

Die Ultraviolettabsorption und Orientierungspolarisation der binären Gemische: Allylsenfö-Piperidin

Von

R. KREMANN und O. FRUHWIRTH

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Es wird mit erhöhter Genauigkeit die Messung der Ultraviolettabsorption der binären Gemische von Allylsenfö und Piperidin in Hexan als Lösungsmittel wiederholt und die Orientierungspolarisation derselben bestimmt. Sowohl die Extinktion im Bandenmaximum, wie die Orientierungspolarisation zeigen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Gemische durch ein scharfes Maximum die Existenz einer Additionsverbindung an. Diese wird auf Grund des Vergleiches der Absorptionskurve und des Dipolmomentes mit denen von Thioharnstoffen als ein Allyl-Piperidyl-Thioharnstoff angesprochen. Der Verlauf der Eigenschaftskurven in den Teilsystemen Allyl-Piperidyl-Thioharnstoff—Allylsenfö bzw. Piperidin entspricht nicht streng dem Massenwirkungsgesetz, sondern läßt auf bestimmte Assoziationsverhältnisse schließen, was besonders durch die Zerlegung der Orientierungs-Polarisationskurven in Teilkurven experimentell bestätigt werden konnte.

Im experimentellen Teil ist der Aufbau einer Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstanten nach der Schwebungsmethode unter Kompensation der Leitfähigkeit des Mediums beschrieben.

Zum Studium binärer Gemische organischer Komponenten ist die Untersuchung des Systems Allylsenfö-Piperidin, als Vertreter der Systeme von Senfölen mit Amininen deshalb von Interesse, weil die beiden Komponenten polar stark verschieden sind, relativ hohe Affinität zueinander zeigen und unter hoher Wärmetönung zu äquimolaren Verbindungen zusammentreten, die schon einen Grenzübergang von Anlagerungsverbindungen zu echten Verbindungen darstellen. Denn man beobachtet nach KURNAKOW und ŽEMČUŽNY¹ eine besonders starke Wärmeentwicklung beim Mischen der Komponenten, die Zersetzungerscheinungen hervorruft und das Mischen im unverdünnten Zustande ohne Verfärbung unmöglich macht, und die Kurve der inneren Reibung in Abhängigkeit von der Konzentration besteht aus zwei steil ansteigenden Kurvenästen mit scharfem Schnitt bei der Zusammensetzung einer äquimolaren Verbindung.

¹ N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY, Z. physik. Chem. 83 (1913) 492.

Auch die Differenz der beobachteten und additiv berechneten Extinktionen im Maximum der Absorptionsbanden, im besonderen Falle der Gemische von Piperidin — das bei der Wellenlänge des Allylsenfölmiximums praktisch keine Absorption zeigt — mit Allylsenföl läßt sich nach KREMANN und RIEBL² in Abhängigkeit von der Zusammensetzung durch zwei Kurven darstellen, die bei der Zusammensetzung der äquimolaren Verbindung einen scharfen Schnittpunkt zeigen. Ein solcher Verlauf, der bei Anlagerung von Komponenten geringeren Affinitätswertes zu Verbindungen nicht beobachtet

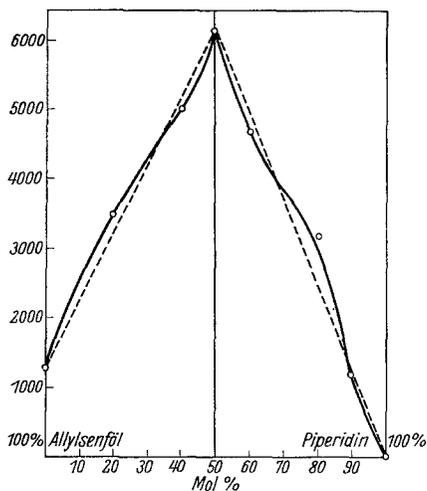
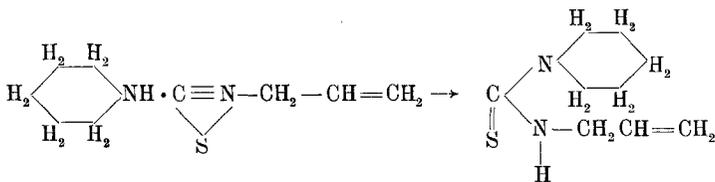


Fig. 1.

wird, deutet ebenso wie ein analoger Verlauf der Kurve der inneren Reibung darauf hin, daß sich eine Anlagerungsverbindung mit sehr hohem Affinitätswert bildet, ja wahrscheinlich eine chemische Verbindung, im besonderen Falle ein substituierter Thioharnstoff,



was durch die Aufspaltung der halbpolaren Stickstoff-Schwefelbindung ermöglicht wird. Die obige Strukturformel für die Senfölguppe ergibt sich nach DADIEU³ aus Messungen des Ramanpektrums im Sinne der LEWISschen Oktett-Theorie. Die Identität des äquimolaren Gemisches mit dem Allyl-Piperidyl-Thioharnstoff (A.-P.-Thioharnstoff) folgt aus dem Vergleich der Extinktionsmaxima von Thioharnstoff und des bei der Reaktion entstehenden Körpers, des äquimolaren Gemisches mit ziemlicher Sicherheit (siehe weiter unten), sowie aus den später zu besprechenden Momentmessungen.

² R. KREMANN und R. RIEBL, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 372.

³ A. DADIEU, S.-B. Akad. Wiss. Wien (2a) **139** (1930) 653.

Auf Grund der Messungen von KREMANN und RIEBL (vgl. Fig. 1) hat nun mit großer Hingabe Herr HEROLD⁴ unter der Annahme, daß die Werte von $\Delta\varepsilon$ der Gemische der äquimolaren Verbindung mit Allylsenföf einerseits, Piperidin andererseits additiv sind, bzw. die korrespondierenden $\log \varepsilon$ -Werte durch einen stetigen Kurvenverlauf gekennzeichnet sind und einzelne von diesem Verhalten abweichende Punkte fehlerhaft seien, was auch damals unsere Meinung war, aus den experimentellen Extinktionswerten unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes festgestellt, daß das Gleichgewicht der beiden Komponenten in der Verbindung zwischen einer völligen Umsetzung des verfügbaren Allylsenföf mit $K=0$ und einer immerhin sehr weitgehenden Umsetzung $K_1=0\cdot0004$ liegen muß, da sich mittels dieser Zahlen die maximalen Extinktionswerte für die einzelnen Gemische innerhalb der Fehlergrenze in guter Übereinstimmung mit dem Experiment errechnen lassen, abgesehen aber von jenem Punkt, der besonders stark vom oben geschilderten additiven Verhalten abweicht und von HEROLD, sowie auch R. KREMANN und R. RIEBL als fehlerhaft angesehen worden war.

Die oben erwähnte Annahme, daß diese Anlagerungsverbindung mit großer Wahrscheinlichkeit ein Thioharnstoff ist, wird nach W. HEROLD dadurch gestützt, daß der Größenordnung nach die Wellenzahl und der Logarithmus der Extinktion des Bandenmaximums der Anlagerungsverbindung übereinstimmt mit dem Wert für Thioharnstoff, wie sie von W. HEROLD zu $\nu'=4200-4400\text{ mm}^{-1}$ und $\log \varepsilon=3\cdot9-4\cdot1$ geschätzt und in dieser Arbeit für unsubstituierten Thioharnstoff in Aethanol zu $\nu'=4141\text{ mm}^{-1}$ und $\log \varepsilon=4\cdot119$ gemessen wurde (siehe ausgezogene Kurve v. Fig. 2).

Für die Anlagerungsverbindung ergeben sich nach R. KREMANN und R. RIEBL $\nu'=4033\text{ mm}^{-1}$ und $\log \varepsilon=4\cdot090$ in Aethanol

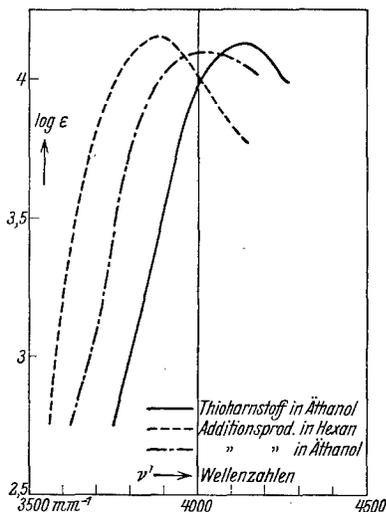


Fig. 2.

⁴ W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 121.

(strichpunktierte Kurve v. Fig. 2)⁵ und nach R. KREMANN und O. FRUHWIRTH $\nu' = 3886$ und $\log \epsilon = 4'152$ in Hexan (gestrichelte Kurve v. Fig. 2)⁵. Für diesen Identitätsnachweis spielt Einfluß von Lösungsmittel und Substituenten nur eine untergeordnete Rolle.

Durch spätere Untersuchungen am Institut ergab sich aber, daß in binären Systemen mit einer polaren Komponente, wie das der Fall ist in beiden oben in Frage kommenden Systemen: A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenföls bzw. Piperidin nie additiver durch eine Gerade ausdrückbarer Verlauf von ϵ vorliegt⁶, sondern negativer, positiver, oder S-förmig gekrümmter Verlauf. Daher schien es möglich, daß unsere als fehlerhaft angenommenen Punkte doch reell seien und wir haben durch exaktere Messungen mit den inzwischen zur Verfügung stehenden neuen Einrichtungen die U - V -Absorption des binären Allylsenfölgemisches noch einmal gemessen.

Die Verschärfung der Meßgenauigkeit erfolgte 1. dadurch, daß die Schichtdicken der angewandten Mikroküvetten, die durch Staubteile kleine, aber ins Gewicht fallende Veränderungen erfahren können, wie wir im weiteren Verlaufe unserer Versuche feststellten, nach PESTEMER und LITSCHAUER⁷ durch Beobachtung der Interferenzerscheinungen zwischen Deckglas und Küvette kontrolliert wurden; 2. dadurch, daß wir die Messung der Schwärzungsgrade beim Maximum der Extinktion der U - V -Absorption mittels des inzwischen von PESTEMER konstruierten und von der Firma Zeiss gebauten Polarisationsphotometers durchführen und so direkt beim Maximum genaue Extinktionsbestimmungen machen konnten. 3. Wurde statt in 0'1 mol. Lösung in Aethanol in 0'01 mol. Lösung des dipolfreien Hexans gearbeitet, einerseits um Beeinflussungen durch das Lösungsmittel auszuschalten, andererseits, um den Vergleich mit dem Verlauf der Orientierungspolarisation im betrachteten binären System, die natürlich nur in dipolfreiem Lösungsmittel meßbar war, anstellen zu können.

⁵ Die Verschiedenheit der $\log \epsilon$ -Werte der Fig. 2 von denen in Fig. 7 und 7a rührt daher, daß in Fig. 2 die Konzentrationsangabe auf A.-P.-Thioharnstoff in den Fig. 7 und 7a dagegen auf die Gemischkomponenten bezogen ist.

⁶ Solche additive U - V -Kurven sind bei binären Gemischen mit zwei unpolaren Komponenten zu erwarten. Beispiele hiefür sind schwer zu finden, da die meisten dieser Stoffe im Quarz- U - V keine Absorption zeigen, außer Benzol und gewisse symmetrisch substituierte Derivate desselben. Die Untersuchung solcher Systeme ist im Gange und wird Herr PESTEMER hierüber alsbald Bericht geben.

⁷ M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Mh. Chem. 65 (1935) 252.

Wie aus den Darlegungen im experimentellen Teil folgt und Fig. 3 es zeigt, ergab sich bezüglich der U - V -Absorption auch bei der verschärften Meßmethode und im Hexan als Lösungsmittel ein grundsätzlich ganz analoger Verlauf der ϵ -Konzentrationskurve des binären Gemisches von Allylsenfö|Piperidin, wie bei der früheren Messung, d. h. also die ϵ -Konzentrationskurven in den binären Gemischen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö|, bzw. Piperidin sind nicht additiv linear, sondern zeigen, da die früher als fehlerhaft angenommenen Punkte reell sind, S -förmigen Verlauf.

Diese Feststellung ändert natürlich grundsätzlich nichts an den Berechnungen HEROLDS und den aus ihnen gezogenen Schlüssen auf praktisch vollkommene Verbindungsbildung der Komponenten, weil er ja die vom additiven Verhalten stark herausfallenden Punkte unberücksichtigt gelassen hatte. Da nun deren Realität erwiesen ist, war es notwendig, für den nun experimentell einwandfreien S -förmigen Verlauf eine Erklärung zu finden. Eine solche liegt darin, daß in den beiden quasibinären Teilsystemen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö|, bzw. A.-P.-Thioharnstoff-Piperidin, in die unser gesamtbinäres System wegen der von HEROLD zuerst nachgewiesenen praktisch vollkommenen Verbindungsbildung zu zerlegen ist, beide letztgenannten Komponenten assoziiert sind und in den Gemischen mit konstantem Lösungsmittelgehalt bei steigendem Thioharnstoffgehalt in steigendem Maße entassoziert werden.

Wenn wir die nicht unwahrscheinliche Annahme machen, daß die Assoziatiou der Komponenten vornehmlich durch Dipolkräfte bedingt wird, müßte sie sich auch in dem Verlauf der Kurve der Orientierungspolarisation kennzeichnen. Wir haben daher nach der im experimentellen Teil zu beschreibenden Methode die Kurve der Orientierungspolarisation des binären Ge-

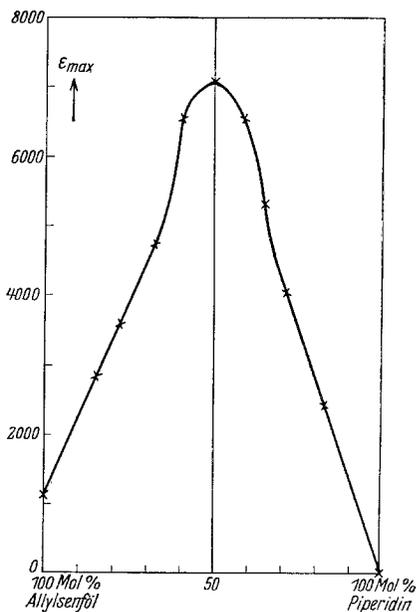


Fig. 3.

misches von Allylsenfö-Piperidin aus den von KREMANN und RIEBL ausgeführten Gründen im pseudobinären System, 0'8948 mol. in Benzol, untersucht.

Benzol würde als unpolares Lösungsmittel gewählt um die Extinktionskurve mit der Kurve der Orientierungspolarisation vergleichen zu können und weil in dem unpolaren Hexan der gebildete substituierte Thioharnstoff in für die dielektrischen Messungen unzureichendem Maße löslich ist.

Die im binären System Hexan-Piperidin von 90—97'3 Gew. % Hexan reichende Mischungslücke erweitert sich nämlich, wie

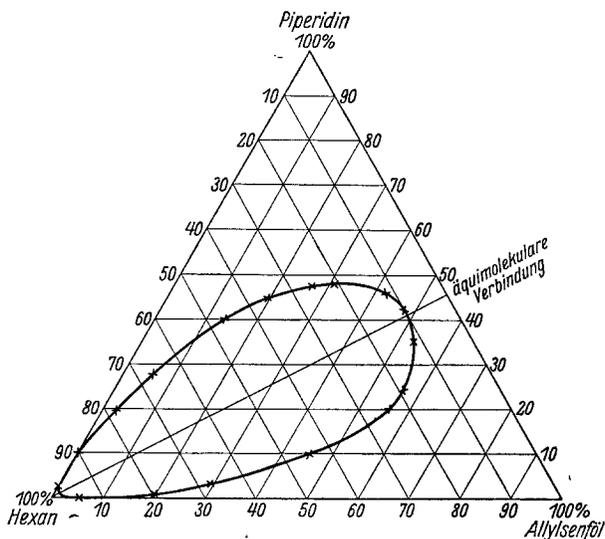


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt, im ternären System mit Allylsenfö ganz erheblich, und zwar so, daß gerade die Anlagerungsverbindung verhältnismäßig am schwersten löslich wird, wie aus einschlägigen, im experimentellen Teil wiedergegebenen Versuchen von O. GÜBITZ, hervorgeht.

Wie aus beistehender Fig. 5, in der die spezifische totale Orientierungspolarisation $p_0 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d} - \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{1}{d}$ des gesamten Gemisches in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen ist, ersichtlich, ist der Verlauf dieser Kurve ganz ähnlich wie der der Extinktionskurven, die Orientierungspolarisation in den Teilsystemen A.-P.-Thioharnstoff-Allylsenfö bzw. A.-P.-Thioharnstoff-Piperidin ist nicht additiv, sondern zeigt im ersteren S-förmigen,

im letzteren leicht positiven Verlauf. Man kann alle diese gemeinsamen Beobachtungen unter der Annahme deuten, daß A.-P.-Thioharnstoff keine erhebliche Wirkung auf die Assoziation der beiden Komponenten ausübt, mit sinkender Konzentration der assoziierten Komponenten AllylsenföI bzw. Piperidin, d. h. bei steigendem A.-P.-Thioharnstoffgehalt, deren Konzentration und Assoziationsgrad abnimmt, beim äquimolaren Gemisch (reinem A.-P.-Thioharnstoff entsprechend) praktisch Null wird, wobei A.-P.-Thioharnstoff neben dem in konstanter Menge vorhandenem Benzol mit als entassoziierendes Lösungsmittel dient.

Nach HUNTER und PARTINGTON⁸ ist nun die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation von AllylsenföI-Benzol bekannt. Für eine 0,8948 mol. Lösung, wie sie dem AllylsenföIpunkt unseres pseudobinären Gemisches entspricht, ist sie bis zu ihrem Nullwert, der mit dem äquimolaren Gemische korrespondiert (in dem eben nur ein geringer Teil Benzol durch Thioharnstoff ersetzt ist), in Fig. 5 als strichpunktierte Kurve 1 eingetragen.

Man darf unter der oben gemachten Voraussetzung mit einiger Annäherung sagen, daß diese Kurve den Beitrag für den Gesamtwert der Orientierungspolarisation des AllylsenföIs darstellt, der einerseits entsprechend dessen abnehmender Konzentration bzw. mit steigendem A.-P.-Thioharnstoffgehalt unter gleichzeitig steigender Entassoziation abnimmt, weshalb die Teilkurve 1 gegen die Konzentrationsabszisse konvex, also negativ verläuft. Subtrahiert man diese Teilkurve graphisch von der Kurve der totalen Polarisation des Gemisches, erhält man auf Grund der bezüglichen, in Fig. 5 mit \times eingezeichneten Punkte,

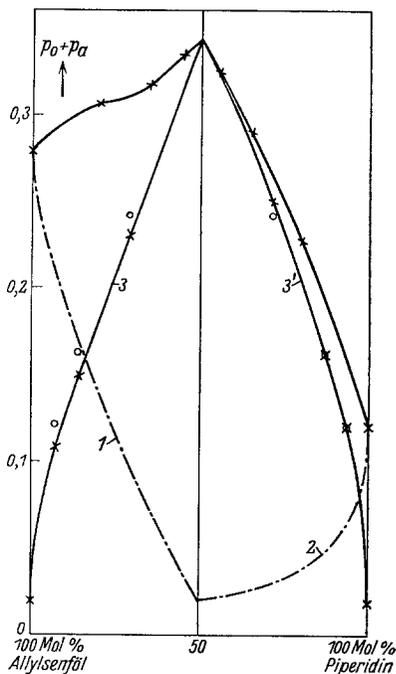


Fig. 5.

⁸ E. C. E. HUNTER und J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London 1932, 2812.

eine Kurve 3, die die Bedeutung des so additiv ermittelten Beitrages des Thioharnstoffs für die Gesamtorientierungspolarisation hat.

Diese Kurve verläuft positiv und müßte grundsätzlich zusammenfallen mit dem Verlauf einer Kurve von A.-P.-Thioharnstoff 0'8948 mol. in Benzol bis zur Konzentration Null, falls die Entassoziation des wegen seines Momentes gleichfalls assoziiert anzunehmenden Thioharnstoffs durch Allylsenfö1 nicht beeinflußt wird.

Tatsächlich ergeben sich aus unseren Messungen der Orientierungspolarisation des äquimolaren Gemisches in Benzol in dem in Frage kommenden Konzentrationsgebiet, daß die so gemessenen Punkte (in Fig. 5 mit \circ bezeichnet) im verdünnten Gebiet ausgezeichnet, im konzentrierteren nahezu in die Kurve 3 fallen, was eben die Richtigkeit unserer obigen Annahmen und Schlüsse erweist.

In ganz analoger Weise wurde auch in der Totalpolarisationskurve des Teilsystems A.-P.-Thioharnstoff-Piperidin vermittelt der (nach einer freundlichen Mitteilung⁹, für die wir an dieser Stelle herzlichst danken möchten, uns bekannt gewordenen) Meßergebnisse von RAU und NARAYANASWAMY der Beitrag der Orientierungspolarisation von Piperidin in Benzol bei abnehmender Konzentration wieder in derselben Weise eingetragen. Mit Hilfe dieser Kurve müßte sich die eben erwähnte Beitragskurve von Thioharnstoff in Benzol ergeben, die identisch mit der aus dem Teilsystem Allylsenfö1-Piperidin abgeleiteten Kurve 3 wäre, und in der Fig. 5 als deren Spiegelbildkurve 3' erschiene, in die wieder die gemessenen Werte hineinfallen müssen. Dies ist bezüglich der verdünnten Systeme der Fall, in dem konzentrierteren Teil (Mittelteil von Fig. 5) sind nur kleine Abweichungen bezüglich der Identität von Kurve 3 und 3' als des Zusammenfallens mit den direkt experimentellen Werten — die Abweichungen liegen bei Kurve 3' entgegengesetzt wie bei Kurve 3 — festzustellen, was natürlich wegen der nötigen Hilfsannahmen verständlich, für die Hauptfrage aber belanglos wird.

Aus unseren Messungen der Orientierungspolarisation des Additionsproduktes, des Allyl-Piperidyl-Thioharnstoffs ergab sich dessen Moment zu $4'61 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Es war nicht möglich, diesen Wert mit dem aus dem Moment des unsubstituierten Thioharnstoffs und dem Teilmoment

⁹ Als Ergänzung zur Arbeit: M. A. G. RAU und B. N. NARAYANASWAMY, Z. physik. Ch. (B) 26 (1934) 523.

Berechnung des Gesamtmomentes wurde so vorgenommen, daß zuerst unter Anwendung des Cosinussatzes die Vektoren a und b (Fig. 6) berechnet wurden:

$$a^2 = \mu_{\text{C}-\text{NC}_5\text{H}_{10}}^2 + \mu_{\text{C}-\text{S}}^2 - 2\mu_{\text{C}-\text{NC}_5\text{H}_{10}} \cdot \mu_{\text{C}-\text{S}} \cos 130^\circ.$$

Dann wurden die Winkel α und β und endlich das Gesamtmoment μ des *A.-P.-Thioharnstoffs* zu $4.40 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. *cm* ermittelt.

Aus den experimentellen Bestimmungen (s. hierzu Tab. 6 letzte Spalte) hat *A.-P.-Thioharnstoff* ein Dipolmoment¹⁵ von $4.61 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. *cm*.

Die Messungen von HUNTER und PARTINGTON⁶ ergaben für den *s*-Diäthyl-thioharnstoff ein Moment von 4.9 und für den *s*-Diphenyl-Thioharnstoff ein Moment von $4.85 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. *cm*, welche Werte mit dem von uns gemessenen nicht sehr verschieden sein sollen, weil die Werte für die Bindung Kohlenstoff substituiertes Amin, durch welche sich die drei Körper unterscheiden, ungefähr gleich sind, da die Momente der früher genannten Bindungen ihren Hauptanteil der Aminogruppe verdanken.

Die Übereinstimmung ist mit Hinsicht auf den Substituentenaustausch und die Annahme der Unveränderlichkeit des Winkels am C-Atom eine befriedigende.

Experimenteller Teil.

1. Meßmethode und Wiedergabe der Versuchsergebnisse der *U-V*-Messungen.

Die für die Messung der Ultraviolettabsorption verwendete Apparatur und verbesserte Methodik der Messungen ist die gleiche, wie sie bereits in den früheren Arbeiten z. B. von PESTEMER und LITSCHAUER⁷ beschrieben wurden. Im besonderen wurde zur Bestimmung der Absorptionsmaxima, mittels einer Wasserstofflampe zwei Doppelspektren mit Differenzen von ungefähr 0.02 im Log. des Extinktionskoeffizienten ober- und unterhalb des schon vorher mittels Funkenspektrums festgestellten Maximums aufgenommen, außerdem auf jede Platte oben und unten ein Vergleichs-Funkenspektrum zwecks Ausmessung der Wellenzahlen auf der Platte, sowie ein ungeschwächtes Wasserstoffspektrum, um eine Verschiedenheit der beiden Teilspektren, deren Schwärzungsgrad beim Ausmessen verglichen wird, fest-

¹⁵ Die Ultrarotpolarisation wurde mit 10% von p_{E1} angenommen.

zustellen und messen zu können. Es wurden durchwegs Agfa Chromo-Isolar-Platten verwendet. Die Schwärzungsdifferenz wurde mit dem PESTEMERSchen Photometeraufsatz als Okular eines Meßmikroskopes ausgemessen. Die bei den Frequenzen der maximalen Absorption am Photometer abgelesenen Schwärzungswerte wurden in einem Ordinatensystem gegen die dazugehörigen

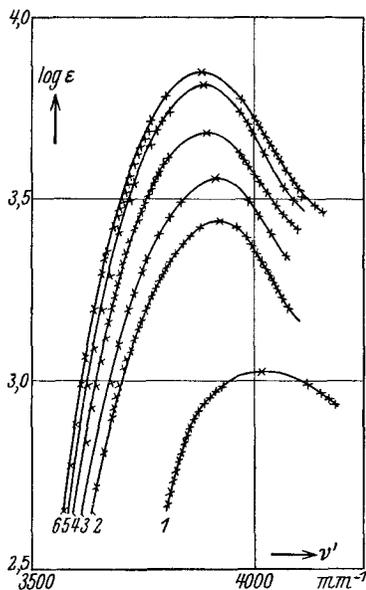


Fig. 7.

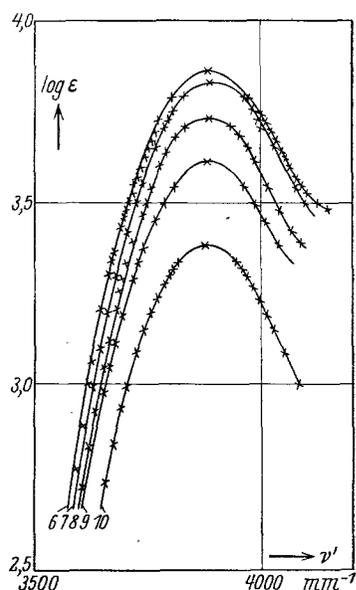


Fig. 7a.

Extinktionen aufgetragen und in dieser Kurve der Extinktionswert für den Schwärzungsgrad des reinen Wasserstoffspektrums bei der Frequenz des Absorptions-Maximums abgelesen. Der so extrapolierte Wert der Extinktion ist die maximale Extinktion der betreffenden Absorptionsbande.

Als Lösungsmittel wurde, um den Dipoleinfluß des von KREMANN und RIEBL verwendeten Aethanols zu vermeiden, Hexan verwendet. Bei diesem mußte aber in sehr großer Verdünnung (0,0136 Mole im Liter) gemessen werden, da die Mischungslücke des Systems Allylsenföls-Piperidin-Hexan weit in die hexanreichsten Gemische reicht.

Allylsenföls von der Österreichischen Heilmittelstelle, wurde sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet und zwei Mal fraktioniert destilliert, das

Piperidin, reinst von MERCK, bis zur Reaktionslosigkeit über Natrium am Wasserbad erhitzt und dann von Natrium im Va-

kuum abdestilliert, und das als Lösungsmittel verwendete *Hexan* aus Petroleum von KAHLBAUM wurde durch Fraktionieren, zwischen Siedegrenzen 66·2—67·2° 725 mm Hg gereinigt. Es besteht höchstwahrscheinlich aus einem Gemisch von Isomeren. Die den in der zweiten Spalte der Tabelle charakterisierten Gemische bzw. ihren Komponenten 1—11 entsprechenden Extinktionskurven, sind in den beiden Diagrammen Fig. 7 und 7a auszugsweise wiedergegeben. Die aus ihnen abzuleitenden Extinktionsmaxima und die zugehörigen Wellenzahlen sind in den weiteren Spalten der Tabelle verzeichnet.

Tabelle 1.

Gemisch Nr.	Mol % Piperidin	$\log \epsilon_{\max}$	ϵ_{\max}	$\nu' \frac{mm^{-1}}{\max}$
1	0·00	3·030	1072	4020
2	16·66	3·453	2838	3915
3	23·07	3·560	3631	3908
4	33·33	3·681	4798	3898
5	41·18	3·818	6577	3891
6	50·00	3·851	7096	3886
7	58·82	2·818	6577	3884
8	66·66	3·728	5346	3882
9	71·43	3·612	4093	3882
10	83·33	3·394	2477	3881
11	100·00	0·000	0	

2. Die Bestimmung der Mischungslücke des ternären Systems AllylsenföI-Piperidin-Hexan.

Zum Zwecke der Untersuchung der Ultraviolettabsorption und der Orientierungspolarisation der binären Gemische von AllylsenföI-Piperidin schien es uns zweckmäßig, als Lösungsmittel das praktisch dipolmomentfreie und chemisch inerte Hexan zu wählen, das sich anscheinend sowohl mit Piperidin als auch mit AllylsenföI vollständig mischte. Bei näherer Untersuchung ergab sich jedoch, daß einerseits das der Verbindung beider Komponenten entsprechende äquimolare Gemisch im Hexangemisch schwer löslich ist, andererseits im binären System Hexan-Piperidin eine Mischungslücke vorliegt, die sich weit ins ternäre System Hexan-AllylsenföI-Piperidin erstreckt. O. GÜBITZ hat nun die genaue Grenze dieser Mischungslücke mittels des FARADAY-TYNDALL-Effektes festgelegt.

Zu diesem Zwecke wurde zu mittels Mikrobüretten hergestellten binären Gemischen bestimmter Zusammensetzung je die dritte Komponente aus einer ebensolchen Bürette bei 25° C unter Umschütteln zufließen gelassen, bis bei seitlicher Betrachtung durch Auftreten bzw. Verschwinden von Streulicht der Bereich zweier flüssiger Phasen zu erkennen war. Bei der Herstellung der binären Mischungen Allylsenfö-Piperidin, sowie bei der Zugabe von Allylsenfö zu Piperidin-Hexangemischen, bzw. bei Zugabe von Piperidin zu Allylsenfö-Hexangemischen mußte, da infolge der entwickelten Mischungswärmen eine Zersetzung auftritt, die sich durch eine gelbe bis rote Verfärbung der an sich farblosen Substanzen bemerkbar machte, zunächst sorgfältigst gekühlt und dann erst auf die Versuchstemperatur eingestellt werden. Die Meßergebnisse, die zur Konstruktion der Figur 4 dienten, sind in Tabelle 2 wiedergegeben, deren Wertepaare jeweils Grenzpunkten der Mischungslücke entsprechen.

Tabelle 2.

Gewicht % Allylsenfö	Gewicht % Piperidin	Gewicht % Hexan
—	2'7	97'3
—	10'0	90'0
2'9	19'4	77'7
5'4	28'4	66'2
13'15	40'25	46'6
19'4	45'4	35'2
26'9	47'5	25'6
31'25	48'0	20'75
42'45	46'1	11'45
44'75	44'75	10'5
52'9	35'3	11'8
56'5	24'2	19'3
56'3	19'7	24'0
45'2	9'6	45'2
29'8	4'2	66'0
29'0	3'3	67'7
19'8	1'2	79'0
5'0	1'2	95'0

3. Die FRUHWIRTHsche Meßanordnung zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten.

Von den beiden üblichen, auf einer vergleichenden Kapazitätsmessung beruhenden Methoden der Messung der Dielektrizitätskonstanten, der Resonanz- und Schwebungsmethode, haben wir

befindet, das die Stärke des Anodenstromes mißt. Dieser schon niederfrequente Teil wird vom hochfrequenten durch die Hochfrequenzdrossel Dr getrennt. Die Verstärkung besorgt eine transformatorisch (VT) gekoppelte Penthode P.

Beschreibung der Bestandteile zur Schaltung in Fig. 8.

1	Umschalter
2	Drosselspulen, je 500 Windungen, 0,5 Kupfer isoliert
3	Glimmröhrenstabilisator, Lorentz TRT 10
4	Netzteil
5	Widerstand, drahtgewickelt, 10 und 300 Ohm
6	Glimmlampe, Normaltype mit ausgebautem Widerstand
7	Heiztransformator, 150 V : 2×2 (×2) Volt
8	Drahtgewickelter Widerstand, veränd. max 3 Ohm
9	Milliamperemeter (Nullinstrument)
10 und 11	Widerstands-Verst. Röhren, indir. geheizt, 4 V, 1 A.
C ₁	Blockkond. 500 V. Prüfsp. 0,5 mF
C ₂	„ 500 „ „ 2×0,5 mF
C _{3, 4, 5, 6, 7}	„ 1000 „ „ 2 mF
D ₁	Eisenkerndrossel 0,5 mH
C _{8, 9, 10, 11}	Blockkond. 1000 V Prüfsp. 0,5 mF
C _m	Meßkondensator
C _f	Flüssigkeitskondensator
C _{kond.}	Kontrollkondensator
G _c	Gitterkond. 3 Meg Ohm
W ₁	Kohlenwiderstand, 10.000 Ohm
R ₂	Glühlampenwiderstand (Metallfaden) 110 V, 15 W
R ₁	„ „ 220 „ 75 „
W ₂	Widerstand, drahtgew. 10.000 Ohm, veränderlich
In	Mavometer mit Shuntsatz
Gl	Doppelweggleichrichterröhre, 4 V, 2×300 Volt
NT	Netztransformator prim. 150 V, sek. 2×300, 2×2 (×2) V
G	Gitterableitwiderstand, 3 Meg Ohm
S _R	Rückkoppelungsspule
S _g	Gitterspule
C _R	Rückkoppelungskondensator 500 cm, variabel
Dr	Hochfrequenz-Scheibendrossel
A _R	Oszillatorröhre, indirekt geheizt, 4 V, 200 V
P	Penthode, direkt geheizt
VT	Niederfrequenztransformator 1 : 4
C—D	Anschluß an spann. konst. Stromquelle
A—B	Anschluß an das Wechselstromnetz, 220 Volt
K	Kompensationsteil
H	Heizungsregulierung für die Komp. Röhren 10 und 11
E	Erde
L	Lautsprecher

Da trotz aller Vorsichtsmaßregeln Frequenzschwankungen vorkommen können, ist der Kondensatorenkomplex (Meßkondensator C_m und Flüssigkeitskondensator C_f), welche die Kapazität des Schwingungskreises des Oszillators bilden, mittels einer Wippe durch einen Drehkondensator ersetzbar, so daß auch während der Messung auf Tonkonstanz geprüft werden kann.

Die gesamte Apparatur wird aus dem 220 V-Wechselstromnetz betrieben (50 Per.). Durch den Schalter 1 kann die Stromversorgung des ganzen Apparates oder nur eines Teiles unterbrochen werden. Von hier aus fließt der Strom durch die Regulatorvorrichtung 2, die zur Glättung schneller Stromstöße dient (zwei Drosseln durch Kondensatoren überbrückt und kapazitiv geerdet), und durch die Vorrichtung 3 (die Wirkungsweise der Glimmröhre besteht darin, daß sie bei verschiedenen Spannungen einen verschiedenen Stromverbrauch hat, so daß eine höhere Spannung über den Widerstand W zur Normalspannung abfällt.) Dann fließt der Strom durch die Primärseite des Netztransformators NT. Auf der Sekundärseite werden 2×300 Volt abgegriffen, durch die Röhre Gl doppelwegig gleichgerichtet, durch eine Drosselkondensatorenkombination geglättet und über den Widerstand W_1 kurzgeschlossen. Dadurch daß man die Kathode nicht an das Ende des Widerstandes schaltet, sondern erst später abgreift erhält man eine negative Vorspannung für die Penthode P. Am Transformator NT befinden sich noch zwei getrennte Wicklungen für den Heizstrom der Gleichrichterröhre Gl einerseits, Oszillator- A_R und Endröhre P andererseits.

Wenn die zu messende Flüssigkeit eine merkbare Leitfähigkeit besitzt, wird der Schwingungskreis durch diesen gebildeten Widerstand kurzgeschlossen, das heißt es entsteht außer der durch schlechte Isolation, Widerstand in den Leitungen usw. verursachten Dämpfung noch eine zusätzliche, von Stoff zu Stoff verschiedene, welche die Frequenz des Schwingungskreises verändert und dadurch falsche Meßresultate verursacht.

Um diesen Fehler auszuschließen, schließt man den Schwingungskreis über einen variablen Widerstand kurz, dessen Wert bei auftretender Leitfähigkeit vergrößert wird, so daß der Gesamtwiderstand und damit die Dämpfung immer gleich bleibt. Dieser variable Widerstand muß aber verläßlich kapazitätskonstant sein, um nicht neue Fehler zu verursachen. Die von uns verwendete Leitfähigkeitskompensation ist im Prinzip der

GRAFFUNDERschen¹⁶ Anordnung gleich und besteht aus 2 antiparallel geschalteten Röhren, deren Heizstrom gleich groß sein muß und einer jeweils genau gleichlaufenden Änderung unterworfen werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daß die beiden Röhren ihren Heizstrom aus zwei getrennten Sekundärwicklungen beziehen, welche eine gemeinsame Primärwicklung haben (Heiztransformator 7). Der Strom, der über einen Spannungsregler fließt, muß den Widerstand Ω passieren, der mit Bereich und Feineinstellung versehen und sorgfältig kapazitiv geerdet ist. Durch Veränderung des Widerstandes Ω wird der gewünschte Kompensationsgrad erreicht. Um die beiden Heizströme genau gleich zu machen, ist die eine der beiden Heizwicklungen größer dimensioniert und in die Zuleitung zur Röhre ein Heizwiderstand eingeschaltet.

Zur Kontrolle der Gleichstromlosigkeit des Schwingungskreises, verursacht durch ungleiches Arbeiten der beiden Röhren, ist in denselben ein Präzisionsmeßinstrument eingeschaltet, das mit einem Kondensator überbrückt ist, um den Wechselstrom ungehindert durch zu lassen. Die beiden Röhren sind indirekt geheizt, um Netz und Schwingungskreis vollständig voneinander zu trennen und den Netzton auf ein Minimum zu bringen. Dafür muß aber sehr sorgfältig eingestellt werden, um ein unregelmäßiges Arbeiten, verursacht durch den Kathodenabkühlungseffekt, zu vermeiden.

Die praktische Durchführung einer Messung mit Leitfähigkeitskompensation gestaltet sich insofern etwas schwieriger, als durch die Kompensation eine Änderung der Frequenz des Oszillators eintritt, so daß dieser wieder auf Tongleichheit eingestellt werden muß, welche Änderung wieder eine Nachkompensation verlangt und erst nach mehrmaligem Einstellen von Kondensator und Widerstand für beide die gewünschte Einstellung erreicht werden kann.

Manche Autoren schalten den Flüssigkeitskondensator als Kapazität des Schwingungskreises in den einen Oszillator und den Meßkondensator in den anderen. Davon abgesehen, daß dies hier nicht möglich wäre (nur ein erreichbarer Oszillator, der andere ist der Ortssender), ist dabei doch zu bedenken, daß durch die Änderung der Frequenz eine Änderung der Koppelung eintritt und umgekehrt.

¹⁶ W. GRAFFUNDER und E. HEYMANN, Z. Physik 72 (1934) 744.

Zu vernachlässigen ist dieser Fehler erst bei ganz fester Koppelung, welche aber aus anderen Gründen nicht angewendet werden kann. In der beschriebenen Anordnung bleiben beide Oszillatoren immer auf der gleichen Wellenlänge, die Summe der Kapazitäten des Meß- und Flüssigkeitskondensators bleibt immer konstant, es wird sogar auf diese Gleichheit eingestellt.

Um unsere Messungen auf das ganze Gebiet der praktisch in Frage kommenden Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon=1$ bis 90) ausdehnen zu können, wurden zwecks möglicher Hochhaltung der Empfindlichkeit verschiedene Schaltungsarten mit parallel und in Serie geschalteten Präzisionsblockkondensatoren verwendet.

Der Meßkondensator, besteht ganz aus Leichtmetall mit Hartgummiisolation. Der Rotor ist über eine Spiralfeder mit der Zuleitung verbunden. Der Kondensator hat eine Anfangskapazität von 120 und eine Endkapazität von 940 *cm*. Er wird mit einem Glasstab, der an der Achse des Kondensators befestigt ist, mittels eines Friktionstriebes eingestellt. Die verlängerte Achse endet in einem Arm mit Noniusteilung, der auf einer Aluminiumtrommel von 28 *cm* Durchmesser läuft und eine Ablesegenauigkeit von 0,1 *cm* gestattet.

Um sehr kleine Kapazitäten ohne Veränderung der Schaltung messen zu können, ist noch ein Drehkondensator von 65 *cm* Kapazität dem großen Kondensator parallel geschaltet. Derselbe ist nach der später beschriebenen Methode geeicht und mit dem großen Meßkondensator verglichen. Die Eichkurve dieses kleinen Kondensators zeichnet sich durch ein genau gerades Stück aus, so daß die Kapazität direkt aus der Ablesung berechnet werden kann.

Um einer Beeinflussung durch Luftfeuchtigkeit und Temperatur auf die Kapazität des Meßkondensators zu umgehen, wurde ein Meßkondensator mit Paraffinöl als Dielektrikum konstruiert, der im wesentlichen aus 2 meßbar ineinander verschiebbaren vernickelten Messingzylindern besteht, die in einen metallisch abgeschirmten Thermostaten tauchen. Das Paraffinölbad, in welchem sich die beiden Zylinder befinden ist mit einem heizbaren Rührer versehen, der es gestattet, die Meßtemperatur konstant zu halten. Dadurch, daß es möglich war, die Veränderung der Kapazität mit einem Mikrometertrieb zu bewirken, ist auch die Ablesegenauigkeit eine außerordentlich große.

Für die Messung der Dielektrizitätskonstanten stehen zwei Flüssigkeitskondensatoren zur Verfügung:

der Flüssigkeitskondensator 1 nach Fig. 9 ist ganz aus Glas und innen versilbert. Den Kontakt nach außen vermitteln eingeschmolzene Platindrähte. Die Luftkapazität beträgt 50 cm, das Volumen 35 cm³;

der Flüssigkeitskondensator 2 (Fig. 10) ist aus Bronze gedreht, vollkommen vergoldet und mit geschliffenen Glasisolatoren versehen, welche unter Schraubendruck stehen und deshalb auch verlässlich

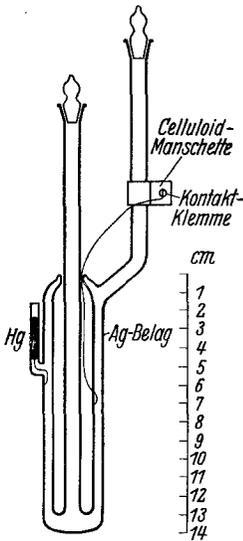


Fig. 9.

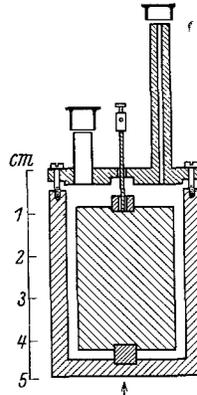


Fig. 10.

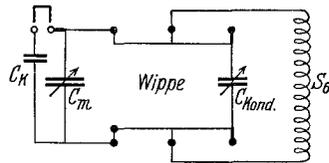


Fig. 11.

dichten. Die Luftkapazität beträgt 27 cm, das Fassungsvermögen 16 cm³. Beide Typen befinden sich samt Rührer und Thermometer (0.1° Teilung) in einem Weinholdgefäß, dessen Temperatur durch Einfließenlassen von gewärmtem Wasser auf die gewünschte Höhe gebracht wird. Das Füllwasser steht immer gleich hoch und ist, wie auch die äußere Kondensatorbelegung, geerdet.

Da die Eichung des Meßkondensators durch Vergleich mit einem geeichten Kondensator nach der Brückenmethode sich viel zu ungenau und die Eichung mittels der Oberschwingungen eines Kurzwellenzsillators sich als zu unsicher erwies, wurde eine Bestimmung der Kapazität, die der MÖNCHschen im Prinzip gleich war¹⁷, und auf der Substitutionsmöglichkeit einer Kapazität durch eine andere beruht, durchgeführt.

Der Meßkondensator C_m wird auf minimale Kapazität gestellt, die Wippe in der in Fig. 11 bezeichneten Weise kurz-

¹⁷ G. MÖNCH, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 438.

geschlossen und außerdem ein kleiner Präzisionsblockkondensator C_k (20 cm) zu- und abschaltbar angeordnet (reproduzierbare Verbindungen). Dann wird bei parallel geschaltetem Blockkondensator (C_k) der Drehkondensator $C_{\text{konnd.}}$, der sonst zur Kontrolle der Frequenzkonstanz verwendet wird, auf Tongleichheit mit einem Normalton eingestellt. Dann wird C_k abgeschaltet und nun mit C_m auf Tongleichheit eingestellt. Der Betrag der Kapazitätzunahme entspricht der Kapazität von C_k . Dann wird C_k wieder zugeschaltet, mit K auf Tongleichheit eingestellt, hernach C_k abgeschaltet und durch Verdrehen des Meßkondensators auf den Normalton eingestellt. Dieser Vorgang wird solange fortgesetzt bis der Meßkondensator auf seine Maximalkapazität eingestellt ist. Dann wird die Eichung von der größeren zur kleineren Kapazität hin vorgenommen.

Von allen sehr oft gemachten Ablesungen wird ein Mittelwert verwendet. Der Meßkondensator wird sowohl bei der Eichung als auch bei allen späteren Messungen in der Uhrzeigerichtung eingestellt.

Als Vergleichston wird am besten der Ton e einer Stimmpeife verwendet.

Den erhaltenen Ablesungen entsprechen gleiche Kapazitätswerte, die als Einheit der Kapazität angesprochen werden. Eine absolute Eichung in Zentimetern ist für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten nicht notwendig, weil die gesuchte Größe als Quotient zweier Kapazitäten aufscheint.

Um die Ablesungen am Meßkondensator auswerten zu können, muß noch

die *Zuleitungskapazität des Flüssigkeitskondensators* bestimmt werden. Diese enthält bei Kondensator 2 auch die Leerkapazität, welche durch Nichtausfüllen mit der Flüssigkeit, verursacht durch die Isolation, entsteht. Dieselbe wurde zuerst dadurch ermittelt, daß die Kapazität gleich verlegter Leitungen bestimmt wurde und dann durch Bestimmen der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstante schon bekannt war, berechnet.

Zwecks Prüfung der Richtigkeit unserer Versuchs- und Eichanordnung haben wir nun die Dielektrizitätskonstante einer Reihe von Stoffen wie:

Hexan, aus Petroleum; *Benzol*, opt. rein; *Diäthyläther*, über Natrium fraktioniert; *Anilin*, getrocknet und 3 mal in Wasserstoffathm. destilliert; *Aceton*, aus der Bisulfitverbindung mit Kalium-

perm. gekocht, mit Pottasche getrocknet und destilliert und *Methanol*, opt. rein, über Jod gekocht, mit fester Kalilauge entfärbt und mit wenig Natrium versetzt und destilliert, bestimmt und den Literaturangaben gegenübergestellt. Wie folgende Tabelle 2 zeigt

Substanz	Dielektrizitätskonstante bei 20°	nach	eigener Wert bei 20°
Hexan	1'876	RICHARDS und SHIPLEY . .	1'908
Benzol	2'282	HARTSHORN und OLIVER . .	2'281
Diäthyläther	4'355	RICHARDS und SHIPLEY . .	4'358
Anilin	4'54	RICHARDS und SHIPLEY . .	4'542
Aceton	21'5	WALDEN	21'47
Methanol	31'2	ABEGG und SEITZ	31'15

ist die Übereinstimmung eine sehr gute. Die etwas starke Abweichung vom Literaturwert bei Hexan ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß es durch Fraktion aus einem Petroleumdestillat gewonnen wurde und höchstwahrscheinlich Isomere enthält, was aber für die Verwendung als Lösungsmittel sowohl bei der Messung der *U-V*-Absorption, als der Dielektrizitätskonstanten belanglos ist. Immerhin sollte es richtiger als Hexangemisch bezeichnet werden.

Jedenfalls geht aus obiger Übereinstimmung die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der von uns angewendeten Meßapparatur und Methodik hervor.

Wiedergabe der Messung über die Orientierungspolarisation am System Allylsenfö1-Piperidin.

Die mit vorbeschriebener Methode gewonnenen Werte der Dielektrizitätskonstante der Lösungen binärer Gemische 2—8 Allylsenfö1-Piperidin sowie der beiden Komponenten 1 und 9 bei 20° 0'8948 molar in Benzol sind in der dritten Spalte der Tabelle 3 wiedergegeben. In der vierten Spalte ist die von uns in Pyknometern von ca. 10 *cm*³ Inhalt gemessene Dichte, in der fünften der Brechungsexponent auf unendlich lange Wellen mittels der CAUCHYschen Formel¹⁸ aus den experimentell gemessenen Brechungs-

¹⁸ In der CAUCHYschen Formel $n = a + \frac{b}{\lambda^2} \dots$ wird für $\lambda = \infty$, n_{∞} gleich

a ; a ergibt aus zwei Bestimmungen von n bei verschiedenem λ zu $\frac{n_1 \lambda_1^2 - n_2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}$.

exponenten der H_{α} -, H_{β} - und Na_D -Linie extrapoliert, wiedergegeben, aus welchen Daten sich die in der sechsten Spalte als p_{EI} angegebenen Elektronenpolarisation errechnet. In der folgenden Spalte sieben erscheint die nach $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{1}{d} = p$ errechnete Gesamtpolarisation der Lösungen der Gemische und der reinen Komponenten, die Spalte acht (die Differenz $p - p_{EI}$) entspricht der totalen Orientierungspolarisation p_0 einschließlich des schwer zu bestimmenden, ungefähr 10% der Elektronenpolarisation betragenden Ultrarot-(Atom) Polarisation.

In die folgenden beiden Tabellen 4 und 5 sind die Werte der Dielektrizitätskonstanten, sowie der Gesamt- und Orientierungspolarisation von Lösungen von Piperidin bzw. Allylsenfö in Benzol nach Messungen von GOVINDA RAU und NARAYANASWAMY bzw. HUNTER und PARTINGTON eingetragen, wie sie zur Konstruktion der Kurven 1 und 2 der Fig. 5 Verwendung fanden, die den Teilbeträgen der Orientierungspolarisation von Allylsenfö bzw. Piperidin in den Teilsystemen Allylsenfö — substituierter Thioharnstoff bzw. Piperidin — substituierter Thioharnstoff entsprechen. In Tabelle 6 sind die experimentellen Werte der Orientierungspolarisation des Additionsproduktes (A.-P.-Thioharnstoff) in Benzol angegeben, die namentlich in den verdünnten Lösungen sehr gut mit den Differenzwerten aus der totalen Orientierungspolarisation und den Teilbeträgen, die Allylsenfö bzw. Piperidin liefern (8. und 9. Spalte), übereinstimmen. In Spalte 10 endlich ist die zur Berechnung des Momentes von A.-P.-Thioharnstoff notwendige Orientierungs- plus Atom-Polarisation angegeben.

Tabelle 3.

System: Allylsenfö-Piperidin in Benzol 0'8948 m.

Nr.	Mol. % Piperidin	ϵ_{30}	d_4^{20}	n_{∞}	P_{EI}	p	P_0
1	0	4'359	0'8897	1'4780	0'3141	0'5936	0'2795
2	20	4'789	0'8909	1'4789	0'3182	0'6245	0'3063
3	35	4'952	0'8934	1'4814	0'3186	0'6363	0'3177
4	45	5'253	0'8950	1'4824	0'3188	0'6552	0'3364
5	50	5'388	0'8958	1'4826	0'3189	0'6630	0'3441
6	55	5'096	0'8931	1'4817	0'3191	0'6464	0'3273
7	65	4'548	0'8893	1'4801	0'3195	0'6093	0'2898
8	80	3'811	0'8839	1'4763	0'3197	0'5474	0'2277
9	100	2'887	0'8763	1'4721	0'3200	0'4407	0'1207

Tabelle 4.
System: Piperidin-Benzol.

Nr.	Molbruch Piperidin	ϵ_{20}	d_4^{20}	p	P_{EI}^{19}	P_0
1	0'0000	2'282	0'8788	0'3407	0'3209	0'0198
2	0'00934	2'303	0'8784	0'3447	0'3208	0'0239
3	0'0213	2'322	0'8785	0'3482	0'3207	0'0275
4	0'0303	2'341	0'8780	0'3518	0'3206	0'0312
5	0'0382	2'362	0'8780	0'3556	0'3205	0'0351
6	0'0502	2'377	0'8778	0'3584	0'3204	0'0380

Tabelle 5.
System: Allylsenfö1-Benzol.

Nr.	Molbruch Senfö1	ϵ_{20}	d_4^{20}	p	P_{EI}^{19}	P_0
1	0'0000	2'281	0'8785	0'3406	0'3209	0'0197
2	0'0105	2'447	0'8803	0'3696	0'3200	0'0496
3	0'0163	2'539	0'8813	0'3847	0'3195	0'0652
4	0'0219	2'626	0'8820	0'3985	0'3190	0'0795
5	0'0235	2'662	0'8823	0'4041	0'3189	0'0852
6	0'0318	2'797	0'8830	0'4243	0'3182	0'1061

Tabelle 6.
System: Additionsprodukt (A. P.-Thioharnstoff)-Benzol.

Nr.	Molenbruch des äquimolaren Gemisches	ϵ_{20}	d_4^{20}	p	P_{EI}^{19}	P_0	P_0 aus Allylsenfö1kurve	P_0 aus Piperidin-kurve	$P_0 + P_A$
1	0'0000	2'281	0'8785	0'3406	0'3209	0'0197	0'0197	0'0197	(452'5 = P_∞)
2	0'0110	2'896	0'8804	6'4399	0'3207	0'1192	0'110	0'121	329'6
3	0'0220	3'220	0'8819	0'4822	0'3206	0'1616	0'150	0'162	227'8
4	0'0441	3'983	0'8883	0'5613	0'3203	0'2410	0'224	0'250	171'9
5	0'0791	5'388	0'8958	0'6630	0'3189	0'3441	0'3441	0'3441	144'4

¹⁹ Die Elektronenpolarisation p_{EI} wurde nach der Mischungsregel aus den Werten, wie sie in Tabelle 3 für die Gemische 1, 5 und 9 erhalten sind, unter der Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit der Teilbeträge berechnet.