

witz u. H. Waelsch, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **182**, 82 [1929]; L. Michaelis u. H. Davidsohn, Biochem. Z. **33**, 456 [1911]; F. Mainzer, ebenda **246**, 156, 182 [1932]. — (45) R. Willstätter, W. Graßmann u. O. Ambros, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **151**, 286 [1925]; R. Willstätter u. H. Persiel, ebenda **142**, 245 [1925] u. zwar S. 253, vgl. hierzu die Beiträge von A. K. Balls u. T. C. Swenson, J. biol. Chemistry **106**, 109 [1934]. — (46) F. Haurowitz, l. c.; R. Hill u. H. F. Holden, l. c. — (47) J. H. Northrop u. M. Kunitz: Ergebnisse d. Enzymforsch. I 1931, S. 302, II 1932, S. 104, V 1936, S. 79. — (47a) M. Spiegel-Adolf, Biochem. Z. **170**, 126 [1926]; Naturwiss. **15**, 799 [1927]; M. L. Anson u. A. E. Mirsky, siehe bei Wo. Pauli u. E. Valkó: Kolloidchemie der Eiweißkörper, Theod. Steinkopf 1933, S. 127. — (47b) M. L. Anson u. A. E. Mirsky, J. gen. Physiol. **17**, 393 [1934]. — (48) E. Waldschmidt-Leitz; W. Graßmann; Übersicht in W. Graßmann Erg. d. Enzymforsch. I, 1931, S. 127. — (49) M. Bergmann u. L. Zervas, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1192 [1932]. — (50) H. v. Euler u. K. Josephson, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **157**, 122 [1926]; **162**, 85 [1926]; Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1351 [1927]; E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarbeiter, ebenda **60**, 359 [1927]; **61**, 229, 640, 645 [1928]; W. Graßmann u. H. Dyckerhoff, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **175**, 18 [1928]; Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 656 [1928]. — (51) W. Graßmann, H. Dyckerhoff u. O. v. Schoenebeck, ebenda **62**, 1307 [1929]; W. Graßmann, O. v. Schoenebeck u. G. Auerbach, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **210**, 1 [1932]; E. Abderhalden u. H. Nienburg, Fermentforsch. **13**, 573 [1932]. — (52) M. Bergmann u. J. S. Fruton, Science, New York **83**, 2152 [1936]. — (53) M. Bergmann, L. Zervas u. H. Schleich, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1747 [1932]. — (54) W. Graßmann u. O. Lang, Biochem. Z. **269**, 211 [1934]; W. Graßmann u. K. Riederle, ebenda **284**, 177 [1936]. — (55) W. Graßmann u. H. Bayerle,

ebenda **268**, 214 [1934]. — (56) W. Graßmann u. F. Schneider, ebenda **273**, 452 [1934]. — (57) Osborne u. Gilbert, Amer. J. Physiol. **15**, 333 [1906]. — (58) W. Graßmann, Habilitationsschrift München 1928; W. Graßmann u. O. Mayer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**, 185 [1933]. — (59) M. Damodaran u. Ch. Chibnall, Biochemical J. **26**, 235, 1704 [1932]. — (60) Skraup, Mh. Chem. **27**, 631 [1906]; D. van Slyke u. L. Birchard, J. biol. Chemistry **16**, 539 [1913]. — (61) St. Goldschmidt u. A. Kinsky, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **183**, 244 [1929]. — (62) D. van Slyke u. W. Birchard, J. biol. Chemistry **15**, 539 [1914]; vgl. aber hierzu K. Felix, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **110**, 217 [1920]. — (63) A. Kossel u. F. Weiß, ebenda **78**, 402 [1912]; **84**, 1 [1913]. — (64) E. J. Czarnetzky u. C. L. A. Schmidt, J. biol. Chemistry **105**, 301 [1933]. — (65) E. Abderhalden u. F. Schweitzer, Fermentforsch. **12**, 350 [1931]. — (66) E. Abderhalden, M. Bergmann u. a. — (67) The Svedberg, Literaturzusammenstellg. Naturwiss. **22**, 225 [1934]. — (68) Z. B. Arginin als Flavianat oder mit Arginase; Prolin als Isatinfarbstoff; colorimetrische Methoden für Glykokoll, Tyrosin, Histidin, Tryptophan, Cystin s. A. Winterstein, Klein: Hdb. der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. — (69) E. Waldschmidt-Leitz u. E. Kofranyi, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **236**, 181 [1935]. — (70) A. Kossel u. H. D. Dakin, ebenda **41**, 414 [1904]. — (71) M. Siegfried, ebenda **43**, 46 [1904]; **48**, 54 [1906]; **50**, 163 [1906]; **84**, 288 [1913]; **97**, 233 [1916]. — (72) D. van Slyke, J. biol. Chemistry **10**, 15 [1911]; **22**, 281 [1915]; **39**, 479 [1919]. — (73) W. Graßmann u. O. Lang, Biochem. Z. **269**, 211 [1934]; W. Graßmann u. K. Riederle, ebenda **284**, 177 [1936]. — (74) M. Bergmann, J. biol. Chemistry **110**, 470 [1935]. — (75) E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner u. W. Graßmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **156**, 68 [1926]. — (76) H. O. Calvery, J. biol. Chemistry **102**, 73 [1933]. [A. 141.]

Dielektrische Verlustmessung als physikalisch-chemische Untersuchungsmethode für flüssige Nichtleiter und Halbleiter*)

Von Doz. Dr. P. WULFF,

nach Versuchen von H. SCHWINDT

Physikalisch-Chemisches Institut

der Universität München

Eingeg. 8. Oktober 1936

Nach Erörterung der Grundlagen der dielektrischen Verlustmessung¹⁾ und der allgemeinen Erscheinungen, die man dabei beobachten kann, und der bisher dafür entwickelten Theorie, durch welche diese zum mindesten qualitativ gut erfaßt werden, erheben sich verschiedene Fragen, von denen zunächst drei als besonders wichtig herausgegriffen seien:

1. Was bietet die Verlustmessung Neues für die Erkenntnis der Struktur der Materie und ihres Verhaltens?
2. Inwiefern kann die Verlustmessung als Untersuchungsverfahren mehr oder weniger Aussagen liefern als die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten?
3. Was für Aussichten eröffnet die Verlustmessung für die praktisch-technische Anwendung?

Da es sich um wissenschaftliches Neuland handelt, muß man sich zu allererst einen Überblick über das Verhalten des Dielektrischen Verlustfaktors (DV) bei verschiedenen Stoffklassen und Systemen verschaffen. Mit dieser Frage haben wir systematisch begonnen und haben trotz zahlreicher Meßreihen erst einen recht kleinen Ausschnitt gewonnen. Unsere Meßergebnisse sollen jedoch nach einer anderen Ordnung besprochen werden, als sie durch die oben angeführten Fragen gegeben ist. Diese

Fragen werden dann anläßlich der Erörterung des DV 1. bei Einstoffsystemen, 2. bei Zweistoffsystemen und 3. bei der Veränderung vorgegebener Systeme durch chemische Vorgänge beantwortet.

A. Einstoffsysteme.

Es erhebt sich zunächst die Frage, ob reine dipollose Stoffe überhaupt dielektrische Verluste haben. Nach Formel (16)²⁾ unserer früheren Arbeit müßte für den Fall, daß die elektrostatische $DK = \epsilon_1$ dem Quadrat des Brechungsindex für lange Wellen $n'' = \epsilon_0$ gleich ist, $\text{tg} \delta$ verschwinden. Nach der Theorie der anomalen Dispersion von Debye³⁾ tritt dies dann ein, wenn das Dipolmoment μ den Wert Null hat. Wie wir jedoch schon in unserer früheren Arbeit¹⁾ zeigten, findet man auch für dipollose Stoffe einen zwar sehr kleinen, aber durchaus endlichen und meßbaren, anscheinend frequenz- und temperaturunabhängigen DV (vgl. auch Tab. I und Abb. 1). Vielleicht macht sich hier der Beitrag bemerkbar, den induzierte Dipole zur gesamten Polarisation liefern.

Bei dieser Zusammenstellung fällt, wie schon früher angedeutet, auf, daß auch Toluol einen kaum größeren Verlustfaktor hat als Benzol. Die Ursache hierfür ist, daß

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

¹⁾ Vgl. L. Rohde, P. Wulff u. H. Schwindt, diese Ztschr. **40**, 437 [1936].

²⁾ Diese Ztschr. **40**, 437 [1936].

$$(16) \quad \text{tg} \delta = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)x}{\epsilon_1 + \epsilon_0 x^2} \quad (17) \quad x = \frac{\epsilon_1 + 2}{\epsilon_0 + 2} \omega \tau.$$

³⁾ Vgl. P. Debye: Polare Molekeln, Leipzig 1929.

Tabelle 1.
Verlustfaktoren einiger reiner Stoffe. (Genauigkeit 10—20%.)

| Stoff | Moment $\mu \cdot 10^{18}$ e.s.E. | Wellenlänge | Verlustfaktor |
|------------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| Benzol | 0 | 200—600 m | $0,8 \cdot 10^{-4}$ |
| Paraffinöl | 0 | 200—600 m | $1,3 \cdot 10^{-4}$ ⁴⁾ |
| Toluol | 0,5 | 200—600 m | $0,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Äther | 1,2 | 300 m | $2,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Äthylalkohol ... | 1,7 | 230 m | $450 \cdot 10^{-4}$ |
| Propionsäure ... | — ⁵⁾ | 250—650 m | $1,9 \cdot 10^{-4}$ |

tg δ von μ quadratisch abhängt und daher der Dipoleffekt bei sehr schwach polaren Stoffen schließlich unterhalb der Fehlergrenze der Messungen liegt. So findet man auch bei Toluol ($\mu = 0,5 \cdot 10^{-18}$) ebensowenig wie bei Benzol die zu erwartende Frequenzabhängigkeit (Anstieg des DV mit der Frequenz) dagegen ist diese beim Äthyläther ($\mu = 1,2 \cdot 10^{-18}$) deutlich zu beobachten. Der hohe DV-Wert des Äthylalkohols ist auf Leitfähigkeit zurückzuführen.

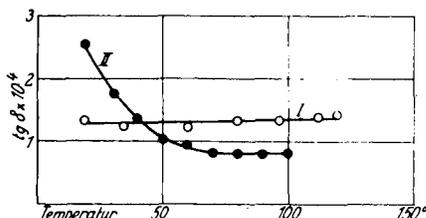


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des DV bei Paraffinöl (233 m) und gereinigtem Mineralöl (K 7) (253 m).

Mit Erhöhung der Temperatur ändert sich der DV eines reinen Stoffes unpolarer Natur kaum (vgl. Abb. 1), bei stärker polaren Molekülen dagegen vermindert er sich beträchtlich; dies ist auch auf Grund der Verringerung der Viskosität bei Erwärmung zu erwarten¹⁾. Fassen wir aber andererseits eine reine Flüssigkeit polarer Moleküle als Lösung nichtassoziierter Moleküle in assoziierten oder umgekehrt auf, etwa wie es Wolf und Trieschmann⁶⁾ kürzlich formuliert haben, dann ist zunächst nichts über die Richtung der DV-Änderung mit der Temperatur auszusagen, weil sich dem Viskositätseffekt der Einfluß einer Änderung des Assoziationsgleichgewichtes überlagern kann. Umgekehrt aber dürfte dieses Beispiel bereits zeigen, daß die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des DV für die Assoziationsforschung von Bedeutung werden kann.

Zur Untersuchung der Einstoffsysteme ist aber auch die Reinheitsprüfung von Stoffen zu rechnen, die nur mit Spuren anderer verunreinigt sind. Handelt es sich um Spuren oder kleine Mengen unpolarer oder schwach polarer Stoffe in einem unpolaren Hauptbestandteil, so erscheint der DV für ihren Nachweis ungeeignet, da er ja, wie früher ausgeführt, gerade bei kleinen Werten nur auf etwa 20% genau ermittelt werden kann. Hier ist von den dielektrischen Verfahren die DK-Messung mit der Überlagerungsmethode als Vergleichsbestimmung gegen den reinen Hauptstoff entschieden vorzuziehen.

Dagegen ist der Nachweis von kleinen Mengen stark polarer Stoffe in unpolaren mittels des DV sehr empfindlich. So ist der DV eines wasserhaltigen Benzols um etwa 50% größer als der eines reinen trockenen; die Veränderung der DK liegt unterhalb 1 bis 2%. In noch ausgeprägterem Maße gilt das gleiche für das System Äthyläther—Wasser, bei dem sich die DK-Änderung ebenfalls unter 2% hält.

¹⁾ Höchster von uns beobachteter Wert.

²⁾ Die Angabe des an sich nicht endgültig geklärten Momentwertes hat wegen der wahrscheinlichen Assoziation zu auskompenzierten Doppelmolekülen keinen rechten Sinn.

³⁾ K. L. Wolf u. H. G. Trieschmann, Z. ges. Naturwiss. 2, 1 [1936].

Hier kann man unter Aufnahme der Frequenzabhängigkeit die Verunreinigung auch noch weiter spezifizieren, da durch den Abfall des DV bei steigender Frequenz ein typischer Leitfähigkeitseffekt gekennzeichnet wird¹⁾.

Auch die Temperaturabhängigkeit des DV kann man zur Reinheitsprüfung heranziehen. Abb. 1 zeigt das Fehlen der Temperaturabhängigkeit bei einem reinen Paraffinöl und ihr Vorhandensein bei einem noch nicht völlig gereinigten Mineralöl (K 7).

In manchen Fällen bietet also die Größe des DV an sich schon ein Reinheitskriterium⁷⁾, in anderen wird eine Aussage über die Natur der Verunreinigung erst durch die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des DV gegeben. Die Frequenzabhängigkeit der DK ist viel geringfügiger; es ist daher der DV ähnlich wie der Extinktionskoeffizient gegenüber dem Brechungsindex eine mehr spezifische Meßgröße⁸⁾. Eine Aussage über die Einheitlichkeit verunreinigender Stoffe wurde schon früher bei der Besprechung der Frequenzmaxima eines Kabelöls bei verschiedenen Temperaturen gegeben¹⁾.

B. Zweistoffsysteme.

Sobald zwei Bestandteile eines Systems in einem mengenähnlichen Mischungsverhältnis vorliegen, ist das System zu den Zweistoffsystemen zu rechnen. Für Mischungen unpolarer Stoffe ergeben sich keine neuen Gesichtspunkte. Die Analyse wäre, wenn überhaupt mit dielektrischen Verfahren, unbedingt mittels DK-Messung durch eine Überlagerungsmethode durchzuführen.

Hingegen beanspruchen Mischungen unpolarer Stoffe mit polaren zunächst rein wissenschaftliches und weiterhin vielleicht auch praktisches Interesse. Im allg. wächst der DV mit steigendem Anteil eines polaren Stoffes in einem unpolaren.

Bei stark polaren Stoffen, wie den Alkoholen, sollte man diesen Anstieg des DV mit dem Mischungsverhältnis besonders ausgeprägt erwarten; Abb. 2a zeigt hier jedoch ganz neue Verhältnisse. Bei allen von uns untersuchten Alkoholen ändert sich der DV des unpolaren oder schwach polaren Lösungsmittels bei Zugabe einer kleinen Menge Alkohol innerhalb unserer Fehlergrenzen überhaupt nicht. Von einem bestimmten Mischungsverhältnis an ist jedoch ein ziemlich plötzlicher Anstieg des DV zu bemerken. Trägt man den DV als Funktion des molaren Gehaltes auf, so fallen bei gleichem Lösungsmittel die Knickpunkte praktisch zusammen (Abb. 2b). Hingegen ist die DV-Änderung der Mischung Äthylalkohol—Äthyläther durch einen sofortigen Anstieg schon bei kleinen Alkoholgehalten gekennzeichnet.

Zur Deutung dieses Verhaltens muß man annehmen, daß sich die Alkoholmoleküle in unpolaren Lösungsmitteln bis zu einer gewissen Konzentration überwiegend zu Aggregaten ohne elektrisches Moment zusammenlagern. Daher wird die weitere Untersuchung flüssiger Systeme auf ihren DV auf die bisherigen Ergebnisse der Assoziationsforschung, wie sie insbes. von Dolezalek und Mitarb.⁹⁾ erzielt wurden, Rücksicht zu nehmen haben.

Auf die Frage, wie weit die Leitfähigkeit am Anstieg der Kurve beteiligt ist, werden wir a. a. O. ausführlich zurückkommen. Hier sei nur gesagt, daß sie sich in unmittelbarer Nähe des Knickpunktes noch nicht wesentlich bemerkbar macht.

⁷⁾ Im Falle, daß die polaren Moleküle in dem unpolaren Lösungsmittel assoziieren, kann die Nachweisbarkeit sehr kleiner Mengen durch DV-Messung ohne Untersuchung der Temperaturabhängigkeit beeinträchtigt werden. Vgl. Abschnitt B.

⁸⁾ Doch ist der Extinktionskoeffizient meist spezifisch für das gelöste Molekül, während der DV viel stärker von der Solvationsbindung zwischen gelösten und lösenden Molekülen abhängt.

⁹⁾ Siehe besonders F. Dolezalek, Z. physik. Chem. 64, 727 [1908] bis 98, 395 [1921].

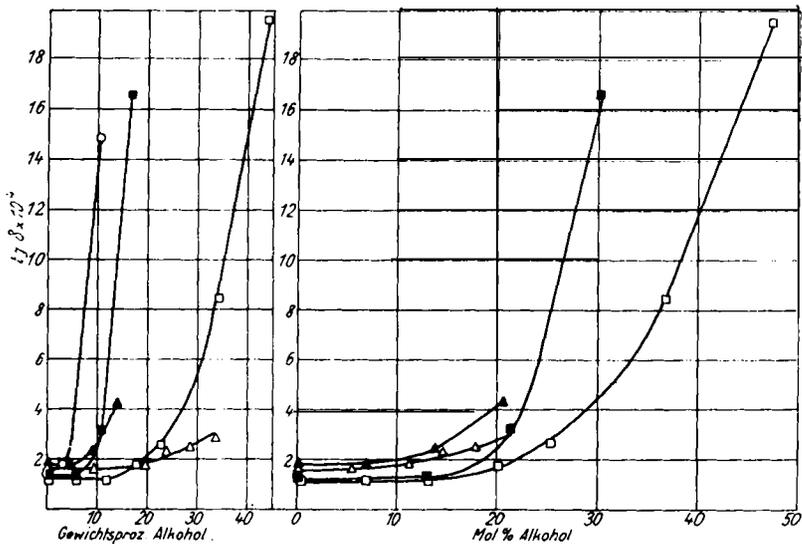
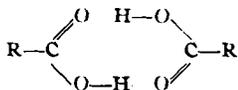


Abb. 2a u. b: Abhängigkeit des DV vom Mischungsverhältnis bei Alkoholen in unpolaren Lösungsmitteln und in Äther.

- △ n-Undecylalcohol in Toluol (21°, 260 m)
- ▲ n-Propylalcohol in Toluol (21°, 270 m)
- Isoamylalcohol in Benzin (18°, 270 m)
- Äthylalcohol in Benzin (18°, 270 m)
- Äthylalcohol in Äther (18°, 340 m)

Vielleicht noch bemerkenswerter sind unsere Beobachtungen an Lösungen von Carbonsäuren in unpolaren Lösungsmitteln. Daß die Carbonsäuren hier meist zu Doppelmolekülen assoziiert sind, ist schon aus Molekulargewichtsbestimmungen¹⁰⁾ bekannt. Die DK ihrer Lösungen ist klein, und man kann annehmen, daß sich die Dipole von Carbonsäuren zum mindesten sehr beträchtlich¹¹⁾ zu Doppelmolekülen vereinigen. Bei der Assoziation im Sinne von



würden sich die Momente völlig kompensieren und wäre auch der Beweglichkeit des Protons Rechnung getragen, das bei Assoziationen eine noch nicht ganz geklärte, aber nicht zu vernachlässigende Rolle spielt¹²⁾. Wir fanden für eine 10%ige Lösung von Propionsäure in Paraffinöl für die DK nur wenig erhöhte, für den DV gleiche Werte wie für reines Paraffinöl. Diese letzte Beobachtung spricht für eine sehr weitgehende Kompensation aller elektrischen Momente, eine Frage, die wegen seiner starken Änderungen durch Messung des DV eher zu entscheiden ist als durch DK-Bestimmungen.

Erhöht man jedoch die Temperatur, so steigt der DV sehr beträchtlich an, durchläuft ein Maximum und fällt wieder ab (vgl. Abb. 16 unserer früheren Arbeit¹⁾). Da dieses System eine niedrige Viscosität hat und man dasselbe Verhalten z. B. auch bei Lösungen von Propionsäure in Toluol beobachten kann, da weiterhin auch die Frequenzabhängigkeit des DV, vom ansteigenden Ast der Temperaturkurve an, eine positive ist, kommen für die Deutung des beobachteten Maximums die *Debyeschen* Überlegungen im Zusammenhang mit der anomalen Dispersion nicht in Betracht. Es liegt nahe, den Anstieg als Folge der allmählichen Dissoziation der Doppelmoleküle aufzufassen und den Abfall bei noch höheren Temperaturen als den normalen schon früher erwähnten Temperaturabfall zu deuten¹⁾. Das Maximum entsteht dann aus dem Zusammenwirken beider Abhängigkeiten.

¹⁰⁾ Vgl. die Messungen von M. Trautz u. W. Moschel in Benzol; Z. anorg. allg. Chem. 155, 13 [1926].

¹¹⁾ Vgl. G. Briegleb, Z. physik. Chem. Abt. B 10, 205 [1930].

¹²⁾ W. D. Kumler, J. Amer. chem. Soc. 54, 600 [1935].

Im Falle der Carbonsäuren haben wir die Untersuchung ein wenig nach der praktischen Seite hin ausgedehnt. Abb. 3 zeigt ein gereinigtes säurefreies Erdnußöl und ein rohes mit 5,3% Säure. Durch entsprechende Verdünnung konnten wir feststellen, daß sich das sehr ausgesprochene Maximum bei 5% Säuregehalt auch noch bei einem Säuregehalt von 0,6% bemerkbar macht. Hier scheint uns demnach ein Beispiel für die unmittelbare Qualitätsprüfung eines Öles durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des DV vorzuliegen¹³⁾. Abb. 4 zeigt ganz ähnliche Verhältnisse bei Cocosöl.

Eine genauere Untersuchung insbes. nach der Richtung der Frequenzabhängigkeit hat noch zu erweisen, wie weit bei diesen Ölen der reine dielektrische Verlust gemeinsam mit Leitfähigkeitsvorgängen verknüpft ist.

Das Auftreten von Leitfähigkeit kann z. B. durch Glyceringehalt bewirkt werden und macht sich in einer Änderung der Frequenzabhängigkeit des DV schon bei Zimmertemperatur bemerkbar (Tab. 2).

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß eine Mischung unter Umständen höhere DV-Werte haben kann als die reinen Bestandteile, wenn auch

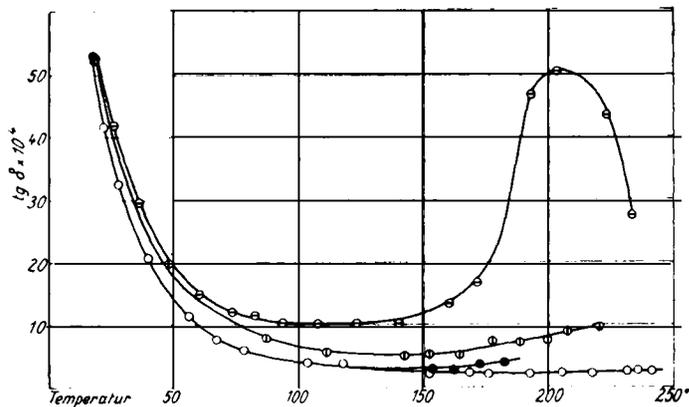


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des DV bei verunreinigtem und reinem Erdnußöl bei 260 m.

- reines Erdnußöl
- 0,6% Fettsäure
- ⊙ 1,6% Fettsäure
- ⊗ 5,3% Fettsäure.

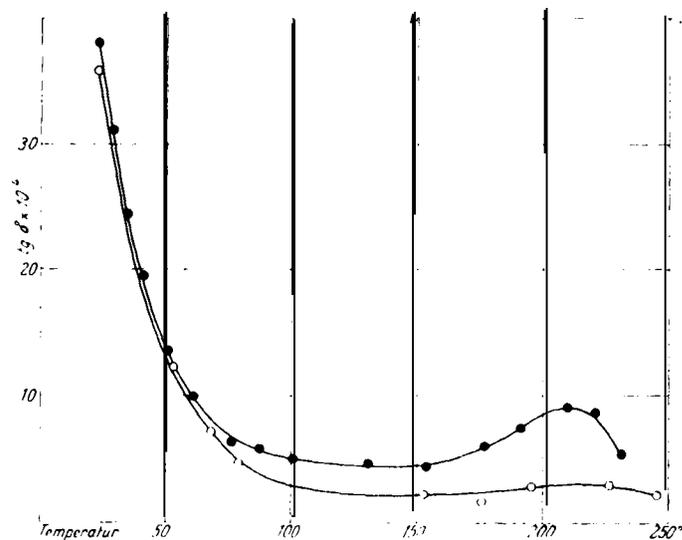


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des DV bei angeblich reinem und verunreinigtem Cocosöl bei 260 m.

- reines Cocosöl
- 1,6% Fettsäure.

¹³⁾ Theoretisch liegen hier aber wohl die Dinge nicht ganz so klar wie in einem unpolaren Lösungsmittel.

Tabelle 2.

| Gew.-% Glycerin in reinem Erdnußöl (durch Zugabe von Glycerin) | Verlustfaktor bei 277 m $\text{tg}\delta \cdot 10^4$ | Verlustfaktor bei 550 m $\text{tg}\delta \cdot 10^4$ |
|--|--|--|
| 0 | 38,5 | 20,7 |
| 2,9 | 39,0 | 22,8 |
| 6,5 | 40,4 | 25,3 |
| 13,0 | 42,2 | 27,6 |

die DK ein solches Maximum nicht zeigt. Das ist z. B. der Fall beim System Alkohol—Wasser. Dieses System besitzt bekanntlich auch ein Maximum der inneren Reibung, doch kann sie bei diesem System mit dem von Debye gegebenen Zusammenhang nicht unmittelbar in Verbindung gebracht werden, weil der Leitfähigkeitsanteil weit überwiegt. Auf jeden Fall sind für die weitere Klärung der Verhältnisse bei DV-Messungen gleichzeitige Viscositätsmessungen unerlässlich.

C. Untersuchungen von Veränderungen chemischer Art durch Verlustfaktormessung.

Nach dem hier bisher Ausgeführten wird man erwarten können, daß sich durch die Änderung des DV Änderungen der Polarität und der Molekülgröße eines Stoffes feststellen lassen.

Änderungen in der Polarität sind besonders bei der Oxydation organischer Stoffe zu erwarten. So haben wir bei Stoffen, die in Luftgegenwart im Kondensator erhitzt wurden, mitunter irreversible Veränderungen des DV beobachtet, z. B. bei besonders empfindlichen Stoffen, wie Dipenten.

Abb. 5 zeigt den Einfluß des Sauerstoffdurchleitens auf gewöhnliches Leinöl und das Verhalten von Standöl. Da es sich bei diesen Versuchen um Erzeugnisse handelt,

die in keiner Weise hinsichtlich ihrer Qualität irgendwie näher gekennzeichnet sind, können die gezeichneten Temperaturabhängigkeiten und die aus ihnen zu entnehmenden Werte auch nur etwas über die Größenordnung der zu erwartenden Effekte aussagen. Es erscheint uns wichtig darauf hinzuweisen, daß bei Zimmertemperatur das viel viscosere Standöl einen höheren DV hat als ein nach Durchleiten von Luft bei 100° oxydiertes Leinöl.

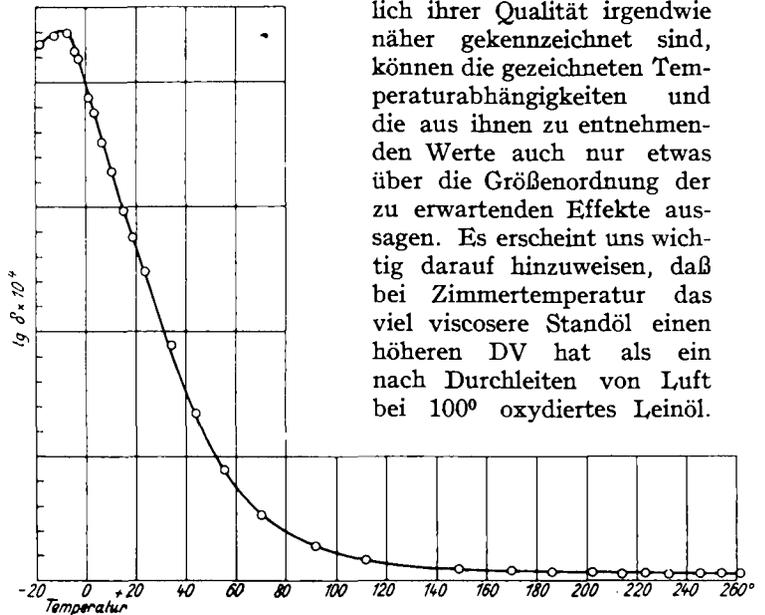


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des DV bei Standöl bei 280 m. $\text{tg}\delta_{\text{max}} = 440 \cdot 10^{-4}$.

Im übrigen erfaßt man bei Standöl (vgl. Abb. 6) auch das Debyesche Maximum der anomalen Dispersion, so daß sich aus seiner Höhe und Lage Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der betreffenden Öle ziehen lassen.

Wir glauben mit diesen Versuchen einen Ausblick auf die Möglichkeit praktischer Anwendung von DV-Bestimmungen gegeben zu haben, die vielleicht in der Fett- und Mineralölforschung zuerst von Bedeutung werden können.

Wir werden uns anschließend an diese Untersuchungen mehr der Klärung grundsätzlicher Fragen¹⁴⁾ zuwenden, die durch unsere bisherigen Versuche angeschnitten wurden.

[A. 124.]

¹⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von G. Martin, Physik. Z. 37, 665 [1936], die sich u. a. mit der Verlustmessung an Alkoholen (bis 3 Molprozent) in unpolaren Lösungsmitteln bei einer Wellenlänge von 3,82 m befaßt. Martin findet eine Zunahme des Verlustes mit der Alkoholkonzentration. Diese Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch mit unserer Abb. 2, da die von ihm beobachteten Änderungen bei 270 m unterhalb unserer Meßgenauigkeit liegen würden.

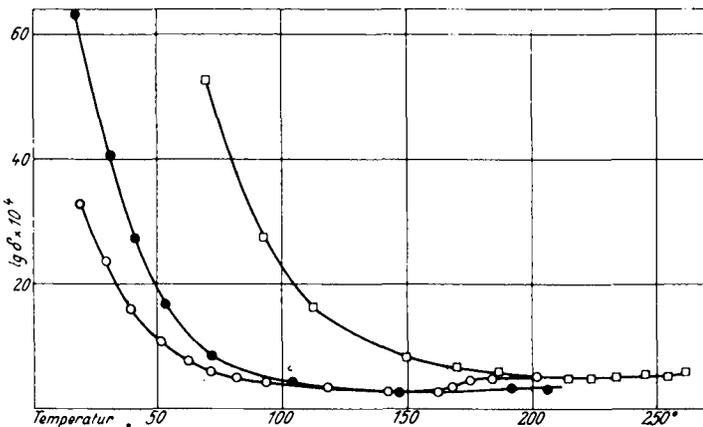


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des DV bei Leinöl ○, oxydiertem Leinöl und Standöl □ bei 280 m.

Über den Gehalt von Feld- und Gartenfrüchten an Vitamin C und Carotin bei verschiedener Düngung¹⁾

Von Dr. M. OTT
 Aus der Bayerischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

Eingeg. 21. August 1936

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Beantwortung der Frage dar, welchen Einfluß die Düngung, insbesondere die Anwendung von Handelsdüngemitteln, auf den Vitamingehalt von Feld- und Gartenfrüchten ausübt. Die Arbeit wurde ausgeführt in der Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, in der mir durch Prof.

Bleyer in freundlicher Weise ein Arbeitsraum überlassen wurde. Das Untersuchungsmaterial, das aus Kartoffeln und gelben Rüben von verschiedenen Düngungsversuchen stammte, wurde von der Bayerischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz in München zur Verfügung gestellt. In den einzelnen Proben wurde dann der Gehalt an Ascorbinsäure bzw. Ascorbinsäure und Carotin bestimmt.

Methodik der Ascorbinsäurebestimmung: Zur Bestimmung der Ascorbinsäure wurde das Pflanzenmaterial

¹⁾ Vgl. hierzu die „Untersuchungen auf Gehalte an Carotin u. Vitamin C bei Gemüsen u. Futterstoffen“ von Pfützer u. Pfaff, diese Ztschr. 48, 581 [1935].