

gegen die benachbarten ungesättigten Gruppen. Dies äußert sich darin, daß die Dissoziationsenergie für die Spaltung dieser vierten Bindung, die normalerweise 71 kcal beträgt, mit steigender Belastung durch ungesättigte Gruppen infolge der Absättigung immer kleiner wird, so daß sie in Hexaphenyläthan nur noch 11,5 kcal beträgt¹³⁾; hier ist also die Trennungsarbeit schon so klein, daß die normale Wärmebewegung die Bindung trennen kann. Man hat daher in diesem Fall ein Gleichgewicht zwischen Hexaphenyläthan und Triphenylmethyl, in welchem letzteren die beschriebene zweite Form des Kohlenstoffs mit drei annähernd in einer Ebene liegenden gewöhnlichen Atom-

¹³⁾ K. Ziegler und L. Ewald, Liebig's Ann. Chem. 473, 163 [1929].

bindungsvalenzen (S-Valenzen) und einer gegenüber den benachbarten ungesättigten Gruppen abgesättigten I-Valenz stabilisiert wird; auch hier sieht man wieder eine Vertiefung der Thieleschen Partialvalenzvorstellungen.

Mit diesen Ausführungen sind wir nun aber praktisch an der Grenze der Anwendbarkeit der heutigen Vorstellungen von der chemischen Bindung angelangt. Diese Begrenzung ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß alle quantitativen Durchrechnungen komplizierterer Moleküle auf unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten stoßen und von vornherein dazu verurteilt sind, Näherungsrechnungen darzustellen, über deren Gültigkeitsbereich man oft im Dunkeln tastet. [A. 51.]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXI*).

Die Bestimmung des dielektrischen Verlustes als physikalisch-chemische Untersuchungsmethode.

Von Dr. L. ROHDE**) Dr. P. WULFF und H. SCHWINDT.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München.

(Eingeg. 18. Mai 1936.)

1. Physikalische Grundlagen.

Für die physikalischen Untersuchungs- und Analysemethoden nichtleitender oder nur schwachleitender Flüssigkeiten hat das dielektrische Verhalten in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Dabei denkt man zunächst an die Messung der Dielektrizitätskonstante, für die moderne, in Untersuchungslaboratorien und Betrieben geeignete Meßverfahren ausgearbeitet worden sind¹⁾.

Das dielektrische Verhalten eines Stoffes wird aber nicht allein durch seine Dielektrizitätskonstante DK bestimmt, sondern auch durch den dielektrischen Verlustfaktor DV, welcher mit der in einem Dielektrikum in Wärme umgewandelten elektrischen Energie zusammenhängt.

Man findet die Parallele zu den beiden Größen DK und DV am deutlichsten bei einem Vergleich mit dem Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten in der Optik. Bei der Brechung wird die Strahlungs-Energie nicht vernichtet, sondern allein die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen geändert, bei der Absorption wird die Energie in molekularen Prozessen verbraucht und erscheint entweder in Gestalt von Stoffumwandlungen oder als Wärme. Die Übereinstimmung der Verhältnisse geht aber noch weiter, wenn man berücksichtigt, daß die Dielektrizitätskonstante nach der Maxwell'schen Theorie dem Quadrat des Brechungsindex für lange Wellen gleichzusetzen ist.

Durch die Dispersionstheorie sind Brechungsindex und Absorptionsindex, der in engem Zusammenhang mit dem Extinktionskoeffizienten steht, miteinander verknüpft, und so ist auf den gleichen Grundlagen auch der DV eng gekoppelt mit der DK. Man spricht demnach auch von dielektrischer Absorption.

Der Brechungsindex ist in zusammengesetzten Systemen für die einzelnen Bestandteile eine unspezifische Meßgröße, die Extinktion aber je nach der Wellenlänge und dem Stoff z. T. streng spezifisch, was ihr eine große Überlegenheit als analytischem Meßwert erteilt. Wir werden im

Abschnitt 3 sehen, inwieweit das auch auf den Vergleich von DK und DV zutrifft.

Wie aus den weiteren Ausführungen hervorgeht, ist die Bestimmung des dielektrischen Verlustes als physikalisch-chemisches Untersuchungsverfahren erst bei Hochfrequenz mit Vorteil durchführbar. Solche Messungen erfolgten bisher größtenteils calorimetrisch²⁾. Da die Wärmemengen aber sehr klein sind, ist dieses Untersuchungsverfahren zeitraubend und schwierig und hat den Nachteil, überhaupt nur ziemlich große Änderungen zu erfassen, wobei noch große Hochfrequenzleistungen nötig sind. Bei der Aufnahme der äußerst aufschlußreichen Temperaturabhängigkeiten ist es sehr störend, daß man zur Bestimmung des Verlustes selbst eine Temperaturerhöhung messen muß, die sehr unterschiedlich sein kann. Denn wie beim Extinktionskoeffizienten, der ohne Schwierigkeit über 6 Zehnerpotenzen verfolgt werden kann, sind auch beim DV sehr beträchtliche Größenunterschiede zu messen. Und das macht ihn meßtechnisch zu einer beachtenswerten Größe gegenüber der DK, die man mit Differentialmethoden (Schwebung) innerhalb eines sehr engen Änderungsbereiches sehr genau messen muß, um aus ihr sichere Schlüsse auf das Verhalten und die Zusammensetzung des Systems zu ziehen.

Aus diesen Gründen beansprucht der Verlustfaktor die Aufmerksamkeit des Chemikers, seit eine bequeme Methode geschaffen wurde, ihn schnell und zuverlässig dem Absolutwert nach zu messen. Darüber wird im zweiten Teil dieses Aufsatzes berichtet.

Bisher sind DV-Messungen in diesem Zusammenhang vorwiegend in elektrischen Hochfrequenzlaboratorien ausgeführt worden, wo sie ein großes Interesse im Hinblick auf die Prüfung von Isolierstoffen besitzen. Die dielektrische Absorption hochfrequenter Wechselströme oder elektromagnetischer Wellen äußert sich z. B. in einem Kondensator stroinschwächend wie ein vorgeschalteter Ohmscher Widerstand. Somit hat ein Verlustkondensator nach den Formeln der Wechselstromphysik einen komplexen Widerstand (Wirkwiderstand und Blindwiderstand). In solchen Fällen beobachtet man immer eine Phasenverschiebung. Und diese ist ein Maß für die Energieverluste, so daß man auch von einem Verlustwinkel sprechen kann. Die unten zusammengefaßten Formeln geben in gedrängter Form die quantitativen Verhältnisse wieder.

*) Aufsatz XXX dieser Reihe: A. Dadiou, „Der Ramaneffekt und seine Anwendungen in der organ. Chemie“, diese Ztschr. 49, 344 [1936].

**) Physikalisch-technisches Entwicklungslaboratorium, München.

¹⁾ Vgl. L. Ebert, diese Ztschr. 47, 305 [1934], sowie L. Ebert u. E. Waldschmidt, Chem. Fabrik 7, 180 [1934].

²⁾ Grundsätzlich sind 4 Methoden möglich. Vgl. L. Rohde u. W. Schlegelmilch, Elektrotechn. Z. 54, 531 [1933].

Fall der Abb. 1.

Der Phasenwinkel zwischen der Spannung $U = U_0 e^{j\omega t}$ und dem Strom in der Leitung $J = J_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$ ist durch φ gegeben, wenn der Strom voraussetzt:

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega C \cdot R_p \quad (1)$$

Ein Idealkondensator hat $R_p = \infty$ und $\varphi = \frac{\pi}{2}$, ein Real-kondensator vom Typus der Abb. 1, in dem die Füllung

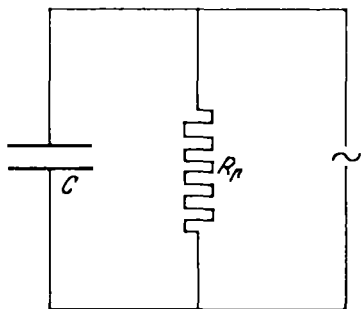


Abb. 1. Verlustkondensator, dargestellt durch einen verlustfreien Kondensator mit parallelgeschaltetem Widerstand.

eine als Nebenschluß wirkende Leitfähigkeit besitzt, hat einen etwas kleineren Winkel $\varphi = \frac{\pi}{2} - \delta$, worin δ als Verlustwinkel und $\operatorname{tg} \delta = DV$ als Verlustfaktor definiert sind, so daß

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C \cdot R_p} = \operatorname{ctg} \varphi. \quad (2)$$

Die im Verlustkondensator verbrauchte Leistung W ist durch

$$W = J_{\text{eff}}^2 \cdot R_{\text{eff}} \sin \delta \quad (3)$$

gegeben. Daraus folgt, weil für den Fall der Abb. 1 gilt:

$$R_{\text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{1/R_p^2 + \omega^2 C^2}} \quad (4)$$

$$W = U_{\text{eff}}^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta = U_{\text{eff}}^2 \cdot \frac{1}{R_p} \text{ Watt.} \quad (5)$$

Die absorbierte Energie ist also der Leitfähigkeit proportional und hängt nicht von der Frequenz ab, der Verlustfaktor hingegen nimmt im Falle etwa von elektrolytischer Leitfähigkeit nach (2) mit ansteigender Frequenz ab.

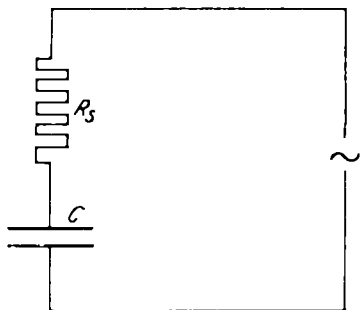


Abb. 2. Verlustkondensator, dargestellt durch einen verlustfreien Kondensator mit in Serie geschaltetem Widerstand.

Daß nun nach (5) $\operatorname{tg} \delta$ tatsächlich die für die Energieverluste charakteristische Größe ist, zeigen die folgenden Überlegungen, die auch bei Zugrundelegung des für Leitfähigkeitsvorgänge nicht anschaulichen, aber bei mole-

kularen Absorptionen in Betracht zu ziehenden Ersatzschaltbildes Abb. 2 zum gleichen Ergebnis führen. Es gilt:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{\omega \cdot C \cdot R_s} \quad (6)$$

worin R_s nur eine Rechengröße ist,

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \cdot C \cdot R_s; \quad (7)$$

wieder gilt nun, aber nur näherungsweise, für kleine δ

$$W = U_{\text{eff}}^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (8)$$

Es steht auch $\operatorname{tg} \delta$ in unmittelbarem Zusammenhang mit molekularen Eigenschaften, und zwar so, daß bei Abwesenheit von elektrolytischer Leitung im Falle von Dipolflüssigkeiten, für die allein eine theoretische Behandlung gegeben wurde, in einem weiten Bereich fernab vom Gebiet der anomalen Dispersion (vgl. Abschnitt 3) $\operatorname{tg} \delta$ proportional mit der Frequenz ist.

Meßtechnisch kann man einen Kondensator mit dielektrischem Verlust durch Hintereinanderschalten von verlustfreiem Kondensator und Ohmschem Widerstand ersetzen, auch wenn sich der Verlust eines Kondensators sowohl aus Leitfähigkeit als auch aus dielektrischer Absorption zusammensetzt.

2. Meßverfahren und Meßgerät zur Bestimmung des dielektrischen Verlustes.

Eine bewährte Meßmethode besteht darin, daß ein praktisch verlustfreier Kondensator in Substitutionsschaltung mit einem zweiten verglichen wird, der mit dem zu messenden Dielektrikum gefüllt werden kann. Es wird dabei dem verlustfreien Kondensator so viel Widerstand vorgeschaltet, daß er bei der zur Anwendung kommenden Frequenz dieselben Verluste besitzt, wie das zu prüfende Dielektrikum.

Im Falle von Hochfrequenz besteht bei Vergleich von zwei Kondensatoren die Schwierigkeit, die Eigenverluste für beide Schaltungen gleichzumachen. Das wird dadurch erreicht, daß man möglichst verlustfreie Träger verwendet. Ferner sorgt man dafür, daß auch der rein geometrische Aufbau möglichst symmetrisch ist, daß also beim Vergleich der Kondensatoren mit und ohne Dielektrikum sämtliche Verluste in beiden Hälften gleich sind. Die Widerstände, die dem Kondensator mit geringem Verlust vorgeschaltet werden, dürfen in dem vorkommenden Frequenzbereich keine Frequenzabhängigkeit ihres Wertes (Wirkwiderstandes) haben. Deshalb müssen sie aus sehr feinen Haardrähten hergestellt sein.

Der Verlust ist aus dem eingestellten Widerstand, der Frequenz und der Kapazität des Meßkondensators dann einfach zu errechnen. Dabei ergibt sich gleichzeitig aus der Messung die Dielektrizitätskonstante mit einer Genauigkeit von etwa 2%.

Die dem Meßgerät zugrunde liegende Schaltung zeigt Abb. 3; das Gerät selber Abb. 4⁴⁾. Das Gerät ist so eingerichtet, daß die Frequenz (bzw. Wellenlänge) mit der gearbeitet wird, gleich ablesbar ist. Ebenso ist der Widerstand gleich ablesbar und die Kapazität aus einem Kurvenblatt zu entnehmen. Der Verlustfaktor ergibt sich durch einfaches Multiplizieren dieser Werte. Die Bestimmung eines Meßwertes dauert etwa 3–5 min. Durch einfaches Umschalten ist es möglich, die zur Anwendung kommende Frequenz in mehreren Stufen rasch zu ändern.

Der Frequenzbereich des normalen, von der Fa. Siemens & Halske ausgeführten Gerätes beträgt 100 000 ... 10 000 000 Hz entsprechend einer Wellenlänge von 30 ... 3000 m. Die Genauigkeit der Kapazitätsbestimmung ist etwa 1–2%; die Genauigkeit der Frequenzmessung 1%.

³⁾ Dieser kann immer als Kombination von verlustfreiem Kondensator mit Nebenschlußleitfähigkeit und Serienwiderstand aufgefaßt werden. Vgl. auch Fußnote ¹⁰⁾ auf S. 440.

⁴⁾ Vgl. L. Rohde, Arch. techn. Messen V 3447-2 [1935].

Der Verlustfaktor läßt sich bei $1 \cdot 10^{-4}$ auf 20%, bei $10 \cdot 10^{-4}$ auf 5% genau bestimmen. Die Genauigkeit steigt mit größer werdenden Verlusten. Die Relativgenauigkeit der Anordnung ist natürlich wesentlich höher. Verlustwinkelunterschiede lassen sich bis $2 \cdot 10^{-5}$ feststellen.

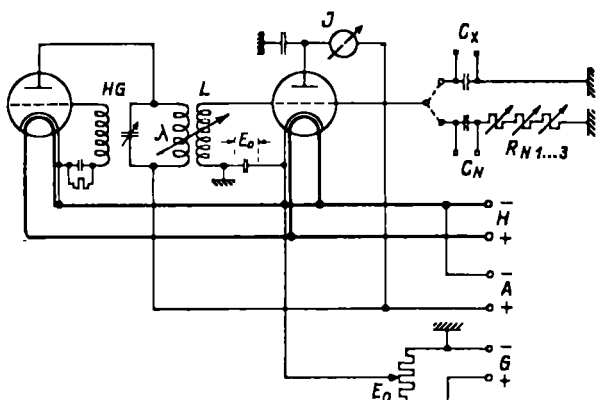


Abb. 3. Schaltung des Meßgerätes.

Mit einem solchen Meßgerät lassen sich sowohl die Verluste in festen Stoffen als auch in Flüssigkeiten ermitteln, so daß eine Werkstoffprüfung elektrischer Baustoffe und auch eine Prüfung von Flüssigkeiten im Hinblick auf physikalisch-chemische Eigenschaften oder



Abb. 4. Meßgerät.

ihre Zusammensetzung vorgenommen werden kann. Bei festen Stoffen erfolgt die Bestimmung des Verlustfaktors an Platten mit etwa 10 cm Durchmesser und einer Stärke von 0,5–4 mm. Die Proben werden in einen Zweiplattenkondensator eingespannt. Aus den Dimensionen



Abb. 5. Zylinderkondensator.

der Einspannvorrichtung und der gemessenen Kapazität ist dann die Dielektrizitätskonstante des Stoffes errechenbar.

Bei Flüssigkeiten wird an Stelle des Plattenkondensators ein Zylinderkondensator nach Art von Abb. 5 gesetzt. Der äußere Zylinder des Kondensators ist geerdet

und der innere Pol durch einen hochwertigen Isolierteil gehalten, so daß die Eigenverluste des Gefäßes sehr klein sind, was für die Bestimmung des DV verlustarmer Stoffe wesentlich ist. Die Flüssigkeit wird in den Zylinderkondensator gefüllt, je nach Konstruktion sind nur einige Kubikzentimeter davon notwendig.

Bei Isolierlacken wird ein Spezialgefäß nach Art von Abb. 6 verwendet, bei dem Stifte mit dem zu untersuchenden Stoff lackiert werden. Die Stifte, die verschiedene Durchmesser haben, werden in Quecksilber getaucht. Der Stoff bildet gegen das Quecksilber einen Kondensator mit dem Lack als Dielektrikum.

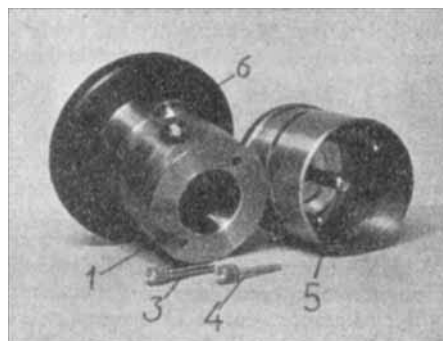


Abb. 6. Kondensator für Lacke.

Teigartige Massen werden durch ein besonderes Gefäß zusammengedrückt, so daß der Zwischenraum zwischen isolierter Platte und Gehäuse gut ausgefüllt wird. Das Gefäß ist so gebaut, daß ein hoher Druck ausgeübt werden kann. Gleichzeitig ist es möglich, den Abstand der Platten zu bestimmen, so daß sich auch die DK von teigigen Massen bestimmen läßt, vgl. Abb. 7.

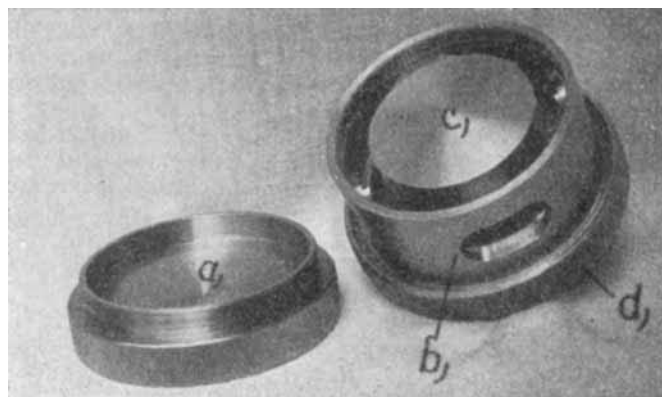


Abb. 7. Kondensator für teigartige Massen.

Das abgebildete Gerät ist für Laboratoriumsmessungen entwickelt. Es gibt aber auch Geräte, die eine laufende Überwachung des Verlustwinkels und eine Aufzeichnung über längere Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur usw. ermöglichen. Derartige Anordnungen können zur Überwachung der verschiedensten chemisch-technischen Prozesse Bedeutung erlangen.

3. Theoretisches.

Nächst der quantitativen Behandlung der elektrischen Größen und des Meßverfahrens ist nun aber für die Frage nach der Deutung und dem wissenschaftlichen und praktischen Nutzen von Verlustfaktormessungen die molekular-theoretische Seite von entscheidendem Interesse.

Während wir es uns hier versagen, auf die Fragestellungen der Hochfrequenztechnik näher einzugehen, sollen die Verhältnisse an einfachen reinen Stoffen und ver-

dünnten Lösungen erörtert werden, wie sie schon seit längerer Zeit von *P. Debye*⁵⁾ behandelt worden sind.

Das dielektrische Verhalten der Materie wird durch die Polarisierbarkeit *P* bestimmt, die sich nach

$$P = P_E + P_A + P_D \quad (12)$$

aus der Elektronenpolarisation, der Atompolarisation und der Richtungspolarisation vorhandener elektrischer Dipole zusammengesetzt. Man faßt meist $P_E + P_A = P_0 = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0$ zusammen. Für P_D berechnet sich aus dem Dipolmoment μ des Moleküls $P_D = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$.

In einem konstanten elektrischen Felde tragen alle drei Anteile zur dielektrischen Wirkung des im Felde befindlichen Stoffes bei und bestimmen die Dielektrizitätskonstante nach

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (13)$$

In einem sehr hochfrequenten Wechselfelde, wie dem des sichtbaren Spektrums, schwingen die gegenüber den Elektronen mit vielfach höherer Masse und Trägheit behafteten Dipole nicht mehr mit, machen sich also dielektrisch gar nicht mehr bemerkbar. Von Bedeutung für ihr Verhalten wird bei Erhöhung der Frequenz also besonders das Übergangsgebiet sein, in dem ihre Beeinflussung durch elektromagnetische Wellen aufhört.

Ein ganz entsprechendes Gebiet beansprucht auch in der Optik ein besonderes Interesse, nämlich der Frequenzbereich, in dem das Licht absorbiert wird. Es ist das Gebiet, in dem, um einen den molekularen Vorgängen allerdings nur formal⁶⁾ entsprechenden Vergleich aus der Mechanik heranzuziehen, Resonanz zwischen Welle und schwingendem Gebilde beobachtet wird. In der Umgebung der Resonanzstelle wird der Welle Energie entzogen und durch Dämpfungsvorgänge in Wärme verwandelt.

In diesem Absorptionsgebiet steigt der optische Brechungsindex mit steigender Frequenz zunächst bis zu einem mehr oder weniger flachen Maximum beträchtlich an (Verlangsamung der Lichtgeschwindigkeit), fällt dann durch das Gebiet der anomalen Dispersion ab oder durchläuft noch ein Minimum. Brechung und Absorption lassen sich gemeinsam quantitativ rechnerisch erfassen.

Sehr ähnlich kann man nach *Debye* auch die dielektrische Absorption im Gebiet kurzwelliger Rundfunkwellen deuten. Bei langen Wellen (niedrigen Frequenzen) richten sich die durch

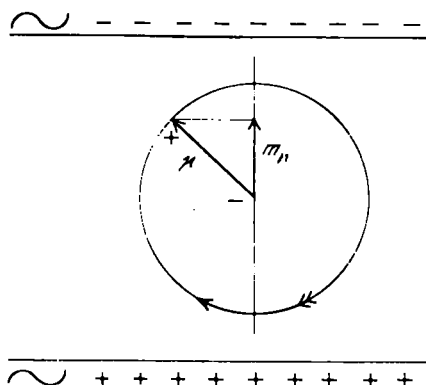


Abb. 8. Rotierendes Dipolmolekül im elektrischen Wechselfeld.

die thermische Bewegung immer wieder regellos durcheinandergewirbelten Dipole unter Pendel- oder alternierend beschleunigten und gehemmten Drehbewegungen bis zu einem gewissen Teilbetrage im Zeitmittel aus. Die diese Verhältnisse allerdings übertrieben darstellende Abb. 8 soll das an einem Molekül erläutern, das zwischen Kondensatorplatten in der Zeichenebene unter dem Einfluß der Wechselspannung rotiert und dessen

elektrischer Momentenpfeil auf eine Achse in der Zeichenebene, senkrecht zu den Kondensatorplatten projiziert wird. Für jede Scheitelspannung der Kondensatorplatten hat der projizierte Momentenpfeil m_p ein Maximum seiner Größe. Zugleich ist dort die zeitliche Änderung, die dem dielektrischen Verschiebungsstrom entspricht, gleich null, wird jedoch zum Maximum für den Wert Null des projizierten Momentenpfeils. Dadurch ist die Spannung gegen den dielektrischen Verschiebungsstrom in der Phase um 90° gedreht, wie man es im verlustfreien Kondensator beobachtet.

Ein Nachhinken des Verschiebungsstromes würde einen Verlustwinkel und demnach eine dielektrische Absorption bedeuten, und in die Funktion, welche die Zeitabhängigkeit des Moments vom Wechselfeld der Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ beschreibt, den Phasenwinkel ψ hincinbringen.

In Wirklichkeit sind die Verhältnisse der Abb. 8 dahingehend zu ändern, daß es die thermischen Stöße gar nicht bis zur vollen Ausrichtung der Dipole kommen lassen (das wäre im elektrostatischen Fall dielektrische Sättigung), sondern daß deren Lage nur mehr oder weniger von der regellosen Verteilung im Mittel abweicht⁷⁾.

Nach *Debye* kann man die Phasenwinkelverschiebung auf Reibungskräfte zurückführen⁸⁾. Demnach würde ein enger Zusammenhang zwischen der Konstanten der inneren Reibung η und dem Maximum des DV durch die folgenden Beziehungen gegeben sein:

Das mittlere elektrische Moment eines der Feldstärke F_0 ausgesetzten Moleküls beträgt

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot F_0. \quad (14)$$

Wäre man in der Lage, F_0 momentan abzuschalten, dann würde das Moment zur Zeit t durch $\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot F_0 e^{-t/\tau}$ gegeben sein. Die wichtige Konstante τ heißt Relaxationszeit und ist durch

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (15)$$

bestimmt, wenn man das Molekül als Kugel vom Radius a ansieht und die Anwendbarkeit der *Stokes*schen Formeln annimmt⁹⁾.

In einem Wechselfelde kann nun nach *Debye* der gemessene Verlustwinkel δ mit der Relaxationszeit τ , welche mit der makrodynamischen Reibungskonstante η , dem Molekülparameter a und der absoluten Temperatur gemäß (15) zusammenhängt, durch die folgenden Beziehungen verknüpft werden:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0) x}{\epsilon_1 + \epsilon_0 x^2} \quad (16)$$

für

$$x = \frac{\epsilon_1 + 2}{\epsilon_0 + 2} \omega \tau \quad (17)$$

und

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + \epsilon_0} \quad (18)$$

Dabei bedeuten ϵ_1 die statische DK und $\epsilon_0 = n^2$ das Quadrat des Brechungsindex für langwelliges Ultrarot. Es sind ϵ_1 und ϵ_0 nicht stark temperaturabhängige Funktionen, so daß $\operatorname{tg} \delta$ durch ein Maximum laufen muß.

Aus diesen quantitativen Beziehungen folgt, daß flüssige Systeme mit Dipolmolekülen sowohl frequenzabhängige (wegen ω in Gl. (17)), wie auch temperaturabhängige (wegen τ in Gl. (17)) DV-Maxima haben müssen. Die mit τ proportionale Reibungskonstante η ist nämlich eine stark temperaturabhängige Größe und ihre Erhöhung bewirkt, daß man dielektrische Absorptionen im Falle des Überganges zu tiefen Temperaturen schon bei verhältnismäßig langen Wellen erhält. Tatsächlich sind die ersten dielektrischen Absorptionsmaxima von *Mizushima*¹⁰⁾ auch zwischen 0° und -50° mit 10 m Wellen bei Alkoholen beobachtet worden.

⁷⁾ Die quantitative Behandlung vgl. *P. Debye*: Polare Molekeln.

⁸⁾ Doch ist der Reibungsmechanismus keine notwendige, sondern eine naheliegende Zusatzannahme.

⁹⁾ Die Verwendbarkeit makrodynamisch ermittelter Werte von η ist bis zu einem gewissen Grade fraglich, vgl. *P. Debye* in Handb. d. Radiologie. Band VI/2, S. 157, 158.

¹⁰⁾ Bull. chem. Soc. Japan 1, 47, 83, 115, 143, 163 [1926]; Physik. Z. 28, 418 [1927].

⁵⁾ *P. Debye*: Polare Molekeln, Leipzig 1929, sowie Handb. der Radiologie, Band VI/2, 2. Kap.; vgl. auch Fußnote⁴⁾.

⁶⁾ Vgl. *P. Wulff*, Z. physik. Chem. Abt. B 21, 353 [1933].

Der Verlauf des Verlustwinkels in Abhängigkeit von der Frequenz wird entsprechend (16) und (17) durch Abb. 9 dargestellt. Tatsächlich aber mündet die Kurve nicht in den Ursprung ein, denn alle Moleküle, auch dipollose, haben praktisch einen sehr kleinen Verlustwinkel, der frequenzunabhängig zu sein scheint. Ist außerdem noch eine elektrolytische Leitfähigkeit vorhanden, so biegt die Kurve nach (2) wie die gestrichelte auf.

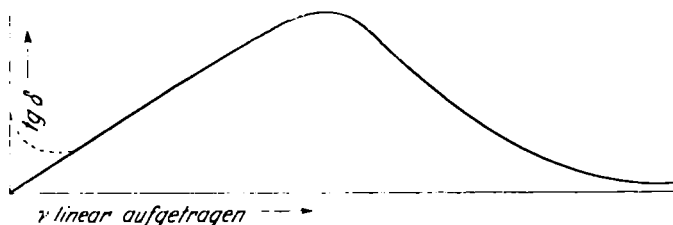


Abb. 9. Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Frequenz.

Man kann den Verlustwinkel nach (2) auch unter Zugrundelegung des Ersatzschaltbildes (Abb. 1) mit Hilfe von R_p ausdrücken, ein Verfahren, das von M. Wien und Mitarbeitern¹¹⁾ bevorzugt wird; dann ist im Frequenzbereich unterhalb des Gebietes der anomalen Dispersion die sogenannte „scheinbare Dipolleitfähigkeit“ ($\Delta z : \frac{k}{R_p}$) proportional ω^2 .

Auf die noch ungeklärten Fragen der Theorie von Debye, insbesondere soweit sie die quantitative Seite und den Zusammenhang der Molekülgröße mit der inneren Reibung, die vereinfachten Annahmen über das innere Feld und weiterhin den Einfluß der Assoziation betreffen, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Im Gegensatz zur Optik wird man Proportionalität zwischen Absorption und Konzentration an einem bestimmten Stoff i. allg. nicht erwarten können, weil die innere Reibung sich mit dem Molenbruch nur in den seltensten Fällen nicht ändern wird und gerade Assoziationen zwischen gleichen und verschiedenartigen Molekülen von dem Molenbruch stark abhängig sein müssen. Also ist das Beersche Gesetz nicht anwendbar und eine einfache spezifische Konzentrationsbestimmung eines Bestandteils aus der Stärke der Absorption bei bestimmter Frequenz nicht möglich. Dadurch wird aber die Ermittlung des DV für physikalisch-chemische und analytische Untersuchungen keineswegs entwertet.

Die zu erwartende starke Abhängigkeit des DV von Assoziationen legt besonders das Studium des Temperaturverlaufes nahe. Temperaturverlauf von DV und innerer Reibung geben zum mindesten eine Aussage darüber, ob sich das mittlere Dipolmoment vergrößert oder verkleinert und lassen Rückschlüsse auf das Assoziationsgleichgewicht zu.

4. Bedeutung und Anwendungen der DV-Messungen.

Bei den DV-Messungen steht natürlich noch die Klärung einer ganzen Reihe von grundsätzlichen Fragen im Vordergrund des Interesses. Hier muß vor allem Versuchsmaterial beigebracht werden, aus dem hervorgeht, in welchem Umfang die Debyesche Theorie quantitativ zu brauchen ist. Daß sie die Verhältnisse richtig zu beschreiben vermag, zeigen die neuesten (Abb. 10 u. 11) Meßergebnisse von W. Jackson¹²⁾ an chloriertem Diphenyl anschaulich, nachdem Messungen an anderen Stoffen (Alkoholen¹³⁾ ihren Wert schon früher erwiesen hatten. Die Messungen von Jackson verdienen ganz besonderes Interesse, weil sie die Verschiebung des Temperaturmaximums mit der Frequenz gut herausstellen und weil sie ferner zeigen, wie sehr viel größer der Änderungsbereich des DV gegenüber dem der DK ist. Während der DV um 2 Zehnerpotenzen an-

steigt und wieder abfällt, ändert sich die DK nur um etwa 50%.

Im Falle des chlorierten Diphenyls handelt es sich um einen Stoff, der bei Abkühlung von +40° auf -5° aus dem

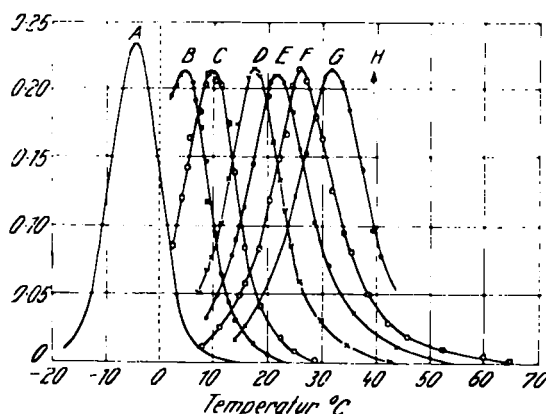


Abb. 10. Temperaturverlauf des Verlustwinkels bei chloriertem Diphenyl nach W. Jackson für die Frequenzen 50(A), 10^3 (B), $6 \cdot 10^3$ (C), 10^5 (D), $2,95 \cdot 10^5$ (E), $9,5 \cdot 10^5$ (F), $2,75 \cdot 10^6$ (G), $1,09 \cdot 10^7$ (H).

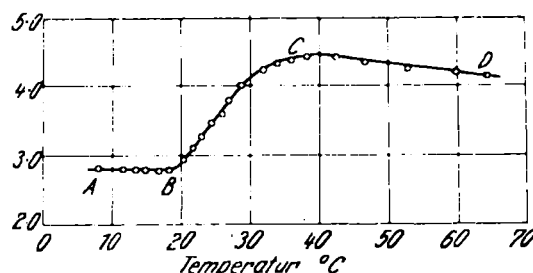


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von chloriertem Diphenyl nach W. Jackson (315 m Wellenlänge).

flüssigen kontinuierlich in einen glasförmigen Zustand übergeht. Die damit verbundene enorme Erhöhung der Viskosität bewirkt, daß Temperaturmaxima, wie sie in Abb. 10 bei 40° und 10^7 Hz erhalten werden, bei -5° schon für 50 Hz zu beobachten sind.

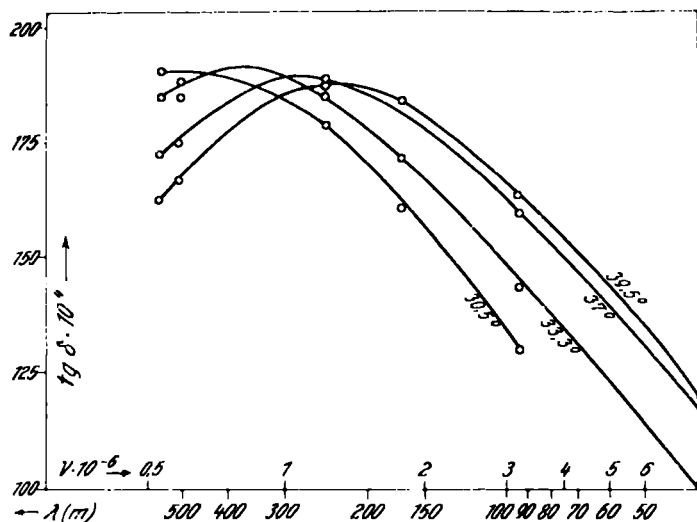


Abb. 12. Frequenzmaxima des Verlustwinkels bei K 20-Öl.

An viel unübersichtlicheren Systemen sind schon früher mit kurzen Wellen von 10 m Länge Maxima beobachtet worden¹⁴⁾. Auch die Verfasser haben die in Abb. 12 dargestellten Frequenzmaxima an einem technischen Kabelöl

¹¹⁾ Physik. Z. **37**, 155ff. [1936].

¹²⁾ W. Jackson, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **153**, 158 [1935].

¹³⁾ Mizushima (siehe oben); Malsch, Physik. Z. **33**, 19, 36, 288 [1932]; Haase, ebenda **35**, 68 [1934].

¹⁴⁾ H. Beck, Physik. Z. **34**, 721 [1933].

(K 20) gefunden und auch die zu erwartende Verschiebung der Frequenzkurve mit der Temperatur beobachten können.

Daraus berechnet sich nun nach (18), (16) und (17) die Relaxationszeit τ . Diese zeigt einen Gang mit der Wellenlänge (vgl. Abb. 13), was auf die Uneinheitlichkeit

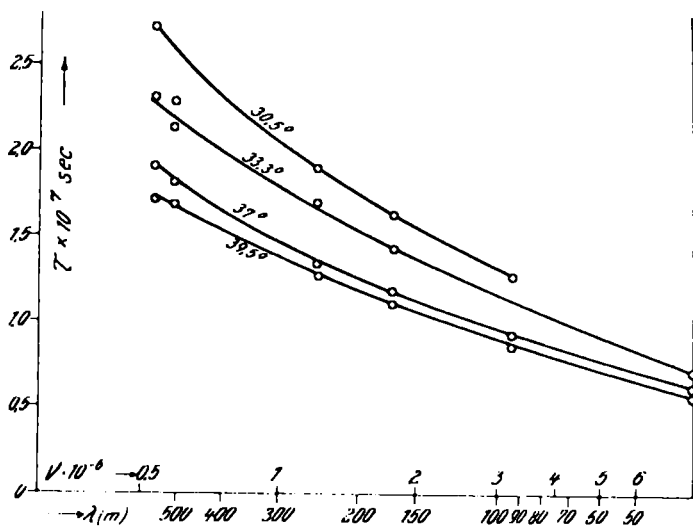


Abb. 13. Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Wellenlänge bei K 20-Öl.

der absorbierenden Stoffe in dem betreffenden Öl schließen läßt; die Stoffe mit großer Relaxationszeit machen sich bei längeren Wellen stärker bemerkbar, die mit kleiner Relaxationszeit bei kürzeren Wellen. Infolgedessen ist auch das Maximum viel flacher als bei Jackson. Die Temperaturkurve für den DV des K 20-Öls bei 265 m Wellenlänge (Abb. 14) ist charakteristisch für das Verhalten eines Dipolstoffes. Im Temperaturbereich des ansteigenden Astes

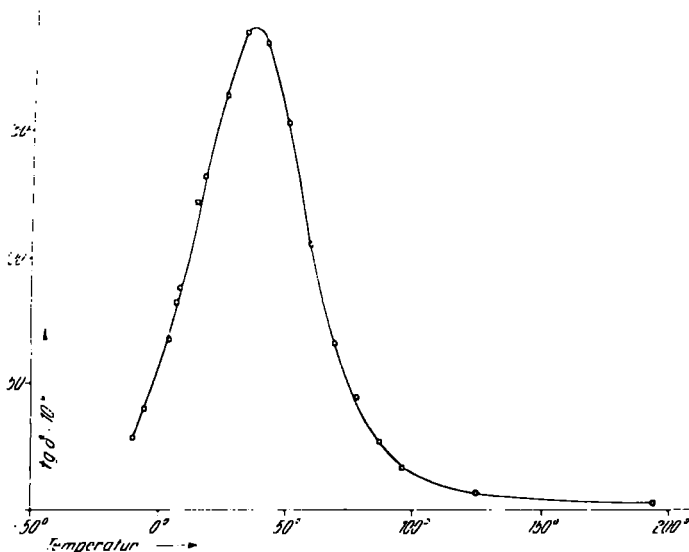


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels bei 265 m Wellenlänge für K 20-Öl.

liegt, vor allem infolge der außerordentlich hohen Viscosität, das Maximum einer für eine bestimmte Temperatur angenommenen Frequenzkurve bei sehr langen Wellen, es fällt daher im gemessenen Bereich die Frequenzkurve für den DV von links nach rechts ab (Abb. 15) und der DV bei 265 m ist noch recht klein. Mit steigender Temperatur nimmt die Viscosität ab, das Frequenzmaximum verschiebt sich (vgl. Abb. 12) nach höheren Frequenzen, der DV bei 265 m wird entsprechend größer bis zum Maximum. Bei weiterer Erwärmung verschiebt sich die Frequenzkurve noch weiter nach rechts (nach kürzeren Wellen), der DV bei

265 m wird also wieder kleiner und nimmt dort mit steigender Frequenz zu.

Bei den meisten Dipolflüssigkeiten bekamen wir allerdings nur einen Teil des absteigenden Astes der Temperaturkurve und bei allen Versuchstemperaturen nur die entsprechende Erhöhung des DV mit der Frequenz, da die Viscosität viel zu gering und infolgedessen die Relaxationszeit zu klein ist. Dies fanden wir z. B. bei einem reineren

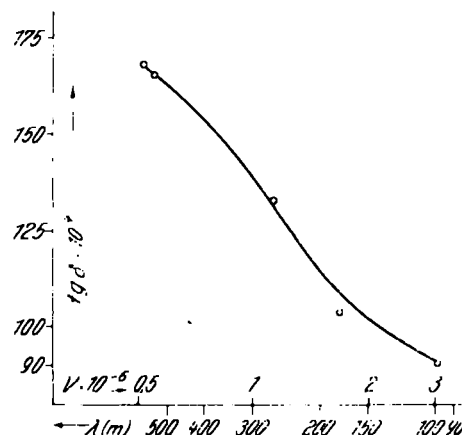


Abb. 15. Frequenzabhängigkeit des Verlustwinkels von K 20-Öl bei 18,5°.

Öl (K 7); bei ihm liegt auch die Temperaturkurve des DV bei sehr viel kleineren DV-Werten, da nur wenig Dipolstoffe vorhanden sind. Bei einem reinen Paraffinöl erhielten wir einen sehr kleinen DV (etwa $1 \cdot 10^{-4}$) ohne Frequenz- und Temperaturabhängigkeit entsprechend dem normalen Verhalten eines dipollosen Stoffes.

Messungen nach dieser Richtung lassen also Rückschlüsse auf die Dipolstoffe in einem solchen Öl zu und erlauben, Veränderungen in der Zusammensetzung eines Öls bei Reinigungen sehr schnell und einfach zu erfassen, auch wenn man sich noch ziemlich weitab vom Frequenzmaximum befindet und bei verhältnismäßig langen Wellen arbeitet.

Während eine solche Begutachtung auf Grund von DV-Messungen zunächst reichlich summarisch erscheint, ist das Verhalten einzelner Verbindungsgruppen bei der DV-Messung schon aufschlußreicher. Zunächst fanden wir an gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlen-

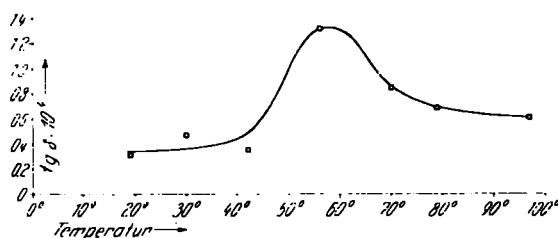


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels bei einem Gemisch von 10 Vol.-% Propionsäure und 90 Vol.-% reinem Paraffinöl.

wasserstoffen allein oder in Mischung miteinander einen sehr kleinen, temperatur- und frequenzunabhängigen DV, da sie meist das Dipolmoment $\mu = 0$ haben. Haben sie, wie Toluol, ein kleines Dipolmoment ($\mu = 0,5 \cdot 10^{-18}$), so macht sich dieses praktisch nicht bemerkbar, da $\text{tg} \delta$ von μ quadratisch abhängt und infolgedessen, wie die theoretische Durchrechnung ergibt, der Dipoleffekt unter der Fehlergrenze der Messungen liegen würde. Ebenso verhält sich Dioxan.

Besonders großen DV, wiederum weitab vom Frequenzmaximum, haben wir bei Verbindungen mit Hydroxylgruppen beobachtet. Wir halten es nach unseren bisherigen

Versuchen für möglich, daß auffallend große Verlustwinkel überhaupt für Hydroxyldipole spezifisch sind.

Abweichend verhalten sich Carboxylgruppen. Hier steigt der Verlustfaktor mit der Temperatur an und geht durch ein Maximum (vgl. Abb. 16). Dieses Maximum, das bei geringer Viskosität auftritt, ist aber ganz anders zu deuten als die vorher besprochenen Frequenz- und Temperaturmaxima nach *Debye*.

Es ist bekannt, daß die Carbonsäuren im unpolaren Lösungsmittel zu Doppelmolekülen assoziiert sind und zwar so, daß sich die beiden Dipole gegenseitig aufheben; es sind daher bei Zimmertemperatur nur sehr wenig Dipolmoleküle vorhanden. Durch Temperaturerhöhung werden diese Doppelmoleküle zum Teil dissoziiert, und es entstehen freie Dipole, wodurch der DV wesentlich vergrößert wird; bei weiterer Erwärmung fällt entsprechend dem normalen Verhalten von Dipolen der DV wieder ab. Der DV ist hier, wie zu erwarten, bei Zimmertemperatur frequenzunab-

hängig; beim Auftreten von Dipolen nimmt der DV mit steigender Wellenlänge ab, wie es für Dipolstoffe bei geringer Viskosität charakteristisch ist. Wir sind mit der weiteren Klärung dieser sehr interessanten Verhältnisse nach der wissenschaftlichen Seite und technischen Anwendung hin beschäftigt. Von technischer Bedeutung scheint die Untersuchung des DV z. B. auch bei der Autoxydation von Leinöl zu sein.

Mit den vorstehenden Ausführungen sollten die Aufgaben einer Erforschung der Verhältnisse in nichtleitenden Flüssigkeiten mit Hilfe von Verlustwinkelmessungen nur kurz angedeutet werden. Auf die bisher erzielten Meßergebnisse und die weiteren Anwendungen werden die Verfasser in kurzer Zeit noch ausführlicher zurückkommen¹⁵⁾.

[A. 56.]

¹⁵⁾ Die bisherigen Untersuchungen ergaben sich aus einer Zusammenarbeit von *L. Rohde* mit *P. Wulff* u. *H. Schwindt* und werden von den letzteren weitergeführt werden.

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium XXXII¹⁾. Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse, verwendbar auch als Mikromethode.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE und A. RIVAS.

(Eingeg. 15. Juni 1936.)

Aus dem Physikalisch-chemischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Die chemische Emissionsspektralanalyse erfreut sich in den letzten Jahren einer steigenden Beliebtheit, wie allein aus der großen Anzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema hervorgeht. Da von einzelnen Benutzern die Genauigkeit der quantitativen Spektralanalysenmethoden verschieden angegeben wurde, haben sich einzelne Arbeiten²⁾ auch mit der Untersuchung der Fehlerquellen befaßt. In einer eingehenden systematischen Arbeit wurden von *G. Scheibe* und *A. Schöntag*³⁾ die physikalischen Ursachen der Fehler bei der Untersuchung von Legierungen aufgedeckt und Mittel zu ihrer Beseitigung angegeben. Man muß danach unterscheiden einerseits Unterschiede zwischen Ergebnissen der chemischen Analyse und der Spektralanalyse, andererseits wirkliche Fehler der Spektralanalyse. Die erwähnten Unterschiede stammen daher, daß die chemische Analyse infolge ihres erheblich größeren Materialverbrauchs über die Zusammensetzung der Gefügebestandteile summiert, während die Spektralanalyse bei Vorliegen größerer Kristallite in Legierungen u. U. die von Ort zu Ort verschiedene Zusammensetzung wahrheitsgemäß anzeigt (Beispiele: Iridium in Platin⁴⁾ und Magnesium in Aluminium⁵⁾). Unter den wirklichen Fehlern der Spektralanalyse wurden von *Scheibe* und *Schöntag* die in der optischen Apparatur, ferner in der photographischen Platte und schließlich in der Photometrierung begründeten i. allg. als unter 2–3% liegend erkannt. Dagegen wurde von diesen Autoren festgestellt, daß die Anregung einer Legierung im elektrischen Funken aus einer ganzen Reihe von gekoppelten Vorgängen besteht: Durch die örtliche Erhitzung im Funken wird je nach den Entladungsbedingungen eine verschieden starke oberste Schicht abgetragen, in feine Kügelchen umgeschmolzen,

dabei in die verschieden flüchtigen Bestandteile teilweise fraktioniert und schließlich von den Elektroden abgeschleudert. Nur ein Bruchteil gelangt zur Emission der Spektrallinien in der Funkenbahn. Je nach den elektrischen Entladungsbedingungen (Verhältnis von Kapazität, Selbstinduktion, Dämpfungswiderstand im Sekundärkreis) schreitet die Fraktionierung mehr oder weniger weit fort, und es ändern sich demzufolge die Intensitätsverhältnisse der Linien der einzelnen beteiligten Elemente. Diese Änderung tritt zusätzlich zu der von *Gerlach* aufgezeigten, vom Atombau abhängigen „Varianz“ der Linien auf. Daß hier tatsächlich eine vom Materialabbau abhängige Erscheinung vorliegt, zeigt der zeitliche Ablauf. Vom ersten Augenblick der Inangasetzung des Funkens an stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bereitstellung neuen Elektrodenmaterials, Fraktionierung und Abschleudern erst nach einer gewissen Zeit ein, so daß das Intensitätsverhältnis der Linien verschiedener Elemente eine Zeitfunktion darstellt, die sich nach einer gewissen Zeit (2–8 min) einem konstanten Wert nähert, der dann für eine genaue Analyse der festen Legierung gut brauchbar ist. Da bei diesen Verhältnissen auch die Erwärmung der Elektroden eine Rolle spielt, so sind, wenn auch in geringerem Maße, noch die Form und Größe der Elektroden von Einfluß.

Die Methode des Abfunkens von Legierungen krankt gewissermaßen an zu hoher Konzentration des Materials. Hierdurch wird seine gleichmäßige Zuführung in die Anregungszone erschwert, besonders da auch noch chemische Reaktionen mit den Elementen der Luft eintreten können, und außerdem wird der Charakter der Entladung durch die hohe Konzentration des Dampfes rückwirkend verändert. Es gibt nur eine Methode, die diesen Fehler zu vermeiden erlaubt: Die Anregung durch eine Flamme und die Zuführung des Analysenmaterials in verstäubtem Zustand mit den Verbrennungsgasen. Von *Lundegårdh* wurde diese Methode zu einer hohen Vollkommenheit ausgebildet⁶⁾. Doch ist sie in ihrer Anwendung immerhin beschränkt und erfordert eine teure und komplizierte Apparatur. Versuche, die Zuführung des Analysenmaterials als Lösung mit der Anregung durch den elektrischen Funken oder Bogen zu verknüpfen, konnten für genauere

¹⁾ Vgl. Aufsatz XVII dieser Reihe von *Scheibe*, *Linstrom* u. *Schnettler*, „Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quant. Emissionsspektralanalyse u. seine Prüfung“, diese Ztschr. 44, 145 [1931].

²⁾ *P. Klinger*, *O. Schließmann* u. *K. Zänker*, Arch. Eisenhüttenwes. 6, 487 [1932/33]; *W. Gerlach*, ebenda 7, 353 [1933/34].

³⁾ Ebenda 8, 533 [1934/35].

⁴⁾ *W. u. W. Gerlach*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 73 Leipzig 1933.

⁵⁾ *G. Scheibe* u. *A. Schöntag*, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15, 139 [1936].