

Über Mischsalz-Kontakte und ihre Anwendungen

Von Prof. Dr. W. LANGENBECK*)

Institut für Katalyseforschung Rostock und Institut für Organische Chemie der Universität Halle

Durch Zersetzen von geeigneten Mischkristallen mit reduzierenden Anionen sowie von Komplexsalzen mit Metall-Ionen im Anion entstehen hochaktive Mischkatalysatoren.

Die bisherigen Verfahren zur Herstellung von Mischkatalysatoren sind dadurch charakterisiert, daß die Vorstufen der beiden Komponenten in der Mischung eine Teilchengröße besitzen, die mindestens der von kolloiden Teilchen entspricht. Man müßte aber die Verteilung bis zu den Ionen selbst verbessern können, wie das (Bild 1) in

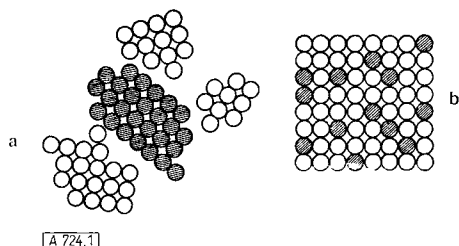


Bild 1

Schema von Ausgangsmaterialien für Mischkatalysatoren
a) Kolloides Gemisch; b) Mischkristall

Mischkristallen verwirklicht ist. Wir untersuchten also, welche Art von Mischkatalysatoren entsteht, wenn man Salze in Form von Mischkristallen zersetzt¹⁾. Nach der *Grimmschen Regel* dürfen die Radien der Kationen nicht mehr als 7% voneinander abweichen, um eine lückenlose Reihe von Mischkristallen zu bilden. Ferner müssen selbstverständlich die Ladung der Kationen und die chemische Natur der Anionen identisch sein. Wir haben ferner, um die Zersetzung zu erleichtern, stets die reduzierenden Formiat- und Oxalat-Ionen verwendet.

Beim Zersetzen der Mischkristalle dürfen nicht wieder neue Mischkristalle entstehen, sondern müssen vielmehr zwei verschiedene Stoffe auftreten. Entweder bleibt die eine Komponente unzersetzt und nur die zweite wird verändert, oder beide Komponenten werden verändert, aber in verschiedener Richtung. Beide Möglichkeiten haben wir verwirklicht, indem zwei analoge Salze eines edlen und eines unedlen Metalles zu Mischkristallen vereinigt und diese im Wasserstoff-Strom bei höherer Temperatur zersetzt wurden.

Das eine Kation ging dabei in den metallischen Zustand über, das andere Salz blieb entweder unverändert oder wurde in das Oxyd verwandelt. In allen Fällen entstanden tatsächlich hochaktive Mischkatalysatoren, meist die aktivsten des betreffenden Metalls, die man bisher kennt. Natürlich kann man nicht erwarten, daß sie wirklich freie einzelne Metall-Atome enthalten. Die Diffusion der Metall-Atome wird zwar durch die zweite Komponente stark behindert, doch können sich die primär entstandenen, benachbarten Metall-Atome zu Kristalliten zusammenlagern. Diese müssen aber äußerst klein bleiben, da mit wachsender Entfernung eine Zusammenlagerung unwahrscheinlich wird.

*) Nach einem Vortrag auf der Jahrestagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Leipzig, am 22. 10. 1955.

1) Vgl. die bisherigen Veröffentlichungen über Mischsalzkontakte: W. Langenbeck u. A. Giller, Z. anorg. allg. Chem. 272, 64 [1953]; W. Langenbeck u. H. Dreyer, J. prakt. Chem. (4) Bd. 7, 288 [1955]; W. Langenbeck, H. Dreyer u. D. Nehring, Naturwissenschaften 41, 332 [1954]; W. Langenbeck u. V. Ružička, Z. anorg. allg. Chem. 278, 192 [1955]; W. Langenbeck, H. Dreyer, D. Nehring u. J. Welker, Z. anorg. allg. Chem. 281, 90 [1955].

Die Vorbedingungen für die Bildung von Mischkristallen sind so spezifisch, daß die Zahl solcher Fälle beschränkt ist. Eine zweite Möglichkeit, eine Verteilung von zwei Salzen im Ionen-Maßstabe zu erreichen, ist die Zersetzung von Komplex-Salzen mit Metall-Ionen im Anion. Es gibt zahllose Komplexe der Formel $A_n[BX_m]$ in denen A unedle Kationen und B ein edles zentrales Metall-Ion im komplexen Anion bedeutet. Beim Zersetzen solcher Komplex-Salze haben wir ebenfalls hochaktive Metall-Kontakte erhalten. Auch konnten wir so feinverteilte Oxyd-Katalysatoren herstellen, worüber aber erst später zu berichten sein wird.

Da für die neue Katalysatorklasse die Herstellung aus Mischsalzen, also Mischkristallen oder Komplexsalzen, charakteristisch ist, schlage ich das Wort „Mischsalz-Kontakt“ für die Nomenklatur vor. Man kann durch dieses Wort spezielle Vertreter der Klasse kennzeichnen, wenn man die Namen der Metall-Ionen davor setzt und statt der Silbe „Salz“ die Anionen nennt, z. B. Ni-Mg-Mischformiat-Kontakte. Setzt man dann noch das molare Verhältnis der beiden Salze in Mischkristall dahinter, z. B. (1 : 2,3), so ist die Zusammensetzung des Kontaktes eindeutig bezeichnet. Mischsalz-Kontakte aus Komplexsalzen sind durch ganzzahlige Verhältnisse charakterisiert, z. B. Li-Cu-Mischoxalat-Kontakt (2 : 1).

Nachträglich fanden wir in der älteren Literatur an versteckter Stelle²⁾ ein Patentbeispiel, in welchem bereits ein Nickel-Magnesium-Mischformiat-Kontakt beschrieben ist. In dem Patent ist die Bildung von Mischkristallen nicht genannt und war wohl auch nicht beabsichtigt. Vielmehr wurde dieser Kontakt in Parallele gesetzt zu dem bekannten Nickel-Aluminiumoxyd-Kontakt, bei dem die Bildung von Mischkristallen in der Vorstufe sicher keine Rolle spielt. A. Mittasch, E. Keunecke und R. Brill³⁾ haben in Schmelz- und Fällungs-Kontakten der technischen Ammoniak-Synthese Mischkristall-Bildung zwischen Eisen-Aluminium-Spinell und F_3O_4 bzw. zwischen $\alpha-F_2O_3$ nachgewiesen. Mittasch führt die hohe Aktivität und Stabilität seiner Kontakte gerade auf die Mischkristall-Bildung im Vorprodukt zurück, doch handelt es sich hier nicht um Mischkristalle von Salzen. Auch beim Fischer-Tropsch-Prozeß ist ein Kontakt benutzt worden, der aus Kobalt-Magnesium-Carbonat hergestellt wurde⁴⁾. Hierbei mögen ebenfalls Mischkristalle auftreten. Es fehlt aber wiederum das Merkmal der reduzierenden organischen Anionen, das wir im Hinblick auf eine niedrige Zersetzungstemperatur für besonders wichtig halten.

Es möge nun ein Überblick über die bisher dargestellten Mischsalz-Kontakte und ihre Anwendungen folgen. Man ersieht aus Tabelle 1, daß Nickel und Kobalt einen ähnlichen Ionenradius besitzen wie Magnesium und Zink, ferner Kupfer einen ähnlichen wie Calcium.

Ni 0,78 Å	Mg 0,78 Å
Co 0,82 Å	Zn 0,83 Å
Cu 0,96 Å	Ca 0,99 Å

Tabelle 1

Ionenradien einiger zweiwertiger Ionen

2) Badische Anilin- u. Sodafabrik: „Improvements in, and relating to, Hydrogenisation and Dehydrogenisation“. Brit. Pat. Nr. 2306 (1914). S. 4, Beispiel 4.

3) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 666, 669 [1932].

4) Dr. O. Roelen, Oberhausen-Holten, stellte gelegentlich dieses Vortrags auf dem Kongreß der IUPAC in Zürich 1955 Prioritätsansprüche, die aber sicher unbegründet sind.

Als Vorstufe für die Mischsalz-Kontakte dienten folgende Mischkristalle und Komplexsalze aus der Reihe der Formiate und Oxalate (Tabelle 2 und 3).

$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 + \text{Mg}(\text{OOCH})_2$	$\text{Co}(\text{OOCH})_2 + \text{Mg}(\text{OOCH})_2$
$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 + \text{Zn}(\text{OOCH})_2$	$\text{Co}(\text{OOC}) + \text{Mg}(\text{OOC})$
$\text{Ni}(\text{OOC}) + \text{Mg}(\text{OOC})$	$\text{Cu}(\text{OOCH})_2 + \text{Ca}(\text{COOCH})_2$
$\text{Ni}(\text{OOC}) + \text{Zn}(\text{OOC})$	$\text{Cu}(\text{OOC}) + \text{Ca}(\text{OOC})$

Tabelle 2
Mischkristalle als Vorstufen von Mischsalzkontakten

$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2 \text{Ba}(\text{OOCH})_2$	$\text{K}_2 \left[\text{Cu} \left(\text{OOC} \right)_2 \right]$
$\text{Cu}(\text{OOCH})_2 \cdot 2 \text{Ba}(\text{OOCH})_2$	$\text{Ba} \left[\text{Cu} \left(\text{OOC} \right)_2 \right]$
$\text{Li}_2 \left[\text{Cu} \left(\text{OOC} \right)_2 \right]$	
$\text{Na}_2 \left[\text{Cu} \left(\text{OOC} \right)_2 \right]$	

Tabelle 3
Komplexsalze
bzw. Doppelsalze als Vorstufen von Mischsalz-Kontakten

Mischkristalle aus Nickelformiat und Magnesiumformiat haben wir anfangs einfach durch gemeinsames Eindampfen der beiden Salze hergestellt, wie es auch in dem alten Patent²⁾ beschrieben ist. Jedoch war der Eindampfdruckstand des Salzgemisches keineswegs einheitlich. Er bestand vielmehr aus Kristallen von verschiedenem Nickel-Gehalt, was durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Komponenten bedingt war. Nickelformiat löst sich in Wasser bei 20 °C zu 3%, Magnesiumformiat zu 15%. So kommt es, daß die zuerst ausfallenden Mischkristalle mehr von dem schwer löslichen Nickelformiat enthalten als die später ausfallenden. Etwas homogener sind die Mischkristalle, wenn man sie in mehreren Fraktionen eindampft. Herr Dreyer hat dann ein Verfahren ausgearbeitet, das auf dem Prinzip der Übersättigung beruht. Die Lösung der beiden Formiate wird versprüht und im Vakuum in einem mit mehreren IR-Strahlern geheizten Kolben rasch zur Trockne eingedampft (vgl. Bild 2). Man kann annehmen,

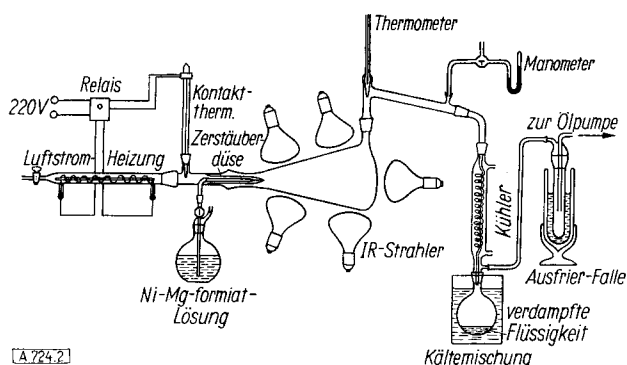


Bild 2. Katalysator-Zerstäubungsapparatur

daß die Kristallisation erst dann stattfindet, wenn das Wasser fast vollständig verdunstet ist. Beide Salze kristallisieren dann etwa gleich schnell, also als annähernd homogene Mischkristalle.

Diese Apparatur ist entbehrlich, wenn die Salze beider Komponenten schwerer löslich sind und gemeinsam gefällt werden. So wurden die Oxalate aus dem Gemisch der Nitrats oder Formiate mit freier wässriger Oxalsäure oder Ammoniumoxalat ausgefällt. Ebenso sind bei der Darstellung der Komplexsalze keine besonderen Vorsichtsmaßregeln zu beachten.

Die Bildung von Mischkristallen wurde röntgenographisch bewiesen. Die Debye-Scherrer-Diagramme von Nickelformiat, Magnesiumformiat und Zinkformiat waren fast identisch (Bild 3), ebenso die der entsprechenden Mischkristalle. Bei der photometrischen Ausmessung ergaben sich nur geringe Unterschiede. Zwei Salze mit gleichem Kristallgitter müssen zwangsläufig eine lückenlose Reihe von Mischkristallen geben. Anders bei den Oxalaten; Nickel- und Magnesiumoxalat haben deutlich verschiedene Kristallgitter, aber die Mischkristalle ergeben

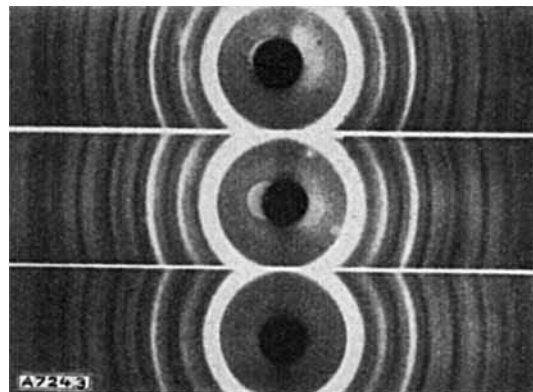


Bild 3. Debye-Scherrer-Diagramme, oben Nickelformiat, Mitte Zinkformiat, unten Nickel-Zinkformiat-Mischkristalle

praktisch das Diagramm des Magnesiumoxalats. Umgekehrt ist es bei Nickel- und Zinkoxalat, die auch verschieden sind, deren Mischkristalle aber dem Nickeloxalat in ihrer Struktur gleichen. Natürlich ergibt die genaue Ausmessung der Diagramme auch hier wieder kleine Unterschiede. Jedenfalls ist mit diesen röntgenographischen Befunden die Bildung von Mischkristallen streng bewiesen worden.

Für die Zersetzung der Mischkristalle haben wir verschiedene Apparaturen verwendet.

Eine Reduziertasche, wie sie in viel größerem Maßstabe auch in der Industrie verwendet wird, gestattet es, den fertigen Kontakt, der stets sehr pyrophor ist, unter Wasserstoff in die Hydrierapparatur zu spülen. Sehr brauchbar ist auch eine Art Wirbelschichtverfahren im kleinsten Maßstabe. Die Mischkristalle liegen auf einer Glassinterplatte und werden von unten durch einen Wasserstoff-Strom aufgewirbelt. Das Ganze wird in eine Heizspirale eingesetzt. Kontakte endlich, die für Gasreaktionen dienen sollten, wurden direkt im elektrisch geheizten Reaktionsrohr hergestellt.

Zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen*) zeigen den Unterschied zwischen Mischsalz-Kontakten und dem einfach reduzierten Kontakt. Nickel-Magnesium-Formiat wurde zersetzt und zur Zerkleinerung in Benzol mit Ultraschall behandelt. Die 6000fache Vergrößerung (Bild 4)

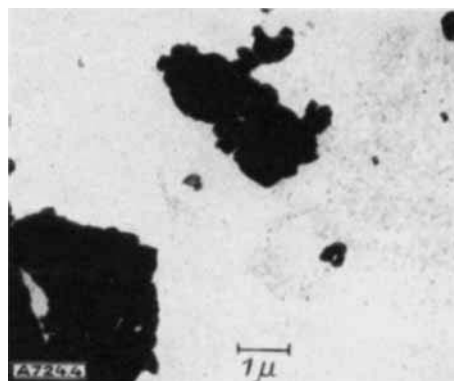


Bild 4. Elektronenmikrogramm eines Nickel-Magnesium-Mischformiat-Kontaktes. Vergr. 6000fach

*) Dr. Struss, Halle, danken wir für diese Aufnahmen.

zeigt nur amorphe Stücke und keine Kristalle von Nickel oder Magnesiumoxyd. Reines Nickelformiat wurde entsprechend behandelt (Bild 5). Hier sieht man am Rande große Poren, welche anzeigen, daß die Einzelteilchen der

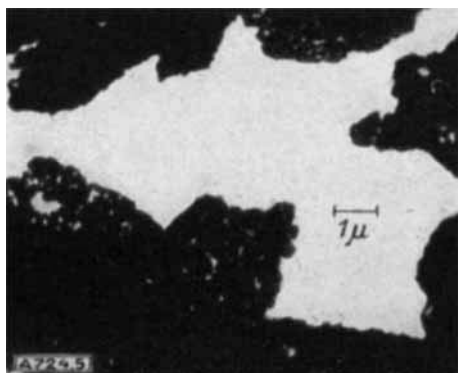


Bild 5

Elektronenmikrogramm von Nickel aus Nickelformiat. Vergr. 5000fach

Stücke erheblich größer sind. Ich möchte diesen Unterschied vergleichen mit dem zwischen einem Sandhaufen und einem Haufen von großen Feldsteinen. Bei letzterem sieht man am Rande die Unterlage hindurchschimmern. Die Aufnahmen bestätigen unsere Vermutung, daß bei den Mischsalz-Kontakten die innere Oberfläche besonders groß ist. Dies wird auch bestätigt durch eine Untersuchung von G. Rienäcker und Mitarbeitern⁵⁾, welche die sehr große innere Oberfläche mit Hilfe des Verfahrens nach Brunauer, Emmet und Teller bestimmten (bis 275 m² pro g).

Mischsalz-Kontakte sind gegen Temperaturerhöhungen auffallend beständig, wie es ja auch zu erwarten ist. Die Mischkristalle werden zwischen 230 °C und 350 °C zersetzt, man kann aber mit der Temperatur noch wesentlich höher gehen. Bei 500 °C sinkt die Aktivität nur etwa auf die Hälfte der Optimalen.

Die Aktivität der Hydrierkontakte ist definiert als Anzahl cm³ Wasserstoff, die pro min bei 18 °C durch 1 g Nickelmetall bei Atmosphärendruck in der Schüttelente übertragen wird. Eingewogen wurde meist eine Katalysatormenge von 0,1 g Nickel-Gehalt.

Bild 6 zeigt die Aktivitäten von Nickel-Magnesium-Mischformiat-Kontakten verschiedener Zusammensetzungen gegenüber Cyclohexen, gelöst in Benzol. Die Akti-

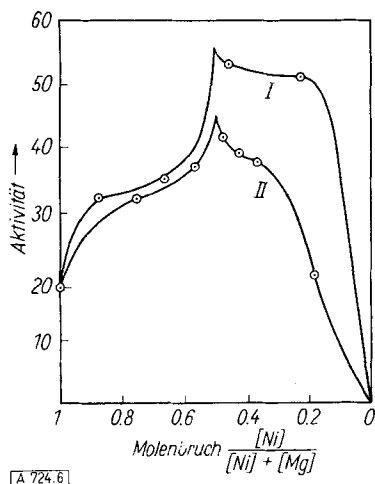


Bild 6

I Aktivitäten von Ni-Mg-Mischformiaten, 1 g Nickel, verschiedene Zersetzungstemperaturen. II Aktivitäten von Ni-Mg-Mischformiaten 0,5 g Nickel, zersetzt bei 300 °C

⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 279, 59 [1955].

tät von Mischformiat-Kontakten der Zusammensetzung 1 : 1 weist deutlich ein Maximum auf. Durch Ultraschall ließ sich die Aktivität noch weiter steigern. Die Bilder 7 und 8 beziehen sich auf Nickel-Magnesium-Mischoxalat-

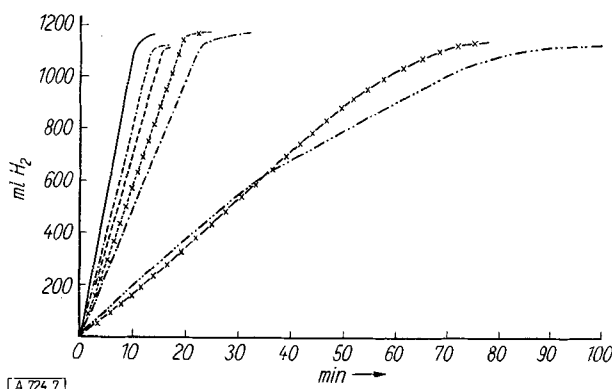


Bild 7

Hydrierung von Cyclohexen in Benzol bei 20 °C mit Ni-Mg-Mischoxalat-Kontakten. Nickel-Gehalt 0,1 g. — 13,8 Mol % Ni-oxalat; -x-x- 23,0 Mol % Ni-oxalat; - - - 28,8 Mol % Ni-oxalat; — 50,0 Mol % Ni-oxalat; - - - 59,6 Mol % Ni-oxalat; - - - 83,5 Mol % Ni-oxalat; -x-x-x-x- Raney-Nickel

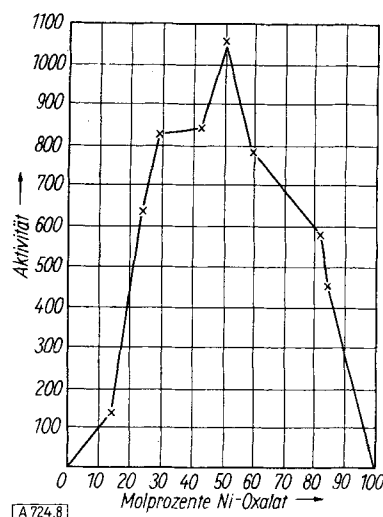


Bild 8

Abhängigkeit der Aktivität von Ni-Mg-Mischoxalat-Kontakten von der molaren Zusammensetzung der Mischoxalate. Substrat: Cyclohexen in Benzol

Kontakte verschiedener Zusammensetzung gegenüber Cyclohexen, Bild 9 auf die Hydrierung von Zimtsäure-äthylester mit demselben Kontakt. Hier wird durch das Mischoxalat 1 : 1 die Aktivität des Raney-Nickels um das fünf-

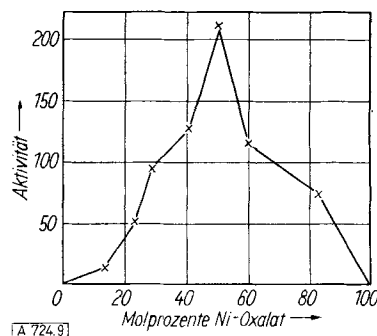


Bild 9

Abhängigkeit der Aktivität von Ni-Mg-Mischsalz-Kontakten von der molaren Zusammensetzung der Mischoxalate. Substrat: Zimtsäureäthylester in Benzol

bis zehnfache übertroffen. Bild 10 und 11 geben die Aktivität von Nickel-Zink-Mischformiat- und Mischoxalat-Kontakten. Die Aktivität ist nicht ganz so groß wie bei den Ni-Mg-Mischoxalat-Kontakten, dafür haben die Zink-Kontakte aber den Vorteil, daß sie nicht so stark basisch sind und deshalb auf empfindliche Substrate, etwa auf

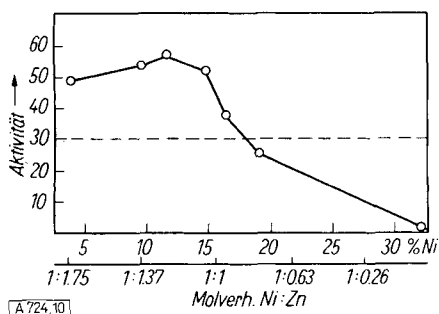


Bild 10

Aktivitäten von Ni-Zn-Mischoxalat-Kontakten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischoxalate. Substrat: Cyclohexen in Äthylalkohol

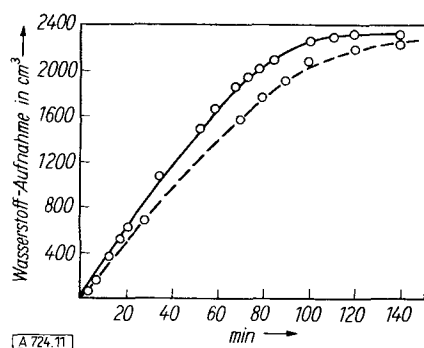


Bild 11

Hydrierung von Cyclohexen in Äthylalkohol mit einem Ni-Zn-Mischformiat-Kontakt aus einem Mischformiat mit 15,6 % Nickel. - - - Nickelgehalt 1 g. — 1 g Raney-Nickel

Formaldehyd-Kondensationsprodukte und auf Polyenale angewendet werden können. Bild 12 zeigt einen Vergleich der Aktivität eines Ni-Zn-Mischoxalat-Kontaktes mit einem anderen Kontakt, der aus einem Kristallgemisch von

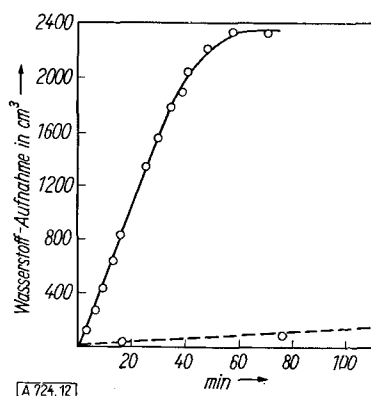


Bild 12

Hydrierung von Cyclohexen in Äthanol bei Atmosphärendruck. — 1 g Ni aus Ni-Zn-Oxalat mit 9,5 % Ni; - - - 1 g Ni aus mechanischem Gemenge von Ni-Oxalat und Zn-Oxalat mit 9,5 % Ni

Nickeloxalat und Zinkoxalat gewonnen wurde. Der letztere ist fast unwirksam, wodurch die Bedeutung der Mischkristall-Bildung erneut bewiesen ist. Endlich zeigt Bild 13, daß auch die Kobalt-Magnesium-Mischoxalat-Kontakte sehr aktive Hydrierkatalysatoren sind. Sie können sogar

das Raney-Nickel übertreffen, während doch sonst das Kobalt dem Nickel an Hydrieraktivität unterlegen ist.

Mit Ni-Mg-Mischoxalat-Kontakten haben wir auch die Benzol-Hydrierung in der Gasphase studiert.

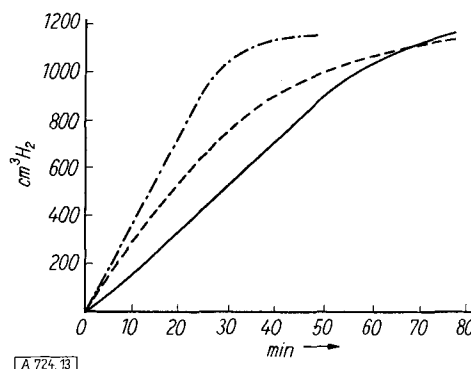


Bild 13

Hydrierung von Cyclohexen in Benzol bei 20 °C mit Co-Mg-Mischoxalat-Kontakten und Raney-Nickel. Co-Gehalt 0,1 g. - - - 20 % Co im Mischoxalat; - · - 29 % Co im Mischoxalat; — 0,1 g Raney-Nickel

10 l Wasserstoff pro h wurden durch Benzol von 35 °C geleitet und zwischen 100 und 300 °C über 0,1 g Nickel im Kontakt geführt. Bild 14 zeigt den Prozentgehalt der Kondensate an Cyclohexan. Das Maximum von etwa 90 % ist bei 120 °C schon fast erreicht, bei höheren Temperaturen sinkt die Ausbeute wieder, da das Gleichgewicht immer mehr auf der Seite des Benzols liegt⁶⁾.

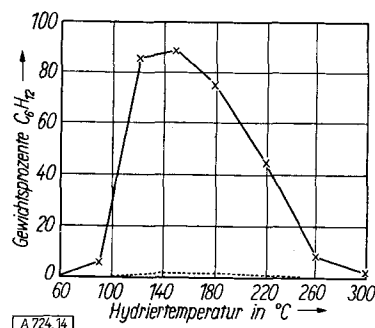


Bild 14

Hydrierung von Benzol in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen. — Ni-Mg-Mischoxalat-Kontakt aus Mischoxalat mit 50 Mol % Nickeloxalat (0,1 g Ni-Gehalt); . . . Nickel aus reinem Nickeloxalat

Kupfer-Mischsalz-Kontakte sind, wie von vornherein zu erwarten war, sehr gut für die Dehydrierung von primären Alkoholen geeignet. Besonders wirksam war der Cu-Ca-Mischformiat-Kontakt, der wahrscheinlich aus echten Mischkristallen entsteht. Tabelle 4 zeigt die Ausbeuten in % Aldehyd im Kondensat sowie die entsprechenden thermodynamisch berechneten Werte.

Temp. °C	Experimentell gefunden		Thermodynamisch berechnet
	% Acetaldehyd	% Essigsäure	% Acetaldehyd
250	25,9	1,5	33
275	34,3	2,2	
300	54,9	6,7	49

Tabelle 4
Dehydrierung von Äthylalkohol

Daraus ergibt sich, daß das Gleichgewicht der Dehydrierung schon bei 250 °C fast, und bei 300 °C vollständig erreicht ist.

⁶⁾ Apparat vgl. W. Langenbeck u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 287, 91 [1955]. Die Temperatur wurde zwar im Katalysatorraum gemessen, sie dürfte aber an der Katalysatoroberfläche erheblich höher gewesen sein.

Die Erforschung der Mischsalz-Kontakte steht noch in den Anfängen, viele katalytisch wirksame Metalle und Metalloxyde sind noch gar nicht erprobt. Die Drei- und Viertstoffsysteme versprechen noch viel Neues, z. B. sind Ni-Co-Mg-Kontakte besonders wirksam. Praktisch lassen sich die Mischsalz-Kontakte voraussichtlich besonders bei empfindlichen und schwer hydrierbaren Substraten anwenden. Zugleich sind sie für die Katalyse-Theorie von Interesse.

Die Ausgangszustände sind bei der Herstellung dieser Katalysatoren streng definiert; man kann statistische Verteilung der Ionen und deshalb auch eine statistische Verteilung der Korngrößen annehmen. So werden sich vielleicht bei genauerem Studium exaktere Aussagen über die Beziehungen zwischen Kristallzustand und katalytischer Wirkung machen lassen, als es bisher möglich war.

Eingegangen am 22. Dezember 1955 [A 724]

Analytisch-technische Untersuchungen

Wasserbestimmungen durch dielektrische Messungen

Von F. OEHME, Jena*)

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena

Es werden die Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenzmeßtechnik im Rahmen der „dielektrischen Analysemethoden“ speziell zur Feuchtigkeitsbestimmung dargelegt. Unter dielektrischen Analysemethoden wird die Messung von Dielektrizitätskonstanten, von dielektrischen Verlusten und von Leitfähigkeiten mit Hochfrequenz verstanden.

Verwendet wurde zu allen Untersuchungen ein einstufiger Quarzoszillator („DK-Meter“^(1, 2)) bei einer Arbeitsfrequenz von 7 MHz. Derartige Schaltungen eignen sich je nach der Art der Abstimmung für das gesamte Aufgabengebiet der dielektrischen Meßtechnik. Die Messungen zeichnen sich durch Einfachheit und Schnelligkeit aus.

Messungen der Dielektrizitätskonstanten

Wasserbestimmung in der flüssigen Phase

Unter der Annahme der Gültigkeit idealer Verhältnisse kann die DK-Erhöhung einer Substanz von der DK ϵ_2 bei der Aufnahme von p_1 % Wasser ($\epsilon_1 = 80$) aus der linearen Mischungsformel (Silberstein) berechnet werden:

$$\epsilon_M = \epsilon_1 p_1 + \epsilon_2 (1 - p_1) \quad (1)$$

mit $p_1 + p_2 = 1$

Bei einer Wasseraufnahme von 1 % wird $p_1 = 0,01$ und $(1 - p_1) = 0,99 \approx 1,0$, d. h. die Formel (1) wird folgendermaßen umgeformt:

$$\epsilon_M = 0,8 + \epsilon_2 \quad (1a)$$

und

$$\Delta\epsilon = \epsilon_M - \epsilon_2 = 0,8 \quad (1b)$$

Daraus geht hervor, daß sich bei allen Substanzen im Idealfall — unabhängig von ihrer DK — bei einer Wasseraufnahme von 1 % ihre DK um 0,8 ϵ -Einheiten erhöht. Unter diesen Voraussetzungen kann die durch Wasseraufnahme bedingte DK-Zunahme prozentual für eine beliebige Substanz von der DK ϵ_2 berechnet werden.

Substanz	Dioxan	Pyridin	Methanol	Glycerin
ϵ_2	2,3	12,4	33,8	44,0
+ $\Delta\epsilon$ (%)	35,0	6,0	2,4	1,8

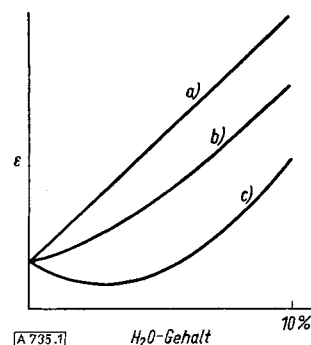
Tabelle 1

Prozentuale DK-Erhöhung verschiedener Substanzen bei 1 % Wasseraufnahme

Die mit steigender DK der Grundkomponente kleiner werdende Nachweisempfindlichkeit wird praktisch dadurch noch weiter herabgesetzt, daß die oben angenommenen idealen Mischungsbedingungen nur in den seltensten

Fällen bei Mischungen polarer Komponenten Gültigkeit haben. Bild 1 zeigt, daß Methanol-Wassergemische (Kurve a) in guter Näherung ein solches lineares Gemisch darstellen, daß dagegen etwa bei Dioxan mit steigendem

Bild 1**) Verschiedene Arten von Mischungsfunktionen, auf gleiche Ausgangs-DK bezogen. a) Methanol-Wasser, b) Dioxan-Wasser, c) Octylalkohol-Wasser



Wassergehalt infolge der stark konvexen Krümmung der Mischungskurve gegen die Abszisse (Kurve b) wesentlich ungünstigere Verhältnisse als in Tabelle 1 angegeben vorliegen. So erniedrigt sich in diesem Fall die DK-Zunahme für 1 % aufgenommenes Wasser auf 12 %. Schließlich können die Mischungsdiagramme noch Extremwerte aufweisen (Kurve c). Somit folgt, daß praktisch für jedes System eine besondere Eichkurve zur Wasserbestimmung aufgestellt werden muß. Die Ansprechempfindlichkeit der benutzten Meßanordnung (DK-Meßgerät + Meßzelle) ist entsprechend zu wählen. Besonders elegant wird die Wasserbestimmung durch DK-Messungen dann, wenn das Verfahren unter Anwendung von Gitterstrommessungen direkt anzeigend oder registrierend ausgebaut wird²⁾. Mit gutem Erfolg konnten derart die von Wohleben³⁾ angegebenen Versuche zur Trocknung organischer Lösungsmittel durch Passage über aktives Aluminiumoxyd nachgearbeitet werden.

In Verbindung mit einem Fraktionsteiler, welcher im Siphon eine DK-Meßstrecke trägt und einem neuen impuls gesteuerten Punktstreiber kann nach Abschluß der Säulenpassage aus dem

¹⁾ F. Oehme: Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitätskonstanten, Leipzig 1953.

²⁾ F. Oehme, Chemiker-Z. 80, 162 [1956].

**) Bei diesem Diagramm und allen folgenden ähnlichen wurde auf eine Angabe von Absolutwerten der gemessenen dielektrischen Größen verzichtet, da allein der Gang dieser Größen mit dem Wassergehalt ausgedrückt werden soll und außerdem häufig bei diesen Messungen nur eine relative Auswertung nach Skalenteilen des Meßgerätes vorgenommen wird.

³⁾ G. Wohleben, diese Ztschr. 67, 749 [1955].

*) Vergl. auch die demnächst im Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. erscheinende Monographie Nr. 70 von F. Oehme: Dielektrische Analysemethoden.