

(Sauerstoff-Entwicklung) entspricht demnach der Differenz *a* zwischen den Kurven A und B. Nach *Franck* werden bei Einsetzen der Belichtung Zwischenprodukte der Atmung hydriert und carboxyliert, d. h. die am Anfang der Belichtungsperiode vorliegende (hypothetische) Atmung ist kleiner als bei der Dunkelperiode (Kurve C), da ein Teil der Atmungsprodukte nicht weiter verbrannt wird<sup>35)</sup>. Die durch das Licht bewirkte Photosynthese entspricht dann der Differenz *b* zwischen den Kurven A und C. *Warburg* bezieht die eingestrahnten Lichtquanten auf die durch Abschnitt *a* wiedergegebene photosynthetische Leistung und erhält eine Quantenausbeute<sup>36)</sup> von 1, *Franck* bezieht die eingestrahnten Quanten auf die durch Abschnitt *b* wiedergegebene photosynthetische Leistung und erhält eine wesentlich kleinere Quantenausbeute. Die nach Abschalten des Meßlichtes von *Warburg* beobachtete kurzfristige Steigerung der Atmung steht auch mit der Deutung von *Franck* im Einklang: es würde sich hierbei um Auffüllung der bei der kurzfristigen Photosynthese verbrauchten Atmungszwischenprodukte handeln. Selbstverständlich gelten dieselben Überlegungen, wenn man mit kompensierter Atmung beginnt und die Quantenausbeute einer zusätzlichen, zur Steigerung des O<sub>2</sub>-Partialdruckes führenden Lichtmenge mißt.

Die angeführten theoretischen Überlegungen *Francks* stehen in keiner Beziehung zu *Warburgs* Messungen der Quantenausbeute bei der stationären Photosynthese. Es handelt sich lediglich um die Frage, ob der aus physikalischen Gründen zu fordernde 1-Quanten-Mechanismus der

<sup>35)</sup> Definition der Quantenausbeute siehe Legende zu Bild 10.

primären Lichtreaktion mit der klassischen manometrischen Methode beobachtbar ist. Schneller ansprechende und empfindlichere Meßmethoden für CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> könnten hier eine Entscheidung bringen. Deshalb bleiben auch die oben auf der Basis des 1-Quanteneffektes diskutierten Möglichkeiten der Energieübertragung bei der Photosynthese von diesen Überlegungen unberührt.

Nimmt man 40 kcal benötigende reduktive CO<sub>2</sub>-Fixierungen als primäre Einbaureaktionen der Photosynthese an, so sollte es möglich sein, unter den verschiedenen in Frage kommenden Carboxylierungsreaktionen die energetisch „passende“ Reaktion auszuwählen. Solche Überlegungen sind vorerst nicht möglich, da zur Berechnung der für einen Reaktionsschritt notwendigen freien Energie auch die stationären Konzentrationen der beteiligten Metaboliten in der lebenden Zelle bekannt sein müßten. Die Suche wird durch die große Zahl von vielfältig gekoppelten und verzweigten, durch Fermente ermöglichten Reaktionswege in der Zelle noch weiter kompliziert. Prinzipiell kann die Thermodynamik zwar energetisch nicht mögliche Reaktionen ausschließen, aber keine Aussage über den tatsächlich eingeschlagenen Reaktionsweg machen, wenn mehrere energetisch mögliche Wege zur Verfügung stehen. Man wird weitere Ergebnisse über die Enzyme und damit die möglichen Stoffwechselwege in pflanzlichen Geweben und Zellen abwarten müssen, um dann zusammen mit den energetischen und reaktionskinetischen Gegebenheiten zu Schlüssen über den detaillierten Mechanismus der Photosynthese zu kommen.

Eingeg. am 24. Oktober 1953 [A 531]

## Reinheitsprüfungen an Benzol mittels Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Absorption im Ultrarot

Von Prof. Dr. R. MECKE und cand. chem. K. ROSSWOG  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

Es wird gezeigt, daß die Konzentrationsbestimmung und Reinheitsprüfung durch DK-Messungen selbst im ungünstigen Falle unpolarer Systeme anderen physikalischen Methoden (Dichtemessung, Refraktometrie, Kryoskopie, UV- und UR-Absorptionsspektralanalyse) gleichwertig ist. Es wird der zeitliche Verlauf des Trocknungsvorganges von Benzol in der von Schupp und Mecke<sup>1)</sup> beschriebenen Trockenapparat für Lösungsmittel untersucht.

Für die meisten Messungen von Dielektrizitätskonstanten (DK) verwendet man Relativmethoden, für welche man Eichsubstanzen benötigt. Die DK solcher Eichsubstanzen muß aus Absolutmessungen möglichst genau bekannt sein. Meist werden Luft und Benzol hierzu verwandt. Die DK von trockener Luft ist aus meßtechnischen Gründen mit weit größerer Genauigkeit bestimmbar als die DK von Flüssigkeiten. Für Benzol nehmen die meisten Autoren den von *Hartshorn* und *Oliver*<sup>2)</sup> absolut gemessenen DK-Wert von  $\epsilon = 2,2825 \pm 0,0005$  an. Eigene Absolutmessungen, über die in einer weiteren Mitteilung berichtet werden soll, haben gezeigt, daß Absolutmessungen der DK reiner Flüssigkeiten mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,0001$  möglich sind, und den Wert von *Hartshorn* und *Oliver* bestätigt. Unsere Messungen ergaben aber auch, daß Benzole verschiedener Herkunft (selbst p.a., Benzol der Feinchemikalienindustrie) Abweichungen von diesem

für ein extrem gereinigtes und getrocknetes Benzol ermittelten DK-Wert aufweisen. Aus diesem Grunde kann der Standard-Wert von *Hartshorn* und *Oliver* von Benzol nur dann als Eichwert eingesetzt werden, wenn der Reinheitsgrad sorgfältig überprüft wurde.

Es soll hier gezeigt werden, daß diese Abweichungen im DK-Wert von Verunreinigungen des Benzols mit Toluol herrühren, und wie empfindlich dieses Reinheitskriterium einer DK-Messung ist.

### Apparatives

Die DK-Messungen wurden in einer Meßanordnung von *H. Schill*<sup>3)</sup>, einer Weiterentwicklung der Apparatur von *Schupp* und *Mecke*<sup>4)</sup>, vorgenommen. Zur Messung der absoluten DK-Werte benutzten wir eine Meßzelle mit zwei verschiedenen, definierten Kapazitäten<sup>5)</sup>, für die übrigen Messungen den von *Schupp* und *Mecke*<sup>4)</sup> angegebenen

<sup>1)</sup> R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 59 [1948].

<sup>2)</sup> L. Hartshorn u. D. A. Oliver, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 123, 664 [1929].

<sup>3)</sup> H. Schill, Diplomarbeit, Freiburg i. Br., 1951.

<sup>4)</sup> R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 51, 40 [1948].

<sup>5)</sup> Hierüber soll in Kürze berichtet werden.

Flüssigkeitskondensator. Nach Tab. 1 ergibt sich für die Reproduzierbarkeit der Messungen ein relativer Fehler von  $\Delta C/C = \Delta \epsilon/\epsilon = \pm 2 \cdot 10^{-5}$ .

Vakuumska- pF	zität in pF $\Delta pF \cdot 10^4$	DK-Werte der Probe 4*) $\epsilon$	$\Delta \epsilon \cdot 10^4$
13,6094	—	2,2825	— 1
13,6091	— 3	2,2826	—
13,6091	— 3	2,2826	—
13,6094	—	2,2827	+ 1
13,6092	— 2	2,2826	—
13,6095	+ 1	2,2827	+ 1
13,6097	+ 3	2,2826	—
13,6093	— 1	2,2828	+ 2
13,6095	+ 1	2,2825	— 1
13,6097	+ 3	2,2825	— 1
13,6097	+ 3	2,2826	—
13,6093	— 1	2,2825	— 1
13,6093	— 1	2,2827	+ 1
13,6095	+ 1	2,2826	—
Mittelwerte		2,2826	0,3
13,6094	$\pm 2$	2,2826	0,3

Tabelle 1

Reproduzierbarkeit der Messungen bei Verwendung der Meßzelle mit zwei verschiedenen Kapazitäten

\*) s. Tab. 2.

Die Brechungsindizes wurden mit einem Abbe-Refraktometer der Firma Zeiss-Opton gemessen. Die Temperatur wurde bei der refraktometrischen und bei der dielektrischen Untersuchung mit einem Umlauf-Thermostat auf  $20,00 \pm 0,02$  °C konstant gehalten.

Die UR-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Doppelstrahl-Spektrometer „Perkin-Elmer, Modell 21“ aufgenommen.

### Reinigung der Substanzen

Untersucht wurden folgende Substanzen:

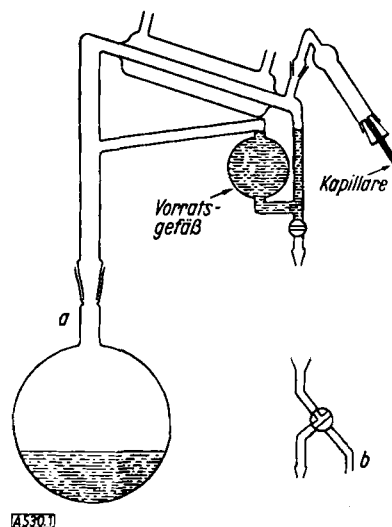
- Benzol:** 1.) Merck, gereinigt  
2.) Merck, purum, Erg. B. 5., kristallisierbar  
3.) Merck, p.a., kristallisierbar  
4.) Riedel-de-Haën, gereinigt
- Toluol:** Merck, Erg. B. 6

Das Benzol wurde gereinigt nach Haller und Michel<sup>6</sup>). Hierzu wurde es mit 5 Gew.-% wasserfreiem  $AlCl_3$  2 h am Rückfluß zur Entfernung von Thiophen und Homologen gekocht und vom gebildeten Bodensatz abdestilliert. Die Hauptfraktion wurde mit 2 n Soda-Lösung zur Entfernung von HCl und  $H_2S$  und mit Wasser zur Entfernung der gebildeten Salze durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit  $CaCl_2$  wurde über eine Kolonne mit rd. 12 theor. Böden destilliert und die mittlere Fraktion konstanter Siedetemperatur ( $Kp_{736}$  79,2 °C) entweder ohne weitere Reinigung in die Trockenapparatur gegeben oder zunächst noch mehrfach ausgefroren. Beim Ausfrieren entfernten wir alle zuerst anfallenden, dendritischen Anteile und betrachteten nur solches Benzol als hinreichend rein, das „oraquelléartig“ in großen, an den Gefäßwänden ansitzenden Kristallen ausfror.

Das Toluol wurde je dreimal mit  $H_2SO_4$ , 2 n KOH und Wasser ausgeschüttelt, mit  $CaCl_2$  getrocknet und in einer Kolonne mit rd. 5 theor. Böden fraktioniert.

Vor jeder DK-Messung ließen wir sowohl Benzol wie Toluol drei Tage in einer Umlaufdestillations-Apparatur nach Schupp und Mecke<sup>1</sup>), Bild 1a, je 10 h zirkulieren, Benzol über Natrium-Draht oder  $P_2O_5$ , Toluol über  $P_2O_5$ . Vor der Messung war die Trockenapparatur jeweils 4 h in Betrieb, bevor Substanz entnommen wurde. Um die Flüssigkeit unter möglichst vollständigem Luftabschluß<sup>7</sup>) in die Meßzelle zu füllen, benutzen wir das in Bild 1b gezeigte Übergangsstück. Die Meßzelle wurde vor

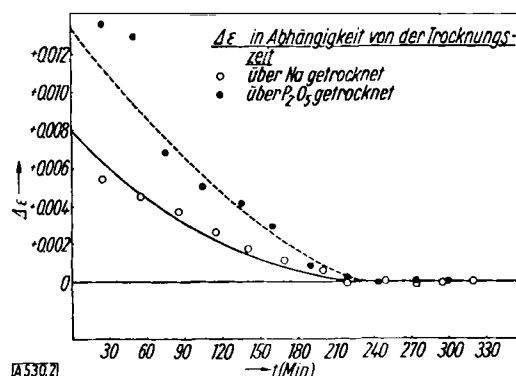
jeder Messung durch Ausspülen mit Methanol und Durchsaugen von Luft, die durch konz.  $H_2SO_4$  und ein Silica-Gel-Röhrchen geleitet war, sorgfältig getrocknet.



AS301

Bild 1

Lösungsmittel-Trockenapparatur, vereinfachte Konstruktion



AS302

Bild 2

$\Delta \epsilon$  in Abhängigkeit von der Trocknungszeit o über Na getrocknet, ● über  $P_2O_5$  getrocknet

### Ergebnisse

Einfluß der Trocknungszeit auf die DK von Benzol

Für die Messungen wurde Benzol der DK  $\epsilon = 2,2831$  verwendet. Die Versuchsreihe sollte zeigen, nach welcher Zeit das aus der Trockenapparatur entnommene Benzol hinreichend trocken war. Als Beginn galt der Zeitpunkt, bei dem das Vorratsgefäß gefüllt war. Aus Bild 2 ist zu ersehen, daß erst nach  $3\frac{1}{2}$  bis 4 h die DK einen konstanten Wert erreicht hatte. Dieser Effekt trat auf, obwohl das Benzol schon drei Tage je 10 h in der Umlaufdestillations-Apparatur zirkuliert hatte! Wir führen dies darauf zurück, daß Feuchtigkeit während der Nachtpause von 14 h durch die nicht gefetteten Schiffe in die Apparatur hineindiffundiert, von der Glaswand adsorbiert und außerdem vom Benzol aufgenommen wird und erst bei der Siedetemperatur genügend schnell mit dem Trockenmittel reagiert. Die erforderliche Reaktionszeit wird bei einfacher Destillation über Natrium nicht erreicht, so daß damit auch keine vollständige Trocknung erzielt wird. Noch weniger kann Benzol nur durch Stehenlassen über Natrium – und seien es Monate – völlig wasserfrei erhalten werden. Wenn auf extremen Feuchtigkeitsausschluß Wert gelegt wird, ist daher stets die Trocknung in einer Umlaufdestillations-Apparatur notwendig<sup>8</sup>).

<sup>8</sup>) G. Kortüm u. H. Walz, Z. Elektrochem. 57, 75 [1953].

<sup>6</sup>) M. Haller u. F. Michel, Bull. Soc. chim. France (3) 15, 1067 [1896].  
<sup>7</sup>) R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 55 [1948], geben an, daß 20 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel, mit 10 cm<sup>3</sup> Luft in Berührung gebracht, bereits so viel Wasser aufnehmen, daß sich die DK in der vierten Dezimale ändert.

Durch Extrapolation der DK-Werte auf die Zeit  $t = 0$  erhält man unter Benutzung der Messungen von Schupp und Mecke<sup>9)</sup>, die wir in Bild 3 wiedergeben, bei Trocknung

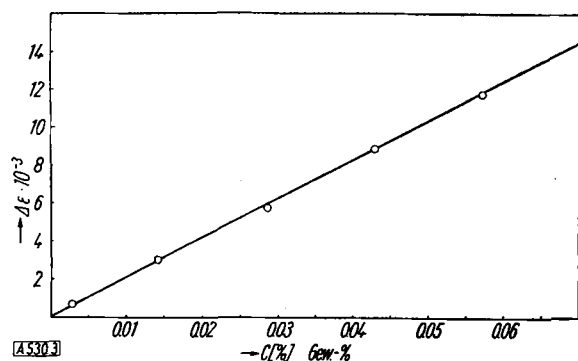


Bild 3  
Abhängigkeit der Benzol-DK vom Wassergehalt

mit Natrium einen Ausgangs-Wassergehalt von 0,04 Gew.-% und bei Trocknung mit Phosphorpentoxyd einen solchen von 0,065 Gew.-%. Diese Unterschiede sind aber kaum auf die verwandten Trockenmittel, sondern wahrscheinlich auf eine verschiedenen rasche Diffusion des Wasserdampfes durch die Schliffe bei verschiedenen Apparaturen zurückzuführen. Die Zahlen sollen nur demonstrieren, mit welchen Verfälschungen der DK man bei mangelnder Trocknung rechnen muß.

#### Verunreinigungen des Benzols

In Tab. 2 teilen wir die DK-Werte von Absolutmessungen an Benzol verschiedener Herkunft und Reinheit mit<sup>9)</sup>. Wie sich zeigt, unterscheiden sich die Proben — trotz Entfernung von Thiophen und Wasser — erheblich,

1 Herkunft	2 Handelsbezeichnung	3 Reinigung	4 $\epsilon$	5 $\Delta\epsilon \cdot 10^4$ gegen Literaturwert <sup>2)</sup>
1) Merck .....	gereinigt	$\text{AlCl}_3$	2,2854	+ 29
2) Merck .....	gereinigt	wie 1, und ausgefroren	2,2826	+ 1
3) Merck .....	purum, Ergb. 5, kristallisierbar	wie 1	2,2831	+ 6
4) Merck .....	purum, Ergb. 5, kristallisierbar	wie 2	2,2826	+ 1
5) Merck .....	purum, Ergb. 5, kristallisierbar	nur fraktioniert	2,2851	+ 26
6) Merck .....	p. a., kristallisierbar	nur getrocknet in Trockenapp.	2,2828	+ 3
7) Riedel-de Haën .	gereinigt	nur fraktioniert	2,2851	+ 26
8) Riedel-de Haën .	gereinigt	wie 1	2,2848	+ 23

Tabelle 2. DK von Benzol verschiedener Herkunft und Reinheit

was nur durch wechselnden Gehalt an Verunreinigungen erklärt werden kann. Um die Verunreinigungen rasch und spezifisch zu bestimmen, wurden die UR-Spektren der Proben 1 und 4 aufgenommen. Das Spektrum der Probe 1 ergab gegenüber dem Spektrum von Reinstbenzol zusätzliche Banden bei:

$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda$ [ $\mu$ ]
2933	3,41
1603	6,24
1106	9,04
1080	9,26
730	13,70

Durch Vergleich mit den Spektren möglicher Verunreinigungen (insbes. Toluol, Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan, Xylole) unseres Spektrenkataloges wurden diese Banden eindeutig als Toluol-Absorptionsbanden erkannt. Zur quantitativen Bestimmung des Toluols wurde in Kompensation gemessen, da hierbei allein die Absorptionsbanden der Verunreinigung hervortreten, Bild 4. In den

Vergleichsstrahl kam bei dieser Messung eine Kuvette mit variabler Schichtdicke, gefüllt mit Benzol, das durch mehrfaches Ausfrieren gereinigt war. Die Bestimmung wurde an der Bande bei  $\nu = 730 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 13,70 \mu$ ) als „Schlüsselbande“ vorgenommen. Der Toluol-Gehalt der Probe 1 ergab sich zu 0,30 Mol/l ( $\pm 5\%$ ).

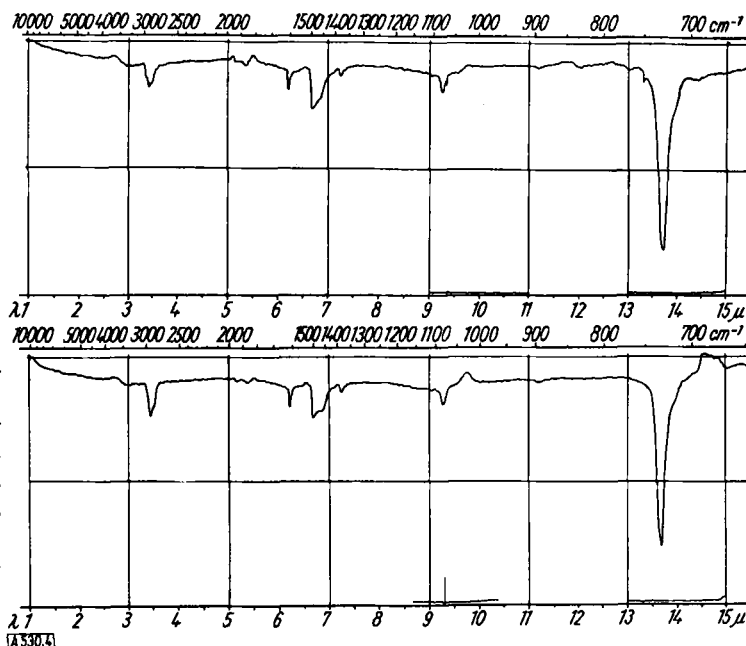


Bild 4  
UR-Spektrogramme von:

- a) Benzol gereinigt, 1 mal destilliert.  
b) Benzol, ausgefroren, 0,276 Mol/l Toluol enthaltend, beide kompensiert gegen ausgefrorenes Benzol (Schichtdicke 0,01 cm)

Nachdem durch die UR-Analyse Toluol als einzige Verunreinigung nachgewiesen war, wurde das binäre System Toluol-Benzol refraktometrisch und durch DK-Messung über den ganzen Konzentrationsbereich  $0 \leq X \leq 1$  untersucht, Tab. 3, Spalte 1, 2, 3 und 6. Die

1 Molenbruch Toluol $x_T$	2 Gew.-% Toluol %T	3 gem. DK $\epsilon_{\text{beob.}}$	4 ber. DK $\epsilon = \epsilon_T x_T + \epsilon_B x_B$	5 $\Delta\epsilon \cdot 10^4$	6 Brechungsindex $n_D^{20}$
0	0	2,2826	2,2826	—	1,5014
0,0137	1,60	2,2844	2,2838	+ 6	1,5014
0,0158	1,86	2,2844	2,2842	+ 2	1,5013
0,0171	2,01	2,2846	2,2843	+ 3	1,5014
0,0253	2,98	2,2856	2,2851	+ 5	1,5012
0,0875	10,2	2,2920	2,2913	+ 7	1,5009
0,134	16,5	2,2970	2,2959	+ 11	1,5007
0,151	17,2	2,2987	2,2976	+ 11	1,5007
0,259	29,2	2,3093	2,3083	+ 10	1,5001
0,491	53,2	2,3319	2,3314	+ 5	1,4990
0,597	63,6	2,3423	2,3419	+ 4	1,4985
0,680	71,5	2,3506	2,3501	+ 5	1,4981
0,882	89,8	2,3703	2,3700	+ 3	1,4972
1,000	100,0	2,3819	2,3819	—	1,4966

Tabelle 3  
DK-Werte und Brechungsindizes von Toluol-Benzol-Mischungen

<sup>9)</sup> R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 55 [1948].

Dielektrizitätskonstanten von reinem Benzol und reinem Toluol unterscheiden sich um

$$\epsilon_T - \epsilon_B = 0,0993 \quad (1)$$

die Brechungsindizes dagegen nur um

$$n_B - n_T = 0,0048 \quad (2)$$

Da der absolute Fehler in beiden Fällen  $\pm 0,0001$  beträgt, steht für die DK-Messung ein größerer Meßbereich zur Verfügung.

Für die DK des binären Systems Toluol-Benzol war eine angenäherte Gültigkeit der Mischungsregel zu erwarten, da  $\epsilon_B$  und  $\epsilon_T$  sehr nahe beieinander liegen

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_B x_B + \epsilon_T x_T = \epsilon_B (1 - x_T) + \epsilon_T x_T \quad (3)$$

Die beobachteten geringen Abweichungen  $\Delta\epsilon$  von der durch (3) gegebenen Linearität, vgl. Tab. 3, Spalte 5,

Methode	Empfindlichkeit (Meßeffect/Molenbruch)	Nachweis- grenze Mol/l
DK-Messung ...	$\frac{d\epsilon}{dx} \approx (\epsilon_T - \epsilon_B) = 0,0993$	0,01 <sub>s</sub>
UR-Spektrum*)	$\frac{dE}{dx} = E_T d = 2100 d$	0,001 <sub>s</sub>
UV-Spektrum <sup>10, 11)</sup> ....	$\frac{dE}{dx} = E_T d = ?$	0,01 <sub>s</sub>
Refraktometrie <sup>12)</sup>		
a) Abbe-Refraktometer .....	$\frac{dn}{dx} \approx (n_T - n_B) = -0,0048$	0,6
b) Eintauchrefraktometer .		0,1
Kryoskopie <sup>13, 14, 15)</sup> .	$\frac{dT}{dx} = \frac{100 K_B}{M_B} = -65$	0,002
Dichtemessung <sup>16)</sup>	$\frac{d\rho}{dx} \approx (\rho_T - \rho_B) = -0,012$	0,1

Tabelle 4

Übersicht über verschiedene Methoden zur Reinheitsprüfung mit Angabe der Nachweisgrenze

\*)  $E_T$  = Extinktion  $\log I_0/I_d$  des Toluols für Schichtdicke  $d = 1$  cm.

haben wir in Bild 5 gegen  $\epsilon_{\text{beob.}}$  aufgetragen. Mit Hilfe von Bild 5 und aus Gl. (4) und (5) läßt sich der Molenbruch

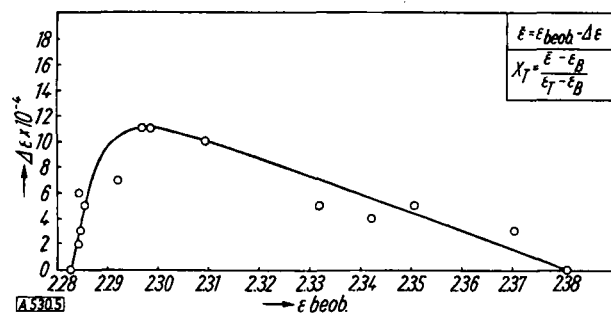


Bild 5  
Eichkurve für Toluol in Benzol

des Toluols  $x_T$  aus einer gemessenen Misch-DK  $\epsilon_{\text{beob.}}$  berechnen.

$$\epsilon_{\text{ber}} = \epsilon_{\text{beob.}} - \Delta\epsilon \quad (4)$$

$$x_T = \frac{\epsilon_{\text{ber}} - \epsilon_B}{\epsilon_T - \epsilon_B} \quad (5)$$

<sup>10)</sup> G. Kortüm, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1942, S. 136.

<sup>11)</sup> F. X. Mayer u. A. Luszczak: Absorptions-Spektralanalyse, W. de Gruyter, Berlin 1951, S. 178, 183 u. 191.

<sup>12)</sup> W. A. Roth, F. Eisenlohr u. F. Löwe, Refraktometrisches Hilfsbuch, W. de Gruyter, Berlin 1952, S. 108.

<sup>13)</sup> Amer. Soc. for Testing Materials Publications 1947, D 940-47 T, S. 520.

<sup>14)</sup> F. W. Thomson u. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 46, 351 (1950).

<sup>15)</sup> Die hier angegebenen Daten beziehen sich auf Differenzmessungen bei einem Fehler der Temperaturmessungen von  $\pm 0,005$  °C; die absolute Gefrierpunktbestimmung ist weit ungenauer.

<sup>16)</sup> W. A. Roth, F. Eisenlohr u. F. Löwe<sup>13)</sup>, S. 109.

Anwendung von Gl. (5) ergibt für Probe 1 (Tab. 2) einen Toluol-Gehalt von 2,3 Mol-%, entspr. 0,26 Mol/l ( $\pm 3\%$ ) und für Probe 6 (Benzol p.a. Merck) den Toluol-Gehalt von 0,18 Mol.-%, entspr. 0,017 Mol/l ( $\pm 30\%$ ). Die UR-Analyse, Bild 6, ergab 0,2 Vol.-%, entspr. 0,019 Mol/l ( $\pm 10\%$ ); es herrscht also gute Übereinstimmung.

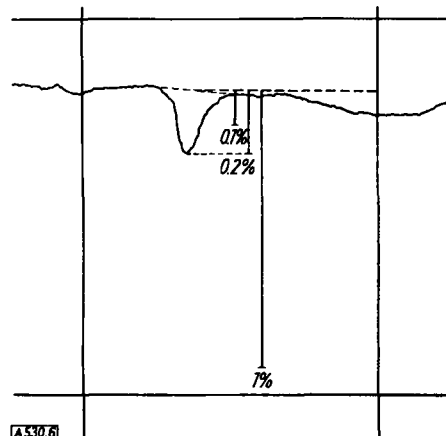


Bild 6  
UR-Analyse von p.a.-Benzol, gemessen in Kompensation gegen durch Ausfrieren gereinigtes Benzol. Schichtdicke 0,01 cm

## Diskussion

Eine Gegenüberstellung verschiedener Methoden zur Reinheitsprüfung für das System Benzol-Toluol — in bezug auf den relativen Fehler und die Nachweisgrenzen — zeigt Tab. 4.

Man entnimmt daraus, daß die UR-Absorptionsspektroskopie und die Kryoskopie der DK-Messung überlegen sind, die UV-Absorptionsspektroskopie ihr gleichwertig ist, Dichtemessung und Refraktometrie aber nur bei recht geringen Reinheitsforderungen verwendet werden können. Die Refraktometrie hat den weiteren Nachteil, daß die Substanzen im allgemeinen nicht unter völligem Feuchtigkeitsausschluß gemessen werden können und daß hierdurch unkontrollierbare Fehler entstehen, so daß unter Umständen größere Reinheit des Benzols vorgetäuscht wird.

Die kryoskopischen Messungen erfordern viel Zeit und erhebliches experimentelles Geschick, so daß sie für Routine-Untersuchungen wohl weniger in Frage kommen. Die UR-Analyse ist als sicherstes Reinheitskriterium zu betrachten, vor allem, da sie außer der größeren Nachweismempfindlichkeit noch die spezif. Charakterisierung der Verunreinigung ermöglicht. Als Nachteil gegenüber der DK-Messung ist die etwas längere Zeitdauer der Untersuchung und der apparative Aufwand zu nennen.

Abschließend möchten wir noch darauf hinweisen, daß es sich beim System Toluol-Benzol bezüglich der DK-Messung um einen äußerst ungünstigen Fall handelt, da hier zwei nahezu unpolare Substanzen (Dipolmomente:  $\mu_B \approx 0$ ,  $\mu_H = 0,4$  Debye) vorliegen. Die hier erörterten Genauigkeiten und die Nachweisgrenze kann man daher größenordnungsmäßig als die Mindestleistungsfähigkeit der dielektrischen Reinheitsprüfung betrachten. Meist hat man es nicht wie in vorliegendem Falle mit einer Mischung zweier nahezu unpolarer Substanzen, sondern mit einer stark polaren Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel (z. B. Spurennachweis von Wasser in Benzol) zu tun. Hier ist eine wesentliche Steigerung der Nachweismempfindlichkeit noch möglich. Trotzdem läßt sich am Beispiel des p.a.-Benzols erkennen, wie brauchbar die dielektrische Untersuchung im Vergleich mit den üblichen Reinheitskriterien ist.

Unsere besonderen Dank möchten wir der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ und dem „Fonds der Chemie“ aussprechen, welche uns Mittel, insbes. das Spektralphotometer, für vorstehende Untersuchungen zur Verfügung stellten.

Eingeg. am 23. Sept. 1953 [A 530]