

Wassergehalt, Untersuchung von Schlämmen, Suspensionen, Pasten auf ionenbildende Salze, Kontrolle von dest. Wasser und anderen Lösungsmitteln u. dgl.

Die Herstellung der Leitfähigkeitsgefäße für die Untersuchung von Flüssigkeiten mit sehr geringem Leitvermögen erfordert besondere Sorgfalt. Vorteilhaft werden zwei unangreifbare Metallzylinder konzentrisch mit möglichst geringem Zwischenraum in einem mit Kühlmantel versehenen zylindrischen Glaszylinder montiert. Es hat sich besonders die in Abb. 7 wiedergegebene Ausführung bewährt, die je nach Bedarf in verschiedenen Dimensionen erhältlich ist. Die Fortschritte in der Herstellung von Elektronenröhren haben die Herstellung derartiger Gefäße erleichtert, so daß ihrer allgemeinen Anwendung keine Hindernisse mehr im Wege stehen.

III. DK-Analyse.

Ganz ähnlich wie die Ermittlung des Leitvermögens, kann auch die der Dielektrizitätskonstante für die Spurensuche herangezogen werden. Dieses Verfahren ist dann anzuwenden, wenn es sich um die Bestimmung von geringen Mengen schlechtleitender Stoffe mit hoher Dielektrizitätskonstante in Gemischen handelt, deren Hauptkomponenten eine niedere Dielektrizitätskonstante aufweisen. Die Analysesubstanz wird in einen Analysenkondensator eingebracht, dem ein geeichter Drehkondensator parallel geschaltet ist. Die Änderung der Kapazität des Analysenkondensators nach dem Einbringen der Probe wird durch Verkleinerung der Kapazität des Meßkondensators wieder ausgeglichen. Die Anodenstromstärke ist eine Funktion der an die Meßstelle angelegten Kapazität. Die Messung erfolgt in der Weise, daß man die Kapazität des Meßkondensators so lange verändert, bis der Zeiger des Anzeigeinstruments die vor dem Einbringen der Analysesubstanz eingenommene Stellung erreicht. Die Kapazitätsänderung ist eine Funktion der Zusammensetzung der Analysesubstanz, so daß sie in bekannter Weise zu deren Ermittlung benutzt werden kann. Welche Empfindlichkeit man bei DK-Analysen nach diesem Prinzip erreichen kann, sei an dem Beispiel der Wasserbestimmung im Benzol erläutert:

Als Meßkondensator dient ein Flüssigkeitskondensator mit einer Leerkapazität von 100 cm.

Die Dielektrizitätskonstante des Benzols ist 2,282; die Dielektrizitätskonstante des Benzols mit 0,02% Wasser (DK = 80) ist $2,282 + (0,0002 \cdot 80) = 2,298$.

Die Kapazitätsänderung des mit reinem wasserhaltigen Benzol gefüllten Kondensators beträgt $100 \cdot (2,298 - 2,282) = 1,6$ cm. Sie bedingt einen Zeigerausschlag von 12 Teilstrichen auf der Skala des Triodometers. 1 Skalenteil ist demnach gleich 1,5 mg Wasser in 100 g Benzol.

Durch Steigerung der Kapazität des Meßkondensators kann die Empfindlichkeit noch entsprechend gesteigert werden. Im übrigen gilt für diese Geräte das bei den Leitfähigkeitsgefäßen Gesagte. Sie werden nach dem gleichen Verfahren hergestellt und können im Bedarfsfalle auch ohne weiteres als Leitfähigkeitsgefäße mit geringer Widerstandskapazität verwendet werden. Für feste Substanzen müssen die Meßkondensatoren von Fall zu Fall dem Verwendungszweck angepaßt werden.

Da hierbei die Packungsdichte und die Adsorptionswirkungen der Oberfläche der festen Stoffe eine erhebliche Rolle spielen, empfiehlt es sich, die zu bestimmende Substanz — z. B. das Wasser — mit einem Lösungsmittel, das eine niedrige Dielektrizitätskonstante aufweist, zu extrahieren und die Änderung von dessen Dielektrizitätskonstante zu bestimmen⁵⁾.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu beweisen, daß den elektrometrischen Methoden bei der Spurensuche eine große Bedeutung zukommt. Daß hiermit das überaus breite Anwendungsgebiet durchaus nicht erschöpft ist, liegt auf der Hand. Insbes. hat die Kombination der lichtelektrischen und der polarimetrischen Meßmethoden mit dem Prinzip der stromlosen Spannungsmessung mittels Röhrenvoltmeter bereits neue vielversprechende Aussichten eröffnet. Darüber hinaus ist festzustellen, daß die Entwicklung der Meßgeräte noch im Anfangsstadium ist und durch den Einbau von Verstärkerröhren, empfindlicheren Anzeigegegeräten u. dgl. heute bereits eine außerordentliche Verbesserung der Genauigkeit möglich ist.

Selbstverständlich soll mit diesen Ausführungen nicht gesagt sein, daß die angegebenen Grenzen der Nachweismöglichkeit nun auch in jedem Falle ohne Schwierigkeiten erreichbar sind. Von Fall zu Fall werden sich noch manche Fehlerquellen zeigen, die beseitigt werden müssen, um zu dem gewünschten Ergebnis zu gelangen. Dem Analytiker eröffnet sich hier ein weites Feld, das in Zukunft noch reiche Früchte tragen dürfte.

Eingeg. 18. Oktober 1939 [A. 96.]

⁵⁾ Ebert, diese Ztschr. **47**, 305 [1934]; Speter, Zbl. Zuckerind. **43**, 393 [1935]; Büll, Z. ges. Kälte-Ind. **43**, 110, 132 [1936] (in dieser Arbeit ist ein ausführliches Literaturverzeichnis enthalten); Büll, Z. Ver. dtsch. Ing. **79**, 133 [1935].

Über Grundlage und Berechnung der „Neuen physikalisch-chemischen Methode zur Bestimmung von Einzelbestandteilen in Gemischen“

Von Prof. Dr. L. EBERT, Inst. f. Physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe

Die von G. Ibing¹⁾ vorgeschlagene neue Methode fußt auf einem sehr wertvollen Grundgedanken und wird bei kritischer Anwendung sich zweifellos für wissenschaftliche und technische Zwecke bewähren. Jedoch läßt die a. a. O. gegebene theoretische Ableitung Einwände zu, und besonders können viel einfachere Formeln zur Berechnung der Meßergebnisse angegeben werden. Daher wird im folgenden die Theorie der Methode kurz entwickelt.

In G Gramm eines Gemisches seien i beliebige Bestandteile enthalten und außerdem der zu analysierende Einzelbestandteil, dessen Kennzahlen stets den Index 1 tragen und der daher „Stoff 1“ genannt sei. Die Bedeutung der Zeichen: M_r , M_i , M_1 , M_j , L und G ist die gleiche wie bei Ibing. K_1 sei die kryoskopische Konstante des Stoffes 1. Weiter sollen bedeuten:

$n_1, n_2, \dots, n_i, n_l$ die Molzahlen der Bestandteile;
 $g_1, g_2, \dots, g_i, g_l$ die Mengen der Bestandteile in Gramm;
 $M_1, M_2, \dots, M_i, M_l$ die Molgewichte der Bestandteile;
 $x_1, x_2, \dots, x_i, x_l$ die Bruchteile der Bestandteile, bezogen auf die Gesamteinwaage G²⁾.

Für das mittlere Molgewicht M_r einer Mischung benützt man vorteilhaft nicht diesen Wert selbst, sondern seinen Kehrwert. Es ist nämlich:

$$1/M_r = x_1/M_1 + x_2/M_2 + \dots + x_i/M_i + x_l/M_l. \quad (1)$$

Diese Formel ersetzt die a. a. O. verwendete Formel (a), die nur dann angenähert richtige Werte für M_r liefert, wenn die Werte M der Bestandteile voneinander nur wenig abweichen.

Beweis für Formel (1).

Alle kolligativen Eigenschaften, also auch die Gefrierpunktniedrigung (G. E.), sind c. p. proportional der Gesamt molzahl; d. h. für eine Mischung gilt:

$$\Delta t = \Sigma n \cdot K/L; \quad (2)$$

hierin bedeutet:

$$\Sigma n = g_1/M_1 + g_2/M_2 + \dots + g_i/M_i + g_l/M_l. \quad (3)$$

Weiter ist lt. Definition:

$$G = g_1 + g_2 + \dots + g_i + g_l. \quad (4)$$

Soll die gleiche G. E. durch die Menge G eines einheitlichen Reinstoffes hervorgerufen werden, so müßte dieser das Molgewicht:

$$M_r = K \cdot G/L \cdot \Delta t \quad (5)$$

haben, d. h. das Molgewicht, welches das Gemisch bei der Bestimmung I liefert. Durch Einsatz von (2) in (5) folgt:

$$M_r = G/\Sigma n \quad (6)$$

oder einfacher:

$$1/M_r = \Sigma n/G = 1/G (n_1 + n_2 + \dots + n_l) =$$

$$\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \dots + \frac{x_l}{M_l}, \text{ w. z. b. w.} \quad (1)$$

¹⁾ Diese Ztschr. **53**, 60 [1940].

²⁾ Meist wird diese Bezeichnung für die Molenbrüche von Mischungsbestandteilen benutzt; wir wollen uns aber hier so eng wie möglich an die Bezeichnungen a. a. O. anschließen.

Den Unterschied der nach der richtigen Formel (1) berechneten Werte M_r gegenüber den nach (a) a. a. O. berechneten Werten zeigt folgende Zusammenstellung:

Mischungs- bestandteile	Mischung 25:75		Diff.	Mischung 50:50		Diff.	Mischung 75:25		Diff.
	M_r nach (a)	nach (1)		nach (a)	nach (1)		nach (a)	nach (1)	
$M_1 = 78; M_2 = 106$	85	83,5	1,5	92	89,9	2,1	99	97,4	1,6
$M_1 = 78; M_2 = 400$	158,5	97,7	60,8	239	130,5	108,5	319,5	196,8	122,7

Die nach (a) berechneten Werte sind stets zu groß, im letzten Beispiel um enorme Beträge. Hierin drückt sich aus, daß die kolligativen Wirkungen von Mischungen besonders stark durch die Bestandteile niedrigen Molgewichtes bestimmt werden, sowie daß das arithmetische Mittel der Einzelgewichte keine Bedeutung für die Berechnung des osmotischen Druckes hat.

In Bestimmung II wird von G Gramm Mischung aus den Stoffen 1, 2, ..., i, l in L Gramm des Stoffes l als Lösungsmittel das scheinbare Molgewicht M_l bestimmt. Für die G. E. kommt daher zunächst als Molzahl die gegenüber Bestimmung I kleinere Molzahlsumme:

$$\Sigma n_l = g_1/M_1 + g_2/M_2 + \dots + g_i/M_i = \Sigma n - \frac{g_l}{M_l} \quad (7)$$

in Betracht. Außerdem ist aber als Menge des Lösungsmittels zu setzen die gegenüber Bestimmung I vergrößerte Menge:

$$L + g_l = L + x_l \cdot G. \quad (8)$$

Hieraus folgt für die G. E. der Bestimmung II:

$$\Delta t_{II} = \frac{\Sigma n_l}{L + x_l \cdot G} \cdot K_l. \quad (9)$$

Man hat G g Mischung auf L g Lösungsmittel eingewogen; das gleiche Δt_{II} würde durch G g eines einheitlichen Stoffes vom Molgewicht:

$$M_l = \frac{G \cdot K_l}{L \cdot \Delta t_{II}} = \frac{G \cdot (L + x_l \cdot G)}{\Sigma n_l \cdot L}. \quad (10)$$

verursacht. Zur einfachsten Darstellung empfiehlt sich wieder der Kehrwert:

$$1/M_l = \frac{L \cdot \Sigma n_l}{(L + x_l \cdot G) \cdot G} = \frac{L}{L + x_l \cdot G} \cdot \left(\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \dots + \frac{x_i}{M_i} \right). \quad (11)$$

Der Vollständigkeit halber sei noch bemerkt, daß für die Größe M_y ganz ähnlich geschrieben werden kann:

$$1/M_y = \frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \dots + \frac{x_i}{M_i} = 1/M_r - \frac{x_l}{M_l}. \quad (12)$$

Durch Einsatz von (11) in (12) folgt nun für M_l die Gleichung:

$$1/M_l = \frac{L}{L + x_l \cdot G} \cdot \left(\frac{1}{M_r} - \frac{x_l}{M_l} \right). \quad (13)$$

die außer x nur meßbare Größen enthält. Für x folgt hieraus ohne jede Vernachlässigung die einfache Gleichung:

$$x_l = \frac{L \cdot M_l (M_r - M_l)}{M_r (M_l \cdot G + M_l \cdot L)}. \quad (14)$$

Schon diese Beziehung ist im Vergleich mit der a. a. O. gegebenen Lösung einer quadratischen Gleichung rasch auszuwerten. Man bemerkt aber leicht, daß in der Summe des Nenners das erste Glied meist sehr viel kleiner ist als das zweite und daher gegenüber diesem vernachlässigt werden kann (es ist ja erstens immer $M_l < M_r$, zweitens aber besonders $G \ll L$). In den meisten Fällen genügt daher die Näherungslösung:

$$x_l = \frac{M_l (M_r - M_l)}{M_r \cdot M_l} = \frac{M_l}{M_r} - \frac{M_l}{M_l}, \quad (15)$$

die an Einfachheit nichts zu wünschen übrigläßt.

Die Nachrechnung der a. a. O. gegebenen Beispiele hat ergeben, daß die nach (15) berechneten Näherungswerte von den nach (14) ermittelten nur innerhalb der Versuchsfehler-Schwankungen abweichen. In absoluten Prozentsen handelt es sich stets nur um wenige Zehntel; relativ macht, wie leicht zu erkennen, die Vernachlässigung am meisten aus bei kleinen Werten x, bei denen M_l nicht viel größer ist als M_r . Offenbar müssen alle nach (15) berechneten Werte kleiner sein als die nach (14) ermittelten.

Die neuen Zahlen x_l weichen von den a. a. O. nach der quadratischen Gleichung berechneten Werten ebenfalls nur wenig ab. Der Grund dafür dürfte wohl in der Tatsache liegen, daß als Beispiele nur solche Mischungen gemessen wurden, deren Bestandteile nur wenig verschiedene Molgewichte besitzen. Man kann sich leicht überzeugen, daß in Mischungen mit Bestandteilen sehr verschiedenen Molgewichtes die a. a. O. gegebenen Formeln abweichende Werte liefern müssen.

Eingeg. 8. Februar 1940. [A. 19.]

Berichtigung.

Eine neue physikalisch-chemische Methode zur Bestimmung von Einzelbestandteilen in Gemischen.¹⁾

Von Dr. G. Ibing.

Die Gleichung nach Zeile 25 auf S. 60, linke Spalte, muß lauten:

$$K = \frac{\Delta t \cdot M \cdot L}{g},$$

die Gleichung in Zeile 41:

$$M = \frac{K \cdot g}{L \cdot \Delta t}.$$

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 53, 60 [1940].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie

Colloquium am 20. Februar 1940 in Berlin-Dahlem.

Prof. Ullrich, T. H. Aachen: Gewinnung von Vanadium aus heimischen Rohstoffquellen.

Vortr. berichtet über die Verfahren, die in Anwendung bzw. Planung sind, um aus Roheisen vanadinhaltige Schlacken zu erzeugen und aus diesen weiter das Vanadin als V_2O_5 oder Ferrovandinit zu gewinnen. Die Theorie der Verschlackung von V, Mn und P wird an Hand thermochemischer Daten besprochen. Schließlich wird über erfolgreiche Laboratoriumsversuche berichtet, durch Schmelzflußelektrolyse vanadinhaltiger Schlacken unmittelbar ein hochprozentiges, phosphor- und kohlenstoffarmes Manganovanadin zu erzeugen.

Colloquium am 27. Februar 1940 in Berlin-Dahlem.

E. Jenckel und P. Lagally: Über die Zugfestigkeit eines Polystyrolglases bei verschiedenen Temperaturen.

Niedermolekulare Gläser weisen, nach den etwas spärlichen Literaturangaben, ein Maximum der Festigkeit bei der Einfrier-temperatur auf, die zugleich den Beginn der Sprödigkeit anzeigt. Ein hochmolekulares Polystyrol zeigt nach eigenen Versuchen ebenfalls ein deutlich ausgeprägtes Festigkeitsmaximum, jedoch bei einer Temperatur, die wesentlich unter dem Einfrierbereich, aber noch

weit über der Temperatur beginnender Sprödigkeit liegt. Die Temperatur des Festigkeitsmaximums stimmt jedoch etwa mit der Temperatur eben beginnender Abnahme der Doppelbrechung in gewalztem Polystyrol überein, während die geringe Festigkeit auf dem zu tieferen Temperaturen abfallenden Kurvenast eine Vorbedingung für die Sprödigkeit erfüllt¹⁾.

W. Holzmüller, Berlin: Dielektrische Verluste von Festkörpern in Abhängigkeit von molarer Konstitution und Temperatur.

Die Erfolge der Dipoltheorie bei der Messung der anomalen Dispersion von Flüssigkeiten im Gebiet kurzer Rundfunkwellen und die Beiträge, die diese Messungen zur Bestimmung von Molekülgröße, freier Drehbarkeit, Rotationsbehinderung usw. liefern, regen dazu an, ähnliche Untersuchungen an festen Isolierstoffen durchzuführen. Es zeigt sich, daß auch bei homogenen, amorphen Polymerisaten, soweit diese polar sind, in einem bestimmten Temperaturgebiet eine Absorption hochfrequenter elektrischer Wellen stattfindet, die mit einer Dispersion der Dielektrizitätskonstante verknüpft ist. Die gemessenen Kurven entsprechen der Wagnerschen Theorie, jedoch gibt diese keine Anhaltspunkte über molare Struktur, verlangt dagegen das Vorhandensein freier Ionen bzw. Gebiete wechselnder Leitfähigkeit. Messungen des Verlustwinkels bei 10^8 Hz mit einer speziellen Meßbrücke ergaben mit steigender Temperatur einen Anstieg der dielektrischen Verluste, bis nach Überschreitung eines Maximums ein deutlicher Abfall des Verlustwinkels eintrat. Bei hoch- sowie niedermolekularem Polyvinylchlorid tritt dieses Maximum bei 125° ein und entspricht einem Verlustwinkel $\tan \delta = 0,25$. Es ergibt sich demnach, daß die Kettenlänge hochpolymerer Sub-

¹⁾ Wird veröffentlicht in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.