmt, sei es durch Quellung, sei es in der Form chemischen Einbaues); 3. kann aber auch die DK des feuchten Dioxans unverändert bleiben, was man wohl im allgemeinen als Anzeichen dafür ansehen darf, daß keine der beiden oben angeführten Störungen eingetreten ist (gegenseitige Komensation von 1. und 2. kann leicht an weiteren Kontrollversuchen erkannt werden, auf die wir hier nicht eingehen können).

Stoffe, die die beiden beschriebenen Prüfungen bestanden haben, können nun auf folgende Eigenschaften untersucht werden.

a) Vergleich des Wasserbindungsvermögens von Oberflächen.

Übergießt man einen entwässerten Stoff zunächst mit trockenem Dioxan und gibt dann zu dieser Mischung Wasser, so wird sich im allgemeinen nach kurzer Zeit ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt haben. Wir sehen hier zunächst davon ab, daß in irgend-einer Form Wasser auch in das Innere des Stoffes ein-

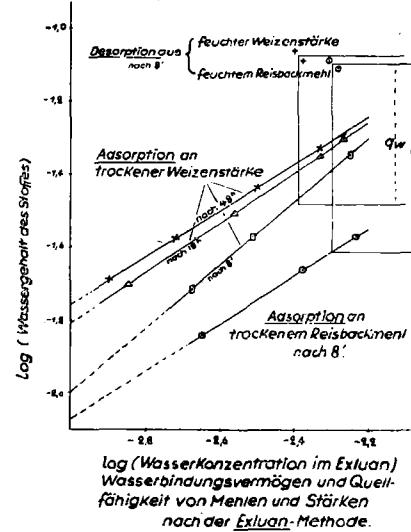


Abb. 19. Wasseraufnahme und -abgabe von quellfähigen Stoffen.

dringt. Die Verteilung von Wasser zwischen den Oberflächen verschiedener Stoffe und Dioxan lässt sich dielektrisch sehr bequem und genau messen. In besonderen Versuchen hat Dr. Dengel gewisse Mehl- und Stärkepräparate untersucht und gefunden, daß sich die Wasseraufnahme durch die Oberfläche solcher Stoffe recht gut nach Freundlich durch eine Gerade im logarithmischen Netz wiedergeben lässt. Die Messungen wurden jeweils nach 8 min mäßigen Schüttelns gemacht und sind für Weizenstärke und Reismehl in Abb. 19 wiedergegeben. An den Versuchen mit Weizenstärke sieht man übrigens sehr gut, daß hier nach der ersten, verhältnismäßig recht raschen Wasseraufnahme durch die Oberfläche (wobei die Hauptmenge Wasser aufgenommen wird) eine zweite Phase der Wasseraufnahme folgt, die viel langsamer voranschreitet und erst nach vielen Stunden allmählich ihr Ende erreicht hat. Es lassen sich also in gleicher Weise Quellungsvorgänge dielektrisch verfolgen.

Praktisch wird das Präparat mit einer so großen Dioxanmenge in Berührung gebracht, daß man aus ihr genügend viele Proben zur dielektrischen Analyse im Laufe der Zeit entnehmen kann. Bei manchen Präparaten ist es möglich, das Dioxan zur Analyse durch eine Glasfilterpipette abzusaugen; in anderen Fällen kann man absitzen lassen, u. U. zentrifugieren. Die Messung selbst dauert nur etwa eine halbe Minute.

In Abb. 19 ist noch eingetragen, wie groß die Unterschiede q_w, q_R der Wassergehalte sind, einerseits, im Adsorptionsversuch gefunden, für ein trockenes Präparat, dem das Wasser zur Aufnahme aus feuchtem Dioxan dargeboten wurde; andererseits, im Desorptionsversuch gefunden, für ein Präparat, das vorher nahezu bis zur Sättigung mit Wasserdampf angefeuchtet war und dann mit trockenem Dioxan übergossen wurde. Im letzteren Fall wird nach kurzer Zeit nur das oberflächlich adsorbiert gewesene Wasser in das Dioxan gegangen sein. Die Differenz dieser beiden Zahlen, die für Dioxan gleicher Wasserkonzentration gelten, gibt ein Maß für die Wasseraufnahme in das Volumen des gequollenen Stoffes, in diesem Falle also für seine Quellfähigkeit. Offenbar lässt sich in ähnlicher Weise auch der chemische Wasser-einbau zeitlich verfolgen, z. B. das Löschen von Kalk, die

Wasseraufnahme von Zementen usw. Auch hier kann die Menge aufgenommenen Wassers, es kann aber auch ebensogut die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme Gegenstand der Messung sein, je nachdem, welche Größe für die Kennzeichnung des betreffenden Stoffes wichtiger ist.

b) Diese letzterwähnten Messungen weisen auf eine weitere Aufgabe, da die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme in allen diesen Fällen merklich abhängt von der Feinheit der mechanischen Zerteilung des Stoffes; d. h. also je nach dessen Natur, entweder von seiner Korngröße, Faserlänge, von der Aufrauhung seiner Oberfläche usw. Im allgemeinen stellt sich das Gleichgewicht um so rascher ein, je feiner die mechanische Zerteilung ist. Besonders deutlich haben dies Versuche an Zellstoff ergeben; während bei feingeraspeltem Material sich das Gleichgewicht in unmeßbar kurzer Zeit einstellt, so daß man schon nach einer halben Minute praktisch mit Gleichgewicht rechnen kann, dauert es bei ungeraspeltem Material bis zu Stunden. Gerade die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (also entweder der Wasseraufnahme in das trockene Material aus feuchtem Dioxan oder die Wasserabgabe aus dem feuchten Material an trockenes Dioxan) scheint übrigens nach Vorversuchen an Zellstoffen verschiedener Qualität, aber gleicher mechanischer Zerteilung, eine auch für die Qualität sehr kennzeichnende Eigenschaft zu sein.

c) Aus den beschriebenen Versuchen wird bereits deutlich geworden sein, unter welchen Umständen man mit Hilfe des Exluanverfahrens brauchbare Schnellwasserbestimmungen ausführen kann: hierzu muß erstens das Gleichgewicht der Verteilung des Wassers weitaus zugunsten des Dioxans liegen, zweitens muß der Stoff mechanisch in einem genügend fein zerteilten Zustand sein, so daß sich das Gleichgewicht innerhalb kurzer Zeit einstellt. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so kann man in beiden Punkten nachhelfen: die Gleichgewichtslage läßt sich durch die Wahl eines möglichst hygroskopischen Exluans verbessern; die Einstellzeit des Gleichgewichts läßt sich durch Zerkleinern des feuchten Materials (am besten unter Exluan, um Verdampfungsverluste zu vermeiden, s. u.) abkürzen.

Ob das Gleichgewicht günstig liegt, kann man aus dem zweiten allgemeinen Kontrollversuch (s. o.) leicht ersehen. Schon dort hatten wir als zweite Möglichkeit angeführt, daß die DK feuchten Dioxans bei der Berührung mit dem entwässerten Stoff abnehmen kann, und daß diese Erscheinung auf eine Aufnahme des Wassers aus dem feuchten Dioxan an die Oberfläche oder in das Innere des Stoffes zurückzuführen sei wird. Dies darf offenbar keinesfalls eintreten, wenn man an einem Stoff eine Schnellwasserbestimmung auszuführen beabsichtigt. Im Gegenteil muß man in solchen Fällen noch einen dritten Versuch machen: Man muß einen zunächst so sorgfältig, wie oben beschrieben, entwässerten Stoff mit einer genau bekannten Menge Wasser beladen (entweder durch längeren Aufenthalt in einem Raum bekannter relativer Feuchtigkeit, oder direkt durch Zutropfenlassen von Wasser zu dem entwässerten Stoff), dann mit wasserfreiem Dioxan übergießen und nachprüfen, ob sich tatsächlich die gesauerte zugegebene Wassermenge im Dioxan findet. Fällt dieser Versuch positiv aus, so hat sich bisher in allen Fällen die einfache Schnellwasserbestimmung, die dem letztgenannten Versuch vollständig gleicht, vorzüglich bewährt. Schon für eine ganze Anzahl von Stoffen liegen Versuchsergebnisse vor. Zur Demonstration eignet sich besonders Sand, etwa Seesand, dessen Wassergehalt in so wenig Zeit zu bestimmen ist, wie die notwendige Wägung des feuchten Materials, das Übergießen mit Dioxan und die Entnahme des feucht gewordenen Dioxans, sowie die praktisch ohne Zeitverlust auszuführende DK-Messung benötigen.

Die Eigenheiten dieser Methode sind offenbar. Die Wasserentnahme erfolgt in äußerst milder Weise und

doch recht rasch, so daß also sowohl die Nachteile der oft zu brutal wirkenden Trockenschrankmethode als auch der große Zeitbedarf der milder Exsikkatormethode vermieden werden.

Die Probeentnahme wird je nach der Beschaffenheit des wasserhaltigen Systems etwas verschieden zu gestalten sein. Pulver, Fasern u. ä. wird man in kleine Schliffstopfensflaschen einwägen, in die man später das Dioxan bzw. Exluan zugibt und durch deren Hals man das feucht gewordene Dioxan mit Hilfe einer Pipette entnehmen kann. Als Beispiele für derart durchgeführte Messungen seien in Tabelle 5 die Zahlen für einige technische feinpulverige Materialien angeführt, die ohne weitere Erläuterung verständlich sein werden. Die Versuche sind als Kontrollversuche, wie sie soeben beschrieben wurden, durch Dr. Büll ausgeführt worden.

Tabelle 5.
Wasserabgabe von feinpulverigen Stoffen an Dioxan.

Menge g	Material	Anfäng- licher*) Wasser- gehalt %	Zugege- benes Wasser mg	Dielektrisch in Dioxan gefundenes Wasser mg	6 %	7 %
3,361	Kreide . . .	0,1	202	208	6,2	+ 0,05
5,296	Kaolin I . . .	0,04	202	206	3,9	+ 0,03
1,804	Kaolin II . . .	0,3	202	206	11,4	- 0,1
3,779	Zinkoxyd . . .	0,1	200	204	5,4	0
3,121	Schweifel . . .	0,2	200	209	6,7	+ 0,1
1,905	Ruß	—	200	197	10,3	- 0,2

*) D. h. nach längerem Liegen im Exsikkator, ohne daß schon Gewichtskonstanz erreicht war; dieser anfängliche Wassergehalt wurde in allen Fällen dielektrisch gemessen, bei unempfindlichen Stoffen außerdem durch Trockenschrankbestimmung.

**) Durch Vergleich von Sp. 6 mit der Summe von Sp. 3 und 4.

Gut stimmende quantitative Wasserbestimmungen ließen sich mit Dioxan außerdem an folgenden Stoffen vornehmen: Aktivkohle, Salze, Zement, Traß (Tone adsorbieren einen Teil des Wassers aus feuchtem Dioxan, so daß Wasserbestimmungen nur mit einem stärker hygroskopischen Exluan möglich sein werden). Will man immer im Bereich möglichst günstiger Meßeffekte arbeiten, so muß man die Einwaagen der feuchten Materialien so wählen, daß man an der Feinskala einen großen Ausschlag erhält.

Grobkörnige bzw. verfilzte Stoffe oder Naturprodukte von verwickelterem Aufbau geben gewöhnlich ihr Wasser nicht rasch genug ab, um eine genügend rasche Wasserabgabe zu erzwingen, und zwar während sie in Berührung mit Dioxan sind, um die Wasserverluste durch Erwärmung zu vermeiden. Je nach der Beschaffenheit des Materials wird man es pressen oder zerschneiden bzw. zerreißen müssen. Zum Studium von Zellstoffpappe wurde z. B. eine kleine Raspelmühle gebaut, ähnlich einer Kaffeemühle, deren Anwendung durchaus den erwarteten Erfolg zeigte; die Gleichgewichte stellten sich innerhalb der kurzen Zeit ein, die für die Zerkleinerung nötig war.

Aus gewissen Stoffen, besonders aus mechanisch gleichmäßig zerteiltem Material (z. B. Tabakschnitt ganz gleichmäßiger Verarbeitung), ist aber schon nach kurzer Zeit ein erheblicher und dabei wohldefinierter Bruchteil des Gesamtwassers entnommen (aus einer bestimmten Tabaksorte z. B. 80% nach 15 min.). In solchen Fällen hat man einfach den nach kurzer Zeit erhaltenen Befund mit einem empirischen Faktor zu multiplizieren. Einwandfrei ist das umständlichere, aber oft unvermeidbare Verfahren, nämlich die Stoffe mechanisch zu zerkleinern.

Interessant ist die Frage nach der Bestimmung von Wasser in Hydraten. Wie oben schon angegedeutet, ist reines Dioxan durchaus nicht übermäßig hygroskopisch; schon geringe aufgenommene Mengen Wasser führen zu einem recht merklichen Partialdruck des Wasserdampfes, so daß man mit solchen Mengen reinen

Dioxans, wie sie praktisch in Frage kommen, nur Hydrate von recht hohem Zersetzungsdruk entwässern kann. Gerade dieser Umstand ermöglicht es aber auf der anderen Seite, mit reinem Dioxan das Oberflächenwasser der zahlreichen genügend beständigen Hydrate, getrennt von dem Hydratwasser, in einfacher und rascher Weise zu bestimmen. Das Studium der Entwässerung verschiedener Hydrate durch Dioxan und durch Exluane der

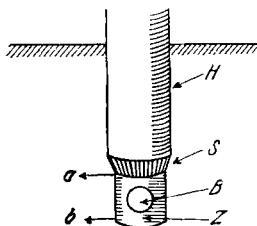


Abb. 20. Schema der Metallpipette zur Probenahme aus wasserreichen Systemen.

Differenzbildung geht aber auch diese Größe unmittelbar aus der dielektrischen Messung hervor. Die Ansprüche an die Genauigkeit der Wasserbestimmung als solcher werden natürlich um so höher, je geringer der Gehalt an Feststoff wird. Gerade in solchen Fällen spielt die richtige Probeentnahme eine große Rolle. Daher haben wir für dünnflüssige Systeme eine besondere Pipetten-

form ausprobiert, deren Bau in Abb. 20 schematisch angedeutet ist.

Der massive Metallzylinder Z ist zylindrisch horizontal durchbohrt (B) und wird in der Stellung, wie in Abb. 20 gezeigt, in die gut durchgerührte Flüssigkeit gesenkt. Die Hülse H trägt den auf dem Zylinder Z gleitenden zylindrischen Schliff S, der einer Korkbohrerschneide gleicht; H läßt sich mit Hilfe einer Auslösung, die sich im Griffstück der Pipette befindet, aus der Stellung a in die Stellung b senken, ohne daß Z bewegt wird; dabei ist der innere Rand von S auf die Außenwand von Z genau aufgeschliffen. Im geschlossenen Zustande kann die Pipette von aller außen anhaftenden Flüssigkeit befreit werden; sie wird in trocknem Zustand in entwässertes Dioxan gesenkt und dort geöffnet, wonach sich das gesamte Wasser mit dem Dioxan mischt und nach Abtrennen der Feststoffe dielektrisch bestimmt werden kann. Besondere Versuche ergaben, daß man mit Pipetten, die etwa 300 mg Wasser fassen, den Inhalt leicht auf weniger als 1% genau reproduzieren kann. In 30 cm³ Dioxan erhält man dann wieder Wasserkonzentrationen der richtigen Größenordnung, nämlich von etwa 1%, was einem großen Ausschlag (etwa $\frac{1}{4}$) der Feinskala des DK-Gerätes zu entsprechen hat.

Hiermit sind einige der bisher erprobten Anwendungen dielektrischer Methoden beschrieben. Es ist wohl sicher zu erwarten, daß es in Wissenschaft und Technik noch manche Aufgabe gibt, zu deren Lösung die DK-Messung einen brauchbaren Weg eröffnet. Vielleicht können die vorstehenden Ausführungen eine Anregung sein, neue Anwendungen von DK-Messungen auch in anderen Gebieten in Aufnahme zu bringen. [A 39]

Fortschritte der physiologischen Chemie seit 1929.

I. Naturstoffe *).

Carotinoide¹⁾.

Von Priv.-Doz. Dr. A. WINTERSTEIN Kaiser Wilhelm-Institut Heidelberg

(Entered 3 April 1934)

Einleitung

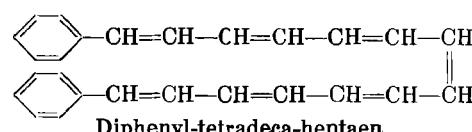
Über die erste Epoche der exakten Carotinoid-Forschung, die in die Jahre 1906—1913 fällt, gibt uns ein Aufsatz *L. Zechmeisters*^{1a)}: „Die Forschungen Richard Willstätters auf dem Gebiete der Carotinoide“ Aufschluß. Hand in Hand mit der Erforschung der Chlorophylle schufen *R. Willstätter* und Mitarbeiter²⁾ vor 25 Jahren die Grundlagen für die moderne Carotinoidforschung. Wenn auch die damaligen Untersuchungsmethoden es nicht erlaubten, genauere Angaben über die Konstitution zu machen, so hat *R. Willstätter* doch zwei fundamentale Aufbauprinzipien richtig erkannt bzw. vorausgesagt: 1. die stark ungesättigte Natur der Carotinoide (Aufnahme von 11—12 Atomen Sauerstoff oder 22 Atomen Brom), 2. Beziehungen des Carotins $C_{40}H_{56}$ zum Alkohol des Chlorophylls, dem Phytol, $C_{20}H_{40}O$.

Nach einer Latenzzzeit von 15 Jahren leitet ein Schüler Willstätters, L. Zechmeister⁴⁾, die zweite Epoche der exakten Carotinoidforschung ein, indem er die Frage nach der ungesättigten Natur des Carotins mit der inzwischen ausgearbeiteten katalytischen Hydrierungsmethode R. Willstätters dahingehend entscheidet, daß

das Carotin, $C_{40}H_{56}$, 11 Doppelbindungen enthält. Gleichzeitig machten P. Karrer und H. Salomon⁴⁾ die Feststellung, daß der Safranfarbstoff eine größere Zahl konjugierter Doppelbindungen besitzt und offenbar in die Reihe der von R. Kuhn und A. Winterstein⁵⁾ beschriebenen synthetischen Polyene zu zählen ist. Bevor noch die experimentelle Beweisführung für diese Ansichten ergangen war, hatte R. Kuhn⁶⁾ durch direkten Vergleich der Farbe und Farbreaktionen des Carotins mit dem synthetischen Diphenyl-tetradeca-heptaen die Vermutung ausgesprochen, daß das Carotin in die Reihe der Polyene zu zählen sei.

In der Folge wetteifern die Begründer der modernen Carotinoidforschung in der Bearbeitung dieses Gebietes darum, daß nach kaum sechsjähriger Forschung die wichtigsten Fragen gelöst sind; es werden über zwanzig verschiedene Carotinfarbstoffe isoliert und beschrieben und zum großen Teil in ihrer Konstitution erkannt. Die Entwicklung der Carotinoidforschung der letzten Jahre kann etwa durch die folgenden Abschnitte charakterisiert werden:

1. 1928. Erkenntnis der Polyennatur durch Zechmeister, Karrer und Kuhn.



2. 1928/29. Isoprennatur. Der schon von R. Willstätter vermutete Zusammenhang zwischen Carotinoiden

*) Bereits erschienen: Kohlenhydrate, diese Ztschr. 47, 247 [1934]; Lipoide, ebenda 47, 271 [1934]; Eiweißstoffe, ebenda 47, 286 [1934]; Nucleinsäuren, ebenda 47, 290 [1934]; Blutfarbstoff und Chlorophyll, ebenda 47, 294 [1934].

¹⁾ Neueste umfassende Darstellungen: E. Lederer, Les Caroténoïdes des Plantes. Hermann et Cie., Paris 1934. L. Zechmeister, Carotinoide. Springer, Berlin, im Erscheinen.

^{1a)} Naturwiss. 20, 608 [1932].

²⁾ Literaturzusammenstellung siehe unter 1 a.

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 566 [1928].

^{a)} Helv. chim. Acta 11, 513 [1928]. ^{b)} Ebenda 11, 87 [1928].

⁶⁾ Ebenda 11, 427 [1928].