

Die Erforschung der Mischsalz-Kontakte steht noch in den Anfängen, viele katalytisch wirksame Metalle und Metalloxyde sind noch gar nicht erprobt. Die Drei- und Vierstoffsysteme 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 Analysenmethoden“ speziell zur Feuchtigkeitsbestimmung dargelegt. Unter dielektrischen Analysenmethoden 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 $\Delta\epsilon = \epsilon_M - \epsilon_2 = 0,8$ (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

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

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

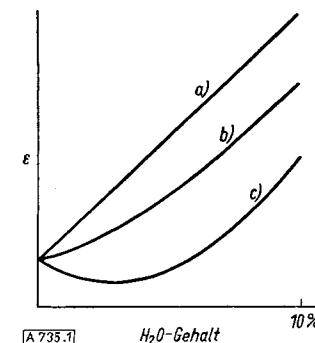


Bild 1**) Verschiedene Arten von Mischungsfunktionen, auf gleiche Ausgangs-DK bezogen. a) Methanol-Wasser, b) Dioxan-Wasser, c) Octylalkohol-Wasser

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 anzeigen oder registrierend ausgebaut wird²). Mit gutem Erfolg konnten derart die von Wohlleben³) 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 impulsgeteuerten Punktsehreiber 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. Wohlleben, diese Ztschr. 67, 749 [1955].

Registrierdiagramm sofort abgelesen werden, welche Fraktionen den gestellten Anforderungen genügen. Dabei wird durchaus nicht nur das Wasser, sondern es werden auch noch eine Vielzahl anderer Verunreinigungen nachweisbar. Bild 2 zeigt, daß bei Diäthyläther mit standardisiertem Aluminiumoxyd der Aktivität 1

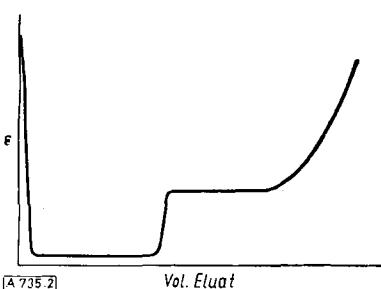


Bild 2
DK-Kontrolle einer
Entwässerung von
Diäthyläther über
 Al_2O_3

nur ein relativ kleiner Volumenanteil trockenen Äthers gewonnen wird und dann Wasser durchzubrechen beginnt, welches merkwürdigerweise über einen ziemlich weiten Volumenbereich in der Menge konstant bleibt.

Bei schwankender Dämpfung*) der interessierenden Proben ist die DK-Registrierung auf der Grundlage von Gitterstrommessungen starken Fehlermöglichkeiten unterworfen. Bild 3 veranschaulicht die Verhältnisse an Hand einer Gitterstromkurve eines Quarzoszillators²⁾. Sowohl der für eine praktisch dämpfungsfreie Probe gewählte Arbeitspunkt AP_1 , als auch die durch eine bestimmte Schwankung im Wassergehalt ΔW verursachte Gitterstromänderung ΔJ_1 , verschieben sich erheblich.

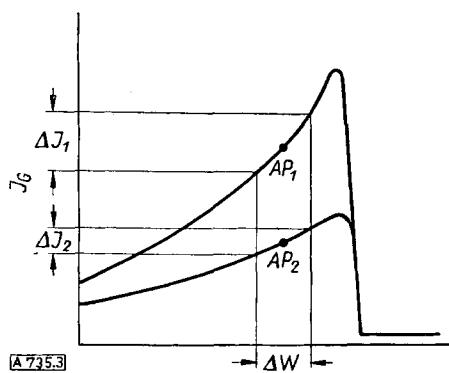


Bild 3

Diagramm zur Wasseranzeige nach der Gitterstrommethode; Verschiebung des Arbeitspunktes AP_1 und Anzegebereiches ΔJ_1 auf AP_2 bzw. ΔJ_2 durch unterschiedliche Dämpfung bei gleicher Änderung ΔW des Wassergehaltes

Gegenüber diesen „Methoden mit Eichkurve“ sind absolute Wasserbestimmungen nach folgendem Differenzverfahren möglich⁴⁾:

Die anfallende Probe wird direkt in die Meßzelle gebracht und nach Abstimmung des Gerätes der sich ergebende Skalenwert notiert. Nach Behandlung mit einem geeigneten Trocknungsmittel folgt eine zweite Messung unter erneutem Festhalten des Skalenwertes. Nun wird zu einer bekannten Menge der trockenen Probe in der Meßzelle aus einer Mikrobürette solange Wasser zugesetzt, bis der Meßwert der feuchten Probe wieder erreicht ist. Eine einfache Rechnung liefert dann den gesuchten Wassergehalt. Die Meßzelle wird bei dieser „Titrationsmethode“ zweckmäßig mit einem Glasrührer versehen.

Das Verfahren kann auch dann mit Erfolg angewandt werden, wenn die Grundkomponente stark in ihrer Zu-

*) Dämpfung eines Schwingungskreises tritt dann ein, wenn eine „Ableitung G“ parallel zur kapazitiven Meßstrecke liegt. Bei bekanntem Ableitungswiderstand $R=1/G$ läßt sich die Dämpfung d eines aus der Induktivität L und der Kapazität C aufgebauten Kreises berechnen:

$$d = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$$

⁴⁾ F. Oehme, Farbe u. Lack 1953, 475.

sammensetzung und damit in der DK schwankt, wie es etwa für technische Pyridinbasengemische oder Lacklösungsmittel zutrifft.

Als Sondermethode zur Wasserbestimmung kommt noch die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten $d\varepsilon/dT$ der DK in Betracht. Ein besonders markanter Fall liegt hierfür bei niederen Fettsäuren vor. Infolge des Zerfalls der über Wasserstoff-Brücken assoziierten Doppelmolekülen mit steigender Temperatur ist der Temperaturkoeffizient wasserfreier Fettsäuren zunächst positiv⁵⁾, wird aber durch Störung dieses Vorganges bei schon geringen Wassermengen negativ.

Wassergehalt (%)	$d\varepsilon/dT$
0,5 %	$+ 1,23 \cdot 10^{-2}$
0,12 %	$+ 0,69 \cdot 10^{-2}$
0,52 %	± 0
>0,52 %	negativ!

Tabelle 2
Temperaturkoeffizient der DK von Essigsäure für verschiedene Wassergehalte

Zur Wasserbestimmung in flüssigen Phasen gehört auch die Exluan-Methode⁶⁾, obwohl sie eigentlich zur Untersuchung von Festkörpern dient. Bei der Exluan-Methode wird das in der festen Phase vorhandene Wasser mit Dioxan extrahiert und auf Grund der entstandenen DK-Erhöhung wird mit Hilfe von Eichkurven gemessen. Voraussetzungen der Methode sind:

- 1.) Das Dioxan darf außer Wasser keine anderen Substanzen lösen,
- 2.) das Wasser soll dem Festkörper völlig entzogen werden,
- 3.) die hierfür erforderliche Zeit muß hinreichend kurz sein,
- 4.) das Verhältnis Festkörper/Dioxan muß so gewählt werden, daß dieses nicht mehr als 1% Wasser aufnimmt. Dann bleibt die DK auch so klein, daß störende Dissoziationseffekte u. U. aufgenommener geringer Elektrolytmengen nicht auftreten.

Die erste Forderung kann entfallen, wenn die fragliche Substanz völlig in Dioxan löslich ist und in ihrer Zusammensetzung hinreichend konstant bleibt. Wir fanden diese Voraussetzung bei der Wasserbestimmung in Aminocaprolactam erfüllt und konnten im Lactam Wassermengen bis etwa 1% mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Die Eichkurve wird in diesem Falle auf eine Lösung von trockenem Lactam in wasserfreiem Dioxan bezogen¹⁾.

Dietze konnte nach Anregungen von Wolf eine entsprechende Methode zur Wasserbestimmung in höheren Fettsäuren entwickeln, wobei er jedoch die Anwendung der bereits geschilderten Differenzmessung zweckmäßig fand⁷⁾. Er modifizierte das Exluan-Verfahren weiter dadurch, daß er an Stelle des reinen Dioxans ein Dioxan-Essigsäureanhydrid-Gemisch (80:20) benutzte, das sich durch eine wesentliche Steigerung der Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Wasseraufnahme auszeichnet, wie Messungen an Salzhydraten belegen. In diesem Fall ließ sich die Wasseraufnahme so steigern, daß das gesamte Kristallwasser eluiert wurde.

Möhler und Slevogt beobachteten ebenfalls eine Erhöhung der Hygroskopizität des Dioxans, wenn diesem Äthylglykol zugesetzt wird⁸⁾.

Das relativ teure Dioxan kann durch Zusatz von reichlich festem Ätzkali und anschließende Destillation über Natrium (Vorsicht Peroxyde!) leicht wieder entwässert werden. Besonders reine Dioxan-Präparate sind nicht notwendig für das Gelingen der Methode. Als Nachteil ist die starke physiologische Wirksamkeit des Dioxans zu be-

⁵⁾ R. S. Phadke, J. Indian Inst. Sci. 34, 293 [1952].

⁶⁾ L. Ebert, Z. analyt. Chem. 100, 190 [1935].

⁷⁾ S. Dietze, Ing.-Arbeit 1954, Fachschule f. Chemie, Köthen/Anh.

⁸⁾ K. Möhler u. K. Slevogt, Fette u. Seifen 56, 46 [1954].

trachten. Ein ähnlich günstiges Extraktionsmittel hinreichender Ungiftigkeit zu finden, schlug bisher fehl.

Wasserbestimmung von Emulsionen

Die DK einer Emulsion hängt neben dem Wassergehalt zusätzlich vom Verteilungsgrad des Wassers ab. Die dadurch bedingten Abweichungen von $\Delta\epsilon$ können das Doppelte einer von Piekara⁹⁾ angegebenen Formel zur Berechnung der DK von Emulsionen betragen.

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Emulsion}} - \epsilon_2 = \frac{\delta(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 + 2)}{\epsilon_1 + 2 - \delta(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (2)$$

Der Index 1 gilt für die dispergierte Phase, hier also für das Wasser, der Index 2 für das Dispersionsmittel, δ gibt den Volumenanteil des Wassers in der Emulsion an. Für ein gegebenes System steigt $\Delta\epsilon$ mit dem Dispersionsgrad. Eingehendere Untersuchungen stellte auch Dobinsky¹⁰⁾ an. Er konnte zeigen, daß die Verteilung des Wassers in Butter hinreichend konstant ist, um bei der Fritz-Butterung eine kontinuierliche Wasseranzeige mit Registrierung der Meßwerte zu ermöglichen.

Bei Wasser-in-Öl-Emulsionen stört eine durch einen geringen Salzgehalt des Wassers bedingte Leitfähigkeit im allgemeinen die DK-Messungen nicht, wie eigene Messungen an Crèmes ergaben. Modellversuche mit Emulsionen von Salzlösungen in Trafo-Öl beschreiben Stepanenko und Vargaftik¹¹⁾ und finden ebenfalls keine Störungen. Dieses Ergebnis wird durch die Möglichkeit einer Registrierung des Wassers in Erdöl-Emulsionen auf den Bohrfeldern bestätigt¹²⁾. Hier werden die durch den unterschiedlichen Dispersionsgrad bedingten Abweichungen vom errechneten $\Delta\epsilon$ weit durch die Änderung der Volumenkonzentration δ überdeckt.

Wasserbestimmung in der festen Phase (Pulver, Platten)

Festkörper werden als Pulver oder Platte in eine geeignete Meßstrecke eingebracht^{1, 4)}. Der Idealfall liegt vor, wenn die Feuchtigkeit einem hydrophoben, elektrolytfreien Material anhaftet, wie es für bestimmte Typen von Suspensionspolymerisaten zutrifft. Hier bestehen praktisch keine zwischenmolekularen Wechselwirkungen von Wasser und Festkörper und folglich ergibt sich nach Arbeiten von Müller und Schaar eine Eichgerade (Bild 4, Kurve a⁴⁾). Wird dagegen der Ansatz einer Emulsionspolymerisation verdüst, haften an der Oberfläche der Teilchen Elektrolyte und der Gang der DK mit steigendem Wassergehalt zeigt starke Abweichungen vom Idealfall (Bild 4, Kurve b). Die elektrischen Ersatzschaltbilder folgen für beide Fälle aus Bild 5. Die Ableitung G wird im zweiten Fall durch die auf der Teilchenoberfläche sitzende elektrolythaltige Zone bewirkt. Es läßt sich theoretisch

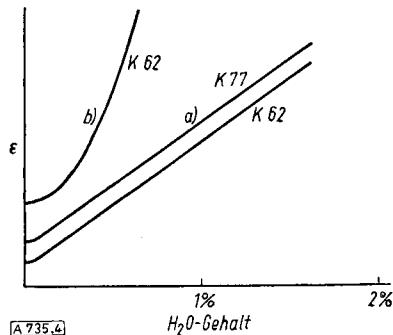


Bild 4
Wasserbestimmung in Polyvinylchlorid durch DK-Messung; a) PVC-Imperial; b) PVC-Nubilosa

zeigen, daß durch die Wahl einer möglichst hohen Arbeitsfrequenz störende Ableitungseinflüsse verringert werden können¹²⁾.

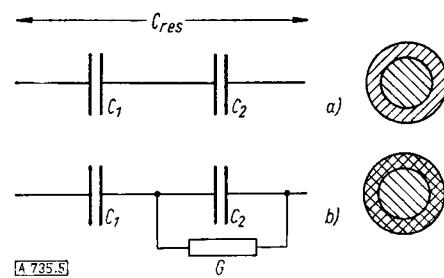


Bild 5

Schematisierte Darstellung der Wasserverteilung in Pulvern unter Angabe der zugehörigen Ersatzschaltbilder; // / / / Zonen ohne Ableitungsverluste; X X X Zone mit Ableitungsverlusten

Schwierigkeiten auf Grund ähnlicher Beziehungen ergaben sich bei unseren Versuchen, den Wassergehalt von Penicillin-Natrium G durch DK-Messung zu bestimmen. Es ist in diesem Falle schon nicht einfach, Bezugsproben bekannten Wassergehaltes zur Aufstellung von Eichkurven zu erhalten. Betrieblich anfallende Muster der Lyophil-Trocknung zeichnen sich durch eine trockene Außenzone und einen relativ feuchten Kern aus. Das umgekehrte ist aber gerade dann der Fall, wenn trockene Proben in einem Feuchtraum bis zur Aufnahme einer gewünschten Wassermenge gelagert werden. Es war uns nicht möglich, die nach der letzten Methode erhaltene Eichkurve auf Betriebsproben zu übertragen.

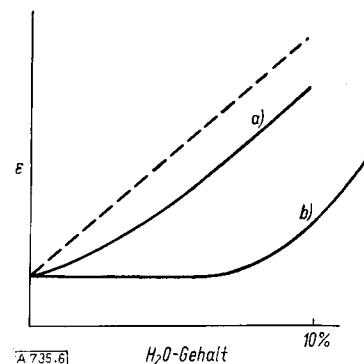


Bild 6
DK-Änderungen von Cellulose (a) und Tabak (b) bei Wasseraufnahme, schematisiert und auf gleichen Ausgangspunkt bezogen
--- ideale Mischungskurve

Abweichungen von idealen Mischungsbeziehungen ergeben sich weiter dann, wenn stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungen von Festkörper und Wasser auftreten. So zeichnet sich das von hydrophilen Kolloiden gebundene Quellungswasser dadurch aus, daß seine DK infolge der Aufhebung der freien Beweglichkeit der Dipole vom Wert $\epsilon = 80$ etwa auf den Wert von Eis, $\epsilon = 2$, absinkt. Zwischen beiden Extremen gibt es dabei alle möglichen Übergänge. Bild 6 zeigt für den Fall von Cellulose und Tabak die Abweichungen von der idealen Mischungsbeziehung. Starke Unterschiede ergeben sich stets auch bei der Hydratation von Salzen, wie eine vergleichende Betrachtung der folgenden Werte einiger Metallsulfate zeigt¹⁵⁾.

Substanz	ϵ
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,00
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	6,46
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,25
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	6,20

Tabelle 3
DK-Werte einiger Metallsulfate im verschiedenen hydratisierten Zustand

Schließlich ist bei Hochpolymeren zu berücksichtigen, daß die Wasseranzeige noch durch die Molgröße

⁹⁾ A. Piekara, Kolloid-Z. 49, 97 [1929].

¹⁰⁾ E. Dobinsky, Milchwissenschaft 1950, 111.

¹¹⁾ N. Stepanenko u. B. Vargaftik, Koll. Zhur. (russ.) [Moskau] 9, 149 [1947].

¹²⁾ D. Patterson u. G. Mellon, Analytic. Chem. 21, 140 [1952].

beeinflußt werden kann. Bereits bei der Feuchtigkeitsbestimmung von Polyvinylchlorid wurde durch Eintragen zweier K-Werte (Bild 4, a) auf diese Zusammenhänge hingewiesen. Wesentlich stärker fanden wir diesen Effekt im Falle des Dextrans¹⁶).

Wenn das Auftreten größerer Leitfähigkeiten schon bei Pulvern zu Störungen Anlaß geben konnte, liegen die Verhältnisse bei Festkörpern, etwa Keramikplatten, Ziegeln usw., noch ungünstiger. Bei Einspannen derartiger Proben in eine kapazitive Meßstrecke¹⁾ kann die auftretende Kreisdämpfung so stark werden, daß die Schwingungen des Oszillators abreißen und Messungen nicht möglich sind. Abhilfe schafft hier die Meßtechnik des „teilweise

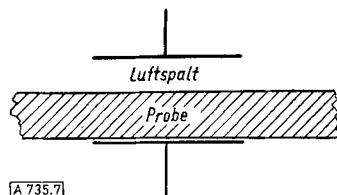


Bild 7
Meßprinzip des teilweise gefüllten Kondensators

A 735.7

gefüllten Kondensators“, deren Prinzip aus Bild 7 hervorgeht. Die Proben sollen dabei zweckmäßig geometrisch definiert sein, da dann Randfeldstörungen bei der empirischen Eichung im wesentlichen konstant bleiben. Der Luftspalt der Meßstrecke bewirkt das Zustandekommen eines „Ersatzschaltbildes“, wie es bereits in Bild 5 b dargestellt wurde. Ein derartiges Mehrschichtendielektrikum läßt sich unter Beibehaltung der in Bild 8 angegebenen Größen berechnen¹⁸).

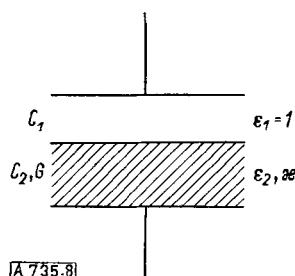


Bild 8
Geschichtetes Dielektrikum nach Bild 7; die links eingebrachten Größen nehmen auf Bild 5b) Bezug, die rechten auf Formel (3)

A 735.8

$$C_{\text{res}} = \frac{\omega^2 C_1 + \omega^2 C_1 C_2 + \omega^2 C_2 C_1}{\omega^2 (C_1 + C_2)} \quad (3)$$

Die graphische Darstellung dieser Funktion ergibt einen Kurvenverlauf nach Bild 9. Daraus folgt, daß die Leitfähigkeit solange nicht störend in die Messung eingeht, wie das annähernd lineare und parallel zur Abszisse laufende Kurvenstück a-b nicht überschritten wird. Diese

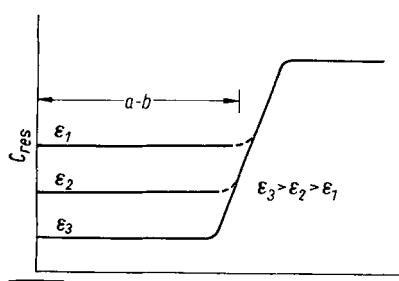


Bild 9
Schematisiertes Eichdiagramm einer Meßstrecke nach Bild 7 zur Wasserbestimmung in leitenden Platten

Strecke nimmt aber an Ausdehnung mit steigender Frequenz zu, so daß bei einer Frequenz von 20 MHz zum Beispiel Leitfähigkeiten von $5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ noch nicht die DK-Messung störend beeinflussen. Der Beitrag, der DK ϵ , d. h. hier der Wassergehalt der Probe, ist im Glied C_2 des Mehrschichtendielektrikums enthalten. In Bild 8 wurden deshalb einige weitere Kurvenstücke mit ϵ als

¹⁹) J. L. Hall, J. A. Gibson, H. O. Philips u. F. E. Critchfield, J. chem. Educat. 71, 54 [1954].

Parameter eingetragen. Die aus Formel (3) sich ergebenden Zusammenhänge wurden von Hall und Mitarbeitern zur DK-Bestimmung leitender Lösungen herangezogen¹⁴). Praktisch wird nicht auf diese Beziehung zurückgegriffen, sondern man zieht stets die Meßanordnung unter Zugrundelegung anderer Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes.

Ähnliche Überlegungen können auch auf die Feuchtigkeitsbestimmung von Bodenproben angewandt werden, wenn zur kapazitiven Meßstrecke, die in unmittelbarer Berührung mit dem leitenden Boden steht, ein Reihenkondensator eingeschaltet wird.

Messungen der Leitfähigkeit und des dielektrischen Verlustes

In zahlreichen der bisher beschriebenen Fälle konnte festgestellt werden, daß die zu untersuchenden Substanzen keine reinen Dielektrika darstellen. Damit tritt im Ersatzschaltbild der Meßzelle neben dem kapazitiven Glied C_2 noch die Ableitung G auf. Mit zunehmender Leitfähigkeit der Probe, d. h. mit größer werdendem G , wird die DK-Messung immer schwieriger, so daß es schließlich in bestimmten Fällen vorteilhafter wird, die analytische Aussage an Hand von Leitfähigkeitsmessungen zu machen.

So beschreiben Jensen und Mitarbeiter¹⁷⁾ eine Methode zur Feuchtigkeitsbestimmung im Ammoniumnitrat und Kochsalz durch Leitfähigkeitsmessung, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Exluan-Methode aufweist. Als Extraktionsmittel benutzen sie ein Gemisch von Dioxan und Methanol. Bei der Extraktion des in den Salzen vorhandenen Wassers kommt durch das Gelöstwerden von Salz ein Leitfähigkeitseffekt zustande, der einmal auf einer durch die Wasseraufnahme bewirkten Dissoziationsfördernden DK-Erhöhung, zum anderen auf einer Zunahme der Löslichkeit der Salze mit steigendem Wassergehalt des Gemisches beruht. Dabei gibt es ein optimales Mischungsverhältnis von Dioxan und Methanol, bei welchem die Leitfähigkeitszunahme in weiten Grenzen direkt proportional zum Wassergehalt wird.

Eine ähnliche Versuchstechnik zur Wasserbestimmung von Bodenproben, allerdings durch Leitfähigkeitsmessung mit Niederfrequenz, geben Hancock und Hudgins an¹⁸).

Wenn bei dem Auftreten von „Ableitungsverlusten“ die DK-Messung keine Schwierigkeiten bereitet, kann es weiterhin sinnvoll sein, den dielektrischen Verlustwinkel $\tan \delta$ anzugeben. Dieser läßt sich für eine gegebene Kreisfrequenz $\omega = 2 \pi f$ aus der DK ϵ und der LF x berechnen:

$$\tan \delta = \frac{k \cdot x}{\omega \cdot \epsilon} \quad (4)$$

mit $k = 1,13 \cdot 10^{13}$

Nach der Methode des Gitterstrommaximums²⁾ kann $\tan \delta$ auch aus der wirksamen Kapazität und der Dämpfung der die Probe enthaltenden Meßzelle berechnet werden.

Wir stellten bei der Wasserbestimmung in niederen aliphatischen Alkoholen fest, daß etwa im Falle des Methanols^{2, 19)} die DV-Messung (DV = dielektrischer Verlust) der DK-Messung hinsichtlich des Ansprechens auf kleinste Wassermengen stark überlegen ist. Andererseits kann $\tan \delta$ bereits durch geringste zufällige Beimengungen stark beeinflußt werden, ebenso wie die DV-bestimmenden Vorgänge unübersichtlich und kompliziert sind. So fanden wir im

¹⁴⁾ J. L. Hall, J. A. Gibson, F. E. Critchfield, H. O. Philips u. Ch. B. Seibert, Analytic. Chem. 26, 835 [1954].

¹⁵⁾ C. K. Cheng, Chem. Zbl. 1941, 11, 1827.

¹⁶⁾ F. Oehme, Pharmazie, 11, 335 [1956].

¹⁷⁾ F. W. Jensen, M. J. Kelly u. M. B. Burton, Analytic. Chem. 26, 1716 [1954].

¹⁸⁾ C. K. Hancock u. Ch. M. Hudgins, ebenda 26, 1738 [1954].

¹⁹⁾ F. Oehme, Chem. Technik 7, 704 [1955].

Bereich bis 1 % Wassergehalt für Methanol bis Amylalkohol eine DV-Abhängigkeit, die schematisch aus Bild 10 hervorgeht. Die Absolutwerte können in ziemlich weiten Grenzen durch die Herkunft der Proben beeinflußt werden.

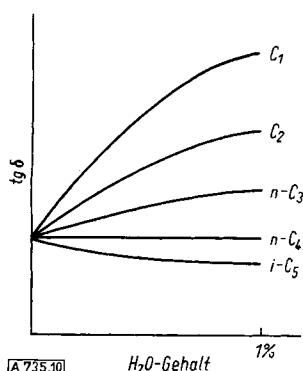


Bild 10
Gang des $\text{tg } \delta$ bei der Wasser-
aufnahme von niederen
aliphatischen Alkoholen, auf
gleichen Ausgangsverlust be-
zogen

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß DV-Messungen besonders für die Arbeitstechnik der Hochfrequenztrocknung bedeutsam sind. Die Leistungsaufnahme N einer Probe folgt bei der Kreisfrequenz ω und der an die Meßstrecke von der Kapazität C angelegten Spannung U zu

$$N = \omega \cdot U^2 \cdot C \cdot \text{tg } \delta \quad (\text{Watt} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (5)$$

Zusammenfassung

In Flüssigkeiten sind Wasserbestimmungen durch DK-Messung nach Aufnahme einer empirischen Eichkurve oder nach einem absoluten Titrationsverfahren möglich.

Eine Direktanzeige oder Registrierung des Wassergehaltes durch Gitterstrommessung setzt annähernd konstante Dämpfung im interessierenden Bereich voraus.

Kleine Wassergehalte in dimeren niederen Fettsäuren können durch die Ermittlung des Temperatur-Koeffizienten der DK erfaßt werden. Für die auf Festkörper übertragene Exluan-Methode gelten die Verhältnisse flüssiger Phasen. Geeignete Zusätze zum benutzten Dioxan bewirken eine starke Erhöhung des Wasser-Bindungsvermögens. Die DK von Emulsionen hängt neben dem Wassergehalt noch vom Verteilungsgrad des Wassers ab. Auftretende Leitfähigkeiten stören bei Wasser-in-Öl-Emulsionen im allgemeinen nicht.

Wasserbestimmungen in Pulvern und Festkörpern lassen häufig Leitfähigkeitseinflüsse auf den Gang der DK mit dem Wassergehalt, sowie zwischenmolekulare Wechselwirkungen erkennen. Stärkere Leitfähigkeitsstörungen bei plattenförmigem Material ist durch eine modifizierte Meßtechnik zu begegnen. Weiter muß bei organischen Hochpolymeren ein evtl. Einfluß der Molgröße auf die DK berücksichtigt werden.

Es kann zur Wasserbestimmung erforderlich werden, auf Leitfähigkeitsmessungen mit Hochfrequenz zurückzutreten. Dabei lassen sich dem Exluan-Verfahren entsprechende Extraktionsmethoden anwenden. Auch die Aussagen von Messungen des dielektrischen Verlustes lassen sich zur Wasserbestimmung heranziehen.

Eingegangen am 7. Mai 1956 [A 735]

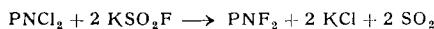
Zuschriften

Über Phosphornitrilfluoride

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. J. LANGER
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.

Während die interessante Stoffklasse der Phosphornitrilchloride $(\text{PNCl}_2)_x$ schon sehr lange bekannt ist¹⁾, sind Phosphornitrilfluoride bisher noch nicht dargestellt worden. Dies liegt wohl daran, daß sich einerseits die Darstellungweise der Chlor-Verbindungen nicht auf die Fluor-Verbindungen übertragen ließ und andererseits bis jetzt kein Reagens gefunden werden konnte, mit welchem sich die Chloride vollständig in die Fluoride umwandeln lassen. (Während sich die Phosphornitrilchloride in guter Ausbeute aus PCl_5 und NH_4Cl gewinnen lassen, ergibt PCl_5 mit NH_4F Ammoniumhexafluorophosphat, NH_4PF_6 ²). Mit flüssigem Fluorwasserstoff reagiert PNCl_2 ebenfalls zu NH_4PF_6 ³), mit PbF_2 ließen sich aus PNCl_2 nur Chlorofluoride bzw. eine Verbindung $\text{P}_2\text{N}_5\text{F}_8\text{H}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten^{4, 5}).

In sehr glatter Reaktion konnte nunmehr durch Umsetzen von festem, gepulvertem trimerem und tetramarem Phosphornitrilchlorid mit Kaliumfluorsulfat^{6, 7)} bei $120-125^\circ\text{C}$ trimeres und tetrameres Phosphornitrilfluorid erhalten werden:



(Der Polymerisationsgrad ändert sich bei der Umsetzung nicht).

Trimeres und tetrameres Phosphornitrilfluorid sind bei Raumtemperatur feste, leicht flüchtige, farblose und gut kristallisierende Stoffe. Die Tripelpunkte sind $27,1$ und $30,4^\circ\text{C}$, die Kochpunkte $51,8$ und $89,7^\circ\text{C}$ bei 760 mm Hg . (Die Tripelpunktsdrücke sind 293 bzw. $67,7 \text{ mm Hg}$). In Benzol-Lösung geben die beiden Stoffe eine Gefrierpunktniedrigung, welche ihrer Molekulargröße entspricht. Auch durch Dampfdichtebestimmungen im Temperaturgebiet 50 bis 150°C konnte die Molekulargröße bestätigt werden. Bis 300°C sind die beiden Verbindungen ther-

misch beständig. Durch 15ständiges Erhitzen im Autoklaven auf 350°C ließ sich das Trimere zu farblosem Phosphornitrilfluorid-Gummi polymerisieren. $(\text{PNF}_2)_3$ kristallisiert monoklin-prismatisch, $(\text{PNF}_2)_4$ triklin-pinakoidal. Das trimere Fluorid ist wesentlich hydrolysebeständiger als das Tetramere (ebenso wie das trimere Chlorid gegen Wasser beständiger ist als das tetramere Chlorid). Im Falle des Tetrameren ließ sich das Primärprodukt der Hydrolyse, die von Stokes⁸) erstmals beschriebene Säure $[\text{PN}(\text{OH})_2]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leicht isolieren.

Eingegangen am 26. Juni 1956 [Z 354]

Neue Silicium-organische Verbindungen: Silicoaminosäuren und Silazan-carbonsäureester

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER und Dipl.-Chem. A. RITTER
Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

1937 konnten J. H. Schulman und E. K. Rideal¹⁾ zeigen, daß Kieselsäure mit Proteinen zu reagieren vermag. Sie injizierten Kieselsäure unter eine monomolekulare Schicht von Gliadin bei $\text{pH } 6,2$, wobei die Kieselsäure an das Protein adsorbiert wurde. Nach 12 h war ein Film entstanden, der von Na-Oleat nicht mehr durchdrungen bzw. dispergiert werden konnte. Weitere Untersuchungen von P. F. Holt und J. E. L. Boweott²⁾ ergaben, daß im wesentlichen die Amino-Gruppen der Proteine mit der Kieselsäure reagieren. Aus diesen Befunden wurde geschlossen, daß im Silicium-befallenen Organismus ähnliche Umsetzungen stattfinden.

Diese Beobachtungen regten uns zur Synthese von Silicoaminosäuren und Silazan-carbonsäureestern an. Als Silicoaminosäuren bezeichnen wir Aminosäuren bei denen Silicium ausschließlich an Kohlenstoff gebunden ist. Im Gegensatz hierzu enthalten die Silazan-carbonsäureester auch Si-N-Bindungen.

Die Synthese der Silicoaminosäuren gelang durch Kupplung von Alkylhalogensilanen, deren Si-Atom durch Kohlenstoff völlig abgeschirmt ist, mit Na-Acetaminomalonester, anschließende Verseifung und Decarboxylierung. So wurde Silico-neopentyl- α -aminoessigsäure (I) ($\text{Fp } 240^\circ\text{C}$; Zers.) aus Silico-neopentyl-

¹⁾ H. N. Stokes, Amer. chem. J. 18, 781 [1896].

²⁾ Proc. Roy. Soc. B, 122, 46 [1937].

³⁾ Biochemic. J. 57, 471 [1954].