

oder ölige Reaktions-Produkte ab. Meist entstehen Thiosulfonsäureester als Hauptprodukte, in allen Fällen wurden kleine Mengen Sulfinsäure sowie häufig Sulfonsäuren und andere schwefelhaltige Verbindungen nachgewiesen.

Schwefeldioxyd ist — ähnlich wie Sauerstoff — ein bivalenter, sehr wirksamer Fänger für freie C-Radikale. In der Kette



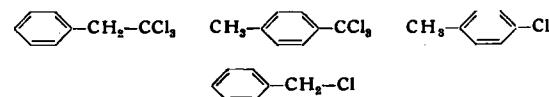
entsprechen das  $RSO_2 \cdot$ -Radikal und die Sulfinsäure dem Peroxy-Radikal bzw. dem Hydroperoxyd in der Autoxydationskette. Die Kette (40, 41) ist noch nicht eindeutig bewiesen, doch sind Beobachtungen gemacht worden, die eine Diskussion dieses Mechanismus rechtfertigen. Bei der Reaktion des Schwefeldioxyds mit Kohlenwasserstoffen wird oft eine Ausbeute an organischen schwefelhaltigen Produkten beobachtet, die wesentlich größer als der G(R)-Wert des Kohlenwasserstoffs ist. Lange Ketten (40, 41) sind freilich nicht zu erwarten, da Sulfinsäuren durch ihre rasche Reaktion mit freien Radikalen  $R \cdot$  oder  $RSO_2 \cdot$  als Inhibitor wirken. Wahrscheinlich entstehen Sulfinsäuren bei der Strahlenreaktion des Schwefeldioxyds mit Kohlenwasserstoffen zunächst in größerer Menge und werden dann durch Reaktionen mit freien Radikalen zu anderen schwefelhaltigen Verbindungen umgesetzt<sup>98)</sup>.

Die Reaktion des Schwefeldioxyds ist nicht auf Kohlenwasserstoffe beschränkt. Verbindungen mit funktionellen Gruppen lassen sich ebenfalls mit  $SO_2$  umsetzen. Schließlich reagiert Schwefeldioxyd auch mit den makromolekularen Kohlenwasserstoffen Polystyrol und Polyäthylen, in die es eindiffundiert. Hierbei werden  $SO_2$ ,  $SO_2H$ - und andere Gruppen in diese Polymeren eingeführt und deren Vernetzung durch Strahlung damit beschleunigt<sup>99), 100)</sup>. Ähnlich

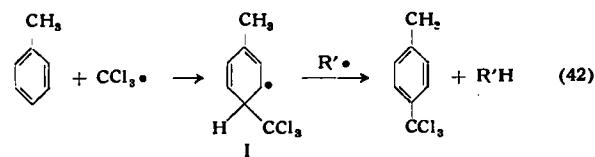
<sup>98)</sup> Ch. Schneider, Dissertation, Universität Köln 1959.

reagieren Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxyd mit Kohlenwasserstoffen bei Bestrahlung unter Bildung verschiedener stickstoff-haltiger Verbindungen<sup>99)</sup>.

Ein Beispiel für eine „Kombinations“-Reaktion ist die oben erwähnte Bildung gemischter Dimerer aus Kohlenwasserstoff-Gemischen (Abb. 3). Nach einem ähnlichen Mechanismus dürfte auch die Reaktion des Benzols mit Tetrafluorkohlenstoff verlaufen, die zu Fluorbenzol und Fluoroform führt<sup>100)</sup>. Die Bestrahlung von Toluol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen liefert unter anderen folgende Verbindungen<sup>101)</sup>:



Freie Chloratome und Trichloro-methyl-Radikale, die bei der Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs entstehen, bilden entweder mit dem Toluol durch Wasserstoff-Entzug freie Benzyl-Radikale, die mit weiteren Radikalen aus dem Tetrachlorkohlenstoff kombinieren, oder sie lagern sich an das Toluol unter Bildung des Zwischen-Radikals I an, dem durch ein weiteres Radikal  $R' \cdot$  ein H-Atom entrissen wird:



Eingegangen am 5. Januar 1959 [A 937]

<sup>99)</sup> A. Henglein u. H. Url, unveröffentlicht.

<sup>100)</sup> P. Y. Feng u. L. Mamula, J. chem. Physics 28, 507 [1958].

<sup>101)</sup> W. Cooper u. W. H. Stafford, Internationale Konferenz zur friedlichen Anwendung der Atomenergie, Genf, 1958, P 1516.

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Die Dielektrizitätskonstante als analytische Kennzahl

Von Dipl.-Chem. F. OEHME

Aus dem Institut zur Entwicklung chemisch-physikalischer Analysenmethoden, Weilheim/Obb.

Die Entwicklung der chemischen Strukturforschung und Analyse geht dahin, in ständig zunehmendem Umfang physikalische Meßmethoden anzuwenden. Neben optischen haben auch elektrophysikalische Verfahren Bedeutung erlangt. Im folgenden soll über dielektrische Messungen an Hand einiger typischer Beispiele berichtet werden.

### Messung und Definition der Dielektrizitätskonstante (DK)

Ein Kondensator habe die Leerkapazität (= Vakuumkapazität)  $C_0$ . Wird Materie in sein Feld gebracht, so erhöht sich seine Kapazität auf

$$C_M = \epsilon \cdot C_0 \quad (1)$$

Den Proportionalitätsfaktor  $\epsilon$  bezeichnet man als relative Dielektrizitätskonstante (DK) des zwischen die Kondensatorplatten gebrachten Stoffes. Als Verhältnis zweier Kapazitäten ist sie eine dimensionslose Zahl. Gleichung (1) besagt weiterhin, daß DK-Meßgeräte Kapazitätsmeßgeräte sind.

Wesentlich ist, daß die Größe der DK von der Frequenz der Spannung abhängt, mit der man die Kapazitäten mißt. Nach Abb. 1 bleibt die DK im Gebiet niederer Frequenzen konstant (quasistatische DK) bei dem Wert, den man mit Gleichspannung erhält (statische DK). Beim Erreichen des Gebietes anomaler dielektrischer Dispersion (Anstieg

des  $\tan \delta$ ) fällt ihr Wert ab und wird schließlich bei hohen Frequenzen erneut konstant (quasioptische oder Hochfrequenz-DK).

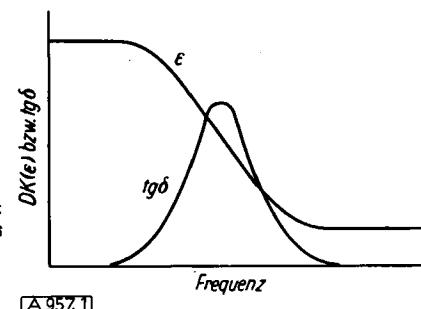


Abb. 1  
Frequenzabhängigkeit  
der DK und des  $\tan \delta$   
(schematisch)

Die Lage des Gebietes anomaler dielektrischer Dispersion ist eng mit den molekularen Eigenschaften des Dielektrikums verknüpft<sup>1)</sup>. Die folgenden Ausführungen sol-

<sup>1)</sup> P. Debye: Polare Moleküle, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929.

len jedoch auf die quasistatische DK beschränkt bleiben, da nur dann der Zusammenhang zwischen DK und chemischer Struktur klar zu erkennen ist.

### Bau der Meßkondensatoren

Der Meßkondensator muß zur Aufnahme der zu untersuchenden Probe als Dielektrikum eingerichtet sein. Für Flüssigkeiten wird daher ein Zylinderkondensator (Abb. 2a) verwendet. Für den Bau korrosionsfester Meßzellen haben sich hochwertige Keramikisolation, Teflondichtung und Innenvergoldung bewährt. Eine Abwandlung der einfachen Flüssigkeitsmeßzelle für viscose oder pastöse Medien, die durch eine abziehbare Außenelektrode leicht zu reinigen ist, zeigt Abb. 2b, Meßkondensatoren für Feststoffe sind in Abb. 2c und 2d wiedergegeben.

Die DK sollte nach diesen Überlegungen eine Strukturabhängigkeit aufweisen, wie sie etwa der Brechungsindex nicht zeigt. Die in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen sind in einer Reaktionsfolge unmittelbar nacheinander erhältlich. Man erkennt sowohl den Gang der DK mit dem Dipolmoment als auch ihr — verglichen mit dem Brechungsindex — stärkeres Ansprechen ( $\Delta\epsilon$ ) auf chemische Änderungen.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Dipolmomente wurden im allgemeinen nach der *Debyeschen Theorie*<sup>1)</sup> aus Messungen an verdünnten Lösungen errechnet. Dabei schaltet eine Extrapolation bestimmter Parameter auf unendliche Verdünnung zwischenmolekulare Wechselwirkungen der gelösten Moleküle aus. Gleichzeitig wird vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel indifferent ist. Die so bestimmten Dipolmomente setzen sich vektoriell aus den einzelnen Bindungsmomenten zusammen und lassen allein Rückschlüsse auf die Struktur einzelner Moleküle zu. — In Lösungen höherer Konzentration oder gar in reinen Dipolflüssigkeiten sind demgegenüber oft zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu beobachten, die über elektrostatisch-koordinative Bindungen verlaufen oder mesomere Ladungsverschiebungen bewirken. Das unter diesen Umständen gemessene Dipolmoment entspricht nicht mehr dem eines Einzelmoleküls, sondern ist Ausdruck der Flüssigkeitsstruktur. Ein Vergleich der an verdünnten Lösungen gemessenen Dipolmomente mit solchen reiner Dipolflüssigkeiten läßt damit Aussagen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen, speziell über das Vorliegen polarer bzw. unpolarer Assoziationen zu. Daraus geht hervor, daß zur Berechnung molekularer Dipolmomente aus Messungen an konzentrierteren Lösungen nicht mehr die *Debyesche Theorie* als Grundlage dienen kann. Vielmehr ist das sog. Reaktionsfeld der Dipole zu berücksichtigen, was die *Onsagersche Theorie* tut<sup>4)</sup>.

	$\mu^{**}$	$\epsilon_{20}$	$\Delta\epsilon (\%)^*$	$n_{D 20}$	$\Delta n (\%)^*$
Athan .....	0	(1,5)		(1,3)	
Äthylbromid .....	2,00	8,90	+ 490	1,424	+ 9,2
Äthanol .....	2,60	25,8	+ 190	1,362	- 4,2
Acetaldehyd .....	2,49	21,6	- 17	1,332	- 2,2
(Paraldehyd) .....	(2,08)	14,8	- 32	1,420	+ 4,4
Essigsäure .....	1,32	6,14	- 72	1,372	+ 3,0
Essigsäure-methylester	1,47	7,08	+ 15	1,361	+ 4,4

\* ) Die prozentuale Änderung wurde jeweils auf die voranstehende Substanz bezogen. Die Angaben für Essigsäure beziehen sich jedoch auf Acetaldehyd.

\*\*) Die Werte des Dipolmomentes für Äthanol und Essigsäure wurden nach *Onsager* aus Meßergebnissen an reinen Flüssigkeiten berechnet. Die übrigen Werte des Dipolmomentes stellen Literaturwerte nach Messungen an verdünnten Lösungen dar.

Tabelle 2. Molekulares Dipolmoment  $\mu$ , Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , Brechungsindex  $n_D$  und prozentuale Änderung der beiden letzten Größen in einer Reaktionsreihe

DK-Messungen sollten also besonders für reaktionskinetische Studien geeignet sein. Einige Beispiele sollen dies zeigen.

### DK-Messungen zur Kennzeichnung von Reaktionsabläufen

Die oxidative Alterung von Kohlenwasserstoffen hat erhebliche technische Bedeutung. Man versucht, sie durch Zusatz von Antioxydantien zu unterdrücken. Um deren Brauchbarkeit zu prüfen, eignet sich nach unseren Erfahrungen als Modellkohlenwasserstoff besonders reines Terpentinöl, ein Gemisch verschiedener Pinene. Abb. 3 zeigt, daß bei Einwirkung von Licht und Luft auf frisch destilliertes Terpentinöl ein starker DK-Anstieg zu beobachten ist.

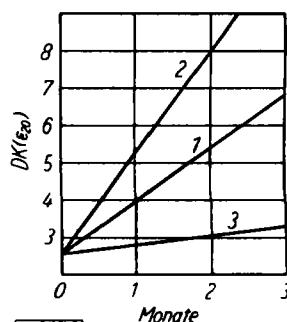
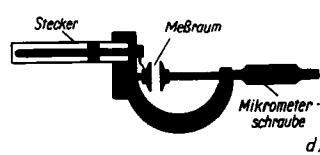
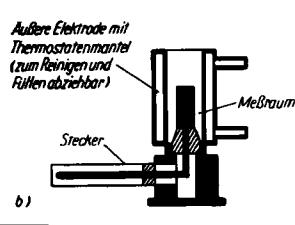
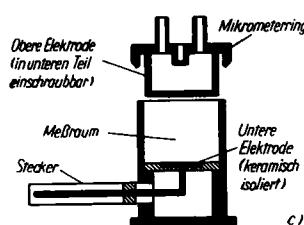
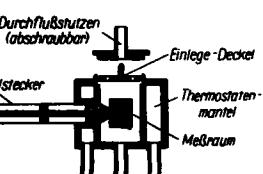


Abb. 3  
DK-Zeit-Diagramm der Autoxydation von Terpentinöl  
Kurve 1: reines Öl; Kurve 2: Zusatz von Cu-Pulver;  
Kurve 3: Zusatz von Hydrochinon-dimethyläther

[A957.3]



[A957.2]

Abb. 2. DK-Meßzellen, a) für Flüssigkeiten, b) für viscose oder pastöse Substanzen, c) und d) für feste Stoffe

Pulver verlangen besondere apparative Voraussetzungen, die durch die Immersionsmeßtechnik in Verbindung mit speziellen Meßkondensatoren erfüllt werden können<sup>2,3)</sup>.

### Die DK als Stoffkonstante

Bekanntlich unterscheiden sich homöopolare und heteropolare Bindung dadurch, daß bei ersterer die Schwerpunkte der im Molekül vorhandenen positiven und negativen Ladungen zusammenfallen, bei letzterer dagegen um eine endliche Strecke voneinander entfernt sind. Wenn man das Produkt aus der Summe  $e$  der positiven oder negativen Ladungen und dem Abstand  $r$  der Ladungsschwerpunkte als Bindungsmoment  $\mu = e \cdot r$  definiert, ist somit die homöopolare Bindung durch das Bindungsmoment Null, die heteropolare Bindung durch ein endliches Bindungsmoment gekennzeichnet (Tabelle 1).

Bindungsart	H—A	A = H	C	Cl	O
Bindungsmoment	$\mu_{H-A}$	0,00	0,40	1,03	$1,40 \cdot 10^{-18} \text{ dyn}^{1/2} \text{ cm}^2$

Tabelle 1. Vergleich der Bindungsmomente verschiedener Wasserstoff-Verbindungen

Für Moleküle mit mehr als zwei Atomen addieren sich diese Bindungsmomente nach den Regeln der Vektoraddition zum molekularen Moment  $\mu$ . Wesentlich ist nun, daß zwischen dem molekularen Moment und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ein unmittelbarer Zusammenhang besteht<sup>4)</sup>:

$$2 \epsilon = \frac{4 \pi N_L}{9 k T} (n^2 + 2)^2 \cdot \mu^2 \quad (2)$$

$N_L$  = Loschmidtsche Zahl,  $T$  = absolute Temperatur,  $k$  = Boltzmann-Konstante,  $n$  = Brechungsindex

<sup>2)</sup> F. Oehme: *Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und zur chemischen Strukturbestimmung*, Monographie Nr. 70, Verlag Chemie, Weinheim 1958.

<sup>3)</sup> F. Oehme, Farbe u. Lack 64, 319 [1958].

<sup>4)</sup> L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 85, 1486 [1936].

Setzt man dem Terpentinöl etwas Hydrochinon-dimethyläther zu, so wird die Kurve der zeitlichen DK-Änderung wesentlich flacher (Kurve 3 in Abb. 3). Durch Zusatz von Kupferpulver andererseits wird die Oxydation und damit der zeitliche DK-Anstieg beschleunigt (Kurve 2 in Abb. 3). Die starke Zunahme der DK ist durch oxydative Aufspaltung von Doppelbindungen nach  $-\text{CH}=\text{CH}- \rightarrow \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-$  zu cis-Diolen bedingt, wobei sich durch Vektoraddition der Bindungsmomente der beiden cis-ständigen OH-Gruppen ein besonders hohes molekulares Moment ergibt.

Auch die Autoxydation von Aldehyden ist mit einer beträchtlichen Änderung des Momentes der funktionellen Gruppe verbunden, die hinsichtlich des DK-Effektes noch dadurch betont wird, daß die entstehenden Monocarbonäure-Moleküle über Wasserstoffbrücken-Bindungen assoziieren:

Funktion	$-\text{CHO}$	$-\text{COOH}$	$-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-$
Gruppenmoment $\mu$	2,5	1,7	1,3

Tabelle 3. Vergleich der bei der Autoxydation aliphatischer Aldehyde auftretenden Gruppenmomente

Das DK-Zeit-Diagramm der Autoxydation von Octylaldehyd (Abb. 4) läßt einen starken DK-Abfall und das Auftreten einer Induktionsperiode erkennen<sup>5)</sup>.

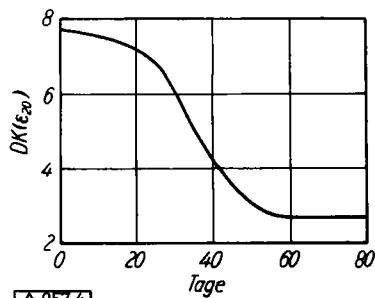


Abb. 4. DK-Zeit-Diagramm der Autoxydation von Octylaldehyd

DK-Messungen sind auch für betriebliche Kontrollen geeignet. Voraussetzung ist allerdings, daß die zu messenden Systeme nur eine kleine Leitfähigkeit haben. So lassen sich z. B. Chlorierungsreaktionen<sup>2)</sup>, Veresterungen<sup>6,7)</sup>, Umlagerungen<sup>8)</sup> und Polymerisationen<sup>9)</sup> sehr gut verfolgen.

aliphatischer Typus $\text{C}_2\text{H}_5-$			aromatischer Typus $\text{C}_6\text{H}_5-$		
Funktionelle Gruppe	Gruppen-Moment $\mu$	DK $\epsilon_{20}$	Funktionelle Gruppe	Gruppen-Moment $\mu$	DK $\epsilon_{20}$
$-\text{CH}_3$	0	1,8	$-\text{CH}_3$	0,4	2,37
$-\text{C}_6\text{H}_5$	0,4	2,37	$-\text{OCH}_3$	1,3	4,33
$-\text{OCH}_3$	1,2	?	$-\text{J}$	1,3	4,60
$-\text{COOH}$	(1,7)* 1,3**)	3,15	$-\text{Br}$	1,5	5,30
$-\text{NH}_2$	1,4	6,17	$-\text{NH}_2$	1,5	7,21
$-\text{J}$	1,8	7,10	$-\text{Cl}$	1,6	5,71
$-\text{Br}$	1,8	9,30	$-\text{OH}$	(1,6)*) 10,5 <sup>+</sup>	
$-\text{Cl}$	1,8	12	$-\text{COOH}$	(1,6)*)	?
$-\text{CHO}$	2,5	18,5	$-\text{CHO}$	2,8	18,6
$-\text{OH}$	(1,7)* 2,6**)	25,8	$-\text{CN}$	4,0	26,5
$-\text{NO}_2$	3,3	28,0	$-\text{NO}_2$	4,0	35,7
$-\text{CN}$	3,5	27,8			

\*) An verdünnten Lösungen gemessenes Debye-Moment, frei von Assoziationseinflüssen<sup>10)</sup>.

\*\*) An der reinen Flüssigkeit gemessenes Onsager-Moment, enthält Beiträge zwischenmolekularer Wechselwirkung.

+) Messung bei 55 °C.

Tabelle 4. Vergleich der Gruppenmomente funktioneller Gruppen und der DK-Werte typischer aliphatischer und aromatischer Verbindungen

<sup>5)</sup> F. Oehme, Naturwissenschaften 42, 14 [1955].

<sup>6)</sup> R. C. Axmann, Analytic. Chem. 24, 783 [1952].

<sup>7)</sup> F. Oehme, Chem. Techn. 3, 171 [1951].

<sup>8)</sup> J. Melziva u. V. Hanzlik, Fette Seifen einschl. Anstrichmittel 60, 197 [1958].

<sup>9)</sup> C. M. Burrell, T. G. Majury u. H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 205, 309, 323 u. 496 [1951].

<sup>10)</sup> Ch. P. Smyth: Dielectric Behaviour and Structure, McGraw Hill Book Comp., New York 1955.

Tabelle 4 zeigt, wie sich bei monofunktionellen Verbindungen das Gruppenmoment und folglich auch die DK mit der Art der funktionellen Gruppe ändert. Daß dabei zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen Unterschiede auftreten, wird durch den Einfluß mesomerer Strukturen auf die Ladungsverteilung in der funktionellen Gruppe verständlich.

Die funktionellen Gruppen wurden nach steigendem Gruppenmoment geordnet, was die normalerweise parallel dazu verlaufende DK-Erhöhung erkennen läßt. Abweichungen sind auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen, denen durch Bestimmung des Onsager-Momentes Rechnung getragen werden kann.

### Die DK als analytische Kennzahl

Aus den Beziehungen zwischen Molekülstruktur und DK ergibt sich die Möglichkeit, DK-Messungen zur Analyse von Stoffgemischen zu verwenden. Man kann z. B. im Verlaufe der Synthese von Cyclohexanol aus Cyclohexan über Chlor-cyclohexan  $\rightarrow$  Cyclohexen  $\rightarrow$  Schwefelsäurehalbester des Cyclohexanols den Chlorierungsgrad des Cyclohexans bestimmen, denn Cyclohexan und sein Cl-Derivat haben sehr verschiedene DK-Werte (Tabelle 5).

Substanz	Cyclohexan	Chlor-cyclohexan	Hochsiedende Stoffe
DK $\epsilon_{20}$	2,02	7,82	9,28

Tabelle 5. DK von Cyclohexan und seiner Chlor-Derivate

Die hochsiedende Fraktion besteht aus destillativ abgetrennten höher chlorierten Cyclohexanen. Sie sind nur in geringer Menge im Reaktionsgemisch enthalten, außerdem ist ihre DK nur wenig von der des Chlor-cyclohexans verschieden, so daß das System als pseudobinär aufgefaßt und der Chlorierungsgrad durch einfache DK-Messung verfolgt werden kann<sup>11)</sup> (Abb. 5).

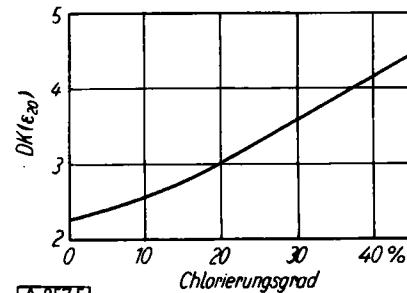


Abb. 5. Chlorierung von Cyclohexan. Abhängigkeit der DK vom Chlorierungsgrad

Die Zahl der so analysierbaren binären und pseudobinären Systeme ist außerordentlich groß, so daß hier nur auf Übersichtsreferate verwiesen werden kann<sup>2, 12, 13)</sup>.

Es soll jedoch betont werden, daß sich mit entsprechend hochentwickelten Geräten auch geringe DK-Unterschiede noch analytisch auswerten lassen, z. B. bei der Analyse des Systems Benzol/Toluol<sup>14)</sup>.

Bei echten Mehrstoffsystemen ist zu berücksichtigen, daß zur analytischen Erfassung eines Gemisches die Messung von  $(n-1)$  Kennzahlen notwendig ist. Hier spielt die DK zusammen mit Brechungsindex, Dichte u. a. eine hervorragende Rolle. Im Dreistoffsysten Methanol/iso-Propanol/Wasser konnten wir durch eine Kombination

<sup>11)</sup> Gemeinschaftsarbeits mit der Firma Lowi, Chemische Werke, Waldkraiburg/Obb.

<sup>12)</sup> K. Slevogt u. E. Duvernoy: Das Dekameter als modernes Hilfsmittel für Labor und Betrieb, WTW-Schriftenreihe, Elgenverlag, Weilheim/Obb., 1955.

<sup>13)</sup> F. Oehme: Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitätskonstanten, Elgenverlag, Apolda 1953.

<sup>14)</sup> R. Mecke u. K. Rosswig, diese Ztschr. 60, 75 [1954].

von DK- und Dichte-Messung an Hand eines dreieckigen Koordinatensystems (Abb. 6) die Komponenten schnell und einfach auf  $\pm 0,5\%$  genau analysieren<sup>15)</sup>.

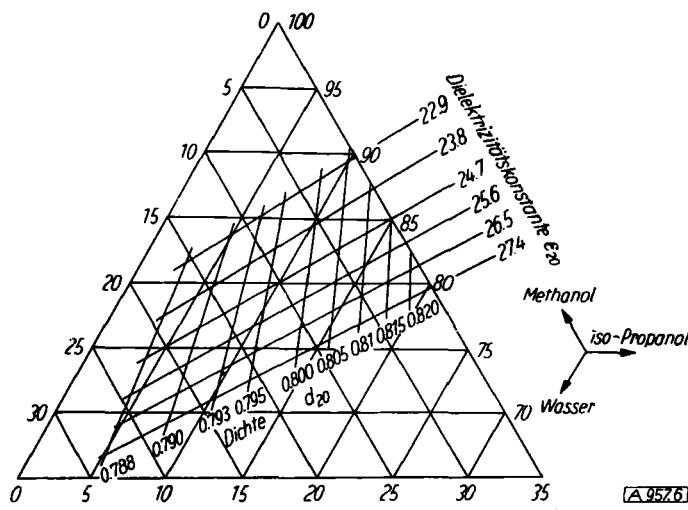


Abb. 6. Dreiecks-Koordinatensystem zur Analyse des Gemisches Methanol/iso-Propanol/Wasser durch DK- und Dichtemessung

Auch die Messung an Pulvern, die allerdings größere apparative Schwierigkeiten bereitet, kann in zahlreichen Fällen analytisch angewendet werden. So haben wir das System Rutil/Anatas, das normalerweise nur durch eine Röntgenstrukturanalyse zu erfassen ist, mit einer neuen Immersionstechnik im gesamten Konzentrationsbereich analysiert<sup>9)</sup> (Abb. 7).

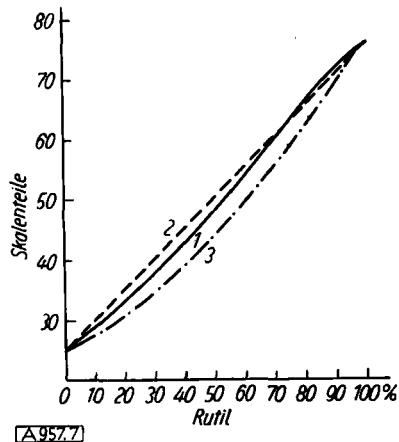


Abb. 7. Eichdiagramm eines DK-meters zur Analyse des Systems Rutil/Anatas  
Kurve 1: Elchkurve; Kurve 2: lineare Mischungsfunktion;  
Kurve 3: logarithmische Mischungsfunktion

Abb. 8 zeigt die Verdunstungsanalyse des Azeotrops Tetrachlorkohlenstoff/iso-Propanol mit Hilfe von DK-Messungen. Es ergibt sich das überraschende Bild, daß ein Azeotrop keineswegs immer verdunsten muß<sup>16)</sup>.

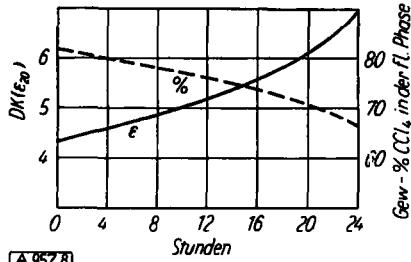


Abb. 8. Verdunstungsanalyse des Azeotrops Tetrachlorkohlenstoff/iso-Propanol durch DK-Messung

<sup>15)</sup> F. Oehme, Chemie-Ing.-Techn. 30, 521 [1958].

<sup>16)</sup> W. Thümmler, Ing.-Arbeit Fachschule für Chemie, Köthen 1952; siehe auch F. Oehme, Farbe u. Lack 59, 475 [1953].

Auch Verteilungskoeffizienten kann man durch DK-Messungen bestimmen. So untersuchten wir die Extrahierbarkeit von Dimethylformamid aus wäßrigen Lösungen durch verschiedene Chlor-kohlenwasserstoffe. Aus methodischen Gründen wurde die Aufgabenstellung jedoch umgekehrt: Zunächst wurde die DK ( $\epsilon_2$ ) des reinen Chlor-kohlenwasserstoffs gemessen. Nach Zusatz von 35 Vol.-% Dimethylformamid wurde dieses Gemisch mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt und nach der Extraktion erneut die DK ( $\epsilon_2$ ) des entsprechend seinem Lösungsvermögen dimethylformamid-haltigen Chlor-kohlenwasserstoffes gemessen. Die dabei festzustellende DK-Erhöhung  $\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$  ist ein Maß für den Verteilungskoeffizienten des Dimethylformamids zwischen Wasser und dem Chlor-kohlenwasserstoff. Tabelle 6 zeigt, daß zwischen der DK-Differenz  $10^3 \cdot \Delta\epsilon$ , d. h. dem Verteilungskoeffizienten, und dem Dipolmoment des Chlor-kohlenwasserstoffes ausgeprägte, wenn auch nicht ausschließlich bestimmende Zusammenhänge bestehen. Wie weit die bei hohen Dipolmomenten auftretenden Abweichungen sterisch bedingt sind oder ihre Ursache in einem zusätzlichen Einfluß anderer molekularer Größen haben, ist noch zu prüfen.

Extraktionsmittel	Molekulares Dipolmoment $\mu^*$	DK $\epsilon_{20}$	$10^3 \Delta\epsilon$ (entspr. Verteilungskoeff.)
Tetrachlorkohlenstoff	0	2,26	59
Perchloräthylen	0	2,29	20
Hexachlorbutadien	$\sim 0$ (+)	2,56	11
1,2-Dichloräthylen(trans)	0	2,16	328
Trichloräthylen	0,9	3,43	1150
Pentachloräthan	0,95 (+)	3,80	1100
1,1,2-Trichloräthan	1,22 (+)	6,52	1650
Methylenchlorid	1,55	9,07	2180
Tetrachloräthan	1,85	8,47	4500
1,1-Dichloräthan	1,95	10,3	57
1,2-Dichloräthan	2,06	10,6	1450

<sup>\*)</sup> Für  $\mu$  wurden im allgemeinen die Debye-Momente der Literatur entnommen. Die mit (+) gekennzeichneten Substanzen wurden auf ihr Onsager-Moment neu vermessen. — Bei Chlor-kohlenwasserstoffen stimmen beide Werte meist gut überein, ausgenommen bei Verbindungen, die eine behinderte Rotation um eine C-C-Bindung aufweisen.

Tabelle 6. Dipolmoment und DK verschiedener Chlor-kohlenwasserstoffe sowie Verteilungskoeffizienten von Dimethylformamid zwischen Chlor-kohlenwasserstoff und Wasser

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Bestimmung von  $\epsilon_2$  eine leichte DK-Erhöhung durch kleine Mengen Wasser, die das Extraktionsmittel zusammen mit Dimethylformamid aufnimmt, zustandekommen kann. Durch eine Wasserbestimmung nach Karl Fischer lassen sich Korrekturen anbringen, die jedoch praktisch nichts am gegebenen Bild ändern.

### Schlußbetrachtungen

Die wenigen Beispiele lassen erkennen, daß Messungen von Dielektrizitätskonstanten zur Lösung vieler analytischer Probleme herangezogen werden können.

Über die hier beschriebene Messung der quasistationären DK hinaus geben Untersuchungen der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des dielektrischen Verlustes Einblicke in die molekulare Feinstruktur. Damit kann man dielektrische Messungen gleichberechtigt neben die leistungsfähigsten optischen Methoden stellen. Hier wie da kann der apparative Aufwand im Vergleich zu den hier beschriebenen einfachen DK-Messungen recht erheblich werden.

Ein eingegangen am 10. Juli 1958 [A 957]