

Prom. Nr. 2480

Dielektrische Eigenschaften alicyklischer Ketone

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ULRICH GUGERLI

dipl. Naturwissenschaftler

von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. Günthard

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Busch

Juris-Verlag Zürich

1957

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.Hs.H.Günthard, danke ich an dieser Stelle herzlich für die Einführung in das Gebiet der organisch-physikalischen Chemie, für seine Leitung der vorliegenden Arbeit und für seine vielen wertvollen Ratschläge und Anregungen.

Meinem Freund, Dr.T.Gäumann, danke ich für seine stets bereitwillige Hilfe und für die wertvolle Zusammenarbeit.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s .

| | |
|---|-------------------------|
| 1. Einleitung | 4 |
| | <u>Technischer Teil</u> |
| 2. Apparaturen | 5 |
| 21. Der Thermostat | 5 |
| 211. Allgemeines über Thermostaten | 5 |
| 212. Der einene Thermostat | 6 |
| 2121. Der Kühlmechanismus | 6 |
| 2122. Temperaturregulierung | 8 |
| 213. Temperaturmessung | 8 |
| 22. Messzellen | 9 |
| 221. Ersatzschaltbild der Messzelle | 11 |
| 23. Koaxialleitung | 12 |
| 24. Die verwendeten Kapazitätsmessbrücken | 13 |
| 241. Kapazitätsmessbrücke GR 716-C | 13 |
| 2411. Schaltung und Gleichgewichtsbedingung | 13 |
| 2412. Der Einfluss der Induktivität des Messkondensators | 16 |
| 2413. Der Einfluss der Induktivität in Serie zu den Verlustfaktorkondensatoren | 16 |
| 242. Das RX-Meter | 17 |
| 3. Berechnung der Uebertrager | 18 |
| 31. Allgemeine Behandlung | 18 |
| 32. Der Uebertrager am RX-Meter | 19 |
| 321. Kleine Verluste | 19 |
| 322. Mässige Verluste | 20 |
| 323. Bestimmung der Zuleitungsinduktivität | 20 |
| 33. Der Uebertrager an der GR-Brücke | 22 |
| 4. Auswertung der Messungen an der GR-Brücke | 22 |
| 41. Abkürzungen | 22 |
| 42. Kontrolle der Nullablesungen | 23 |
| 43. Bestimmung der Luftkapazität der Zelle | 23 |

| | |
|--|----|
| 44. Bestimmung der Zuleitungskapazität | 25 |
| 45. Berechnung von Kapazität und Verlustfaktor | 26 |
| 451. Kleine Verlustfaktoren | 26 |
| 452. Mittlere Verlustfaktoren | 26 |
| 453. Hohe Verlustfaktoren | 27 |
| 5. Berechnung der Relaxationszeiten | 27 |
| 51. Auswertung von Kompletten Cole-Diagrammen | 28 |
| 511. Ausgleichsrechnung für Kreisbögen | 28 |
| 512. Berechnung der Relaxationszeit und des Cole-Parameters aus undvollständigen Cole-Bögen | 30 |
| 52. Auswertung von unvollständigen Cole-Diagrammen | 31 |
| 521. Berechnung des Cole-Parameters | 31 |
| 5211. Berechnung aus dem Niederfrequenzteil | 31 |
| 5212. Berechnung aus dem Hochfrequenzteil | 32 |
| 522. Berechnung der Relaxationszeit bei verschwindendem Cole-Parameter | 32 |
| 5221. Beide Nullstellen bekannt | 32 |
| 5222. Nur statische Dielektrizitätskonstante und Niederfrequenzteil des Cole-Diagramms bekannt | 33 |

M e s s u n g e n .

| | |
|---|----|
| 6. Dielektrische Eigenschaften einiger ringhomologer alizyklischer Ketone mit geringer Zahl von C-Atomen bei niedrigen Frequenzen | 35 |
| 61. Herkunft und Reinigung der Substanzen | 35 |
| 62. Zyklopentanon | 35 |
| 63. Zyklohexanon | 38 |
| 631. Messungen von White und Bishop | 38 |
| 632. Massnahmen zur Verhinderung von Unterkühlung | 39 |
| 633. Eigene Resultate | 40 |
| 6331. Flüssige Phase und Hochtemperaturphase des Festkörpers | 41 |
| 6332. Tieftemperaturphase des Festkörpers | 43 |

| | |
|---|----|
| 64. Zyκλοheptanon | 45 |
| 641. Messmethodik | 45 |
| 642. Resultate | 45 |
| 6421. Resultate | 45 |
| 6422. Hochtemperaturphase des Festkörpers | 46 |
| 6423. Tieftemperaturphase des Festkörpers | 47 |
| 7. Dielektrische Eigenschaften einiger ringhomologer alicyklischer Ketone in flüssiger Phase bei hohen Frequenzen | 49 |
| 71. Messtechnik und Auswertung | 50 |
| 72. Zyklopentanon, Zyklohexanon und Zyκλοheptanon | 50 |
| 73. Zyklooktanon und Zyklodekanon | 53 |
| 74. Zyklotridekanon | 54 |
| 8. Dielektrische Eigenschaften des Zyklotridekanons und einiger Homologer in fester Phase | 56 |
| 81. Messtechnik und Korrekturen | 57 |
| 811. Einfrierbedingungen | 58 |
| 812. Korrekturen für die vom Luftspalt verursachten Fehler in der Hochfrequenzmessung | 59 |
| 82. Zyklotridekanon | 60 |
| 821. Statische Dielektrizitätskonstanten | 60 |
| 822. Dispersion | 62 |
| 83. Zyklooktanon und Zyklodekanon | 64 |
| Zusammenfassung | 65 |
| Literaturverzeichnis | 67 |
| Lebenslauf | 68 |

1. E I N L E I T U N G.

Die Verbindungsgruppe der alizyklischen Ketone hat in neuerer Zeit eine erhebliche Bedeutung auf wissenschaftlichem und technischem Gebiet erlangt. Während das chemische Verhalten dieser Verbindungen Gegenstand eingehender Studien gewesen ist, sind überraschend viele von ihren physikalischen Eigenschaften noch unbekannt.

Im besonderen liegen zur Zeit nur wenige Arbeiten über ihre dielektrischen Eigenschaften vor. Die meisten der bis heute bekannt gewordenen Untersuchungen auf diesem Gebiet bezogen sich auf die Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes ²⁴⁾, während Messungen an den reinen Phasen erst beim Zyklopentanon und beim Zyklohexanon ausgeführt wurden ⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen berichtet, welche die dielektrischen Eigenschaften einiger ringhomologer alizyklischer Ketone in reiner flüssiger und fester Phase zum Gegenstand gehabt haben.

Im ersten, technischen Teil werden zunächst die verwendeten Apparaturen beschrieben, und es werden besonders einige ihrer hochfrequenztechnischen Eigenschaften diskutiert. Ferner werden Formeln angegeben, mit deren Hilfe die dielektrischen Relaxationszeiten der untersuchten Phasen aus den Resultaten der elektrischen Messungen berechnet werden können.

Im zweiten Teil wird über die Resultate von Messungen an alizyklischen Ketonen mit fünf, sechs, sieben, acht, zehn und dreizehn Ringgliedern in reiner Phase bei Frequenzen bis 250 MHz und Temperaturen von -190° bis 45°C berichtet.

TECHNISCHER TEIL

2. APPARATUREN.

21. Der Thermostat.

211. ALLGEMEINES UEBER THERMOSTATEN.

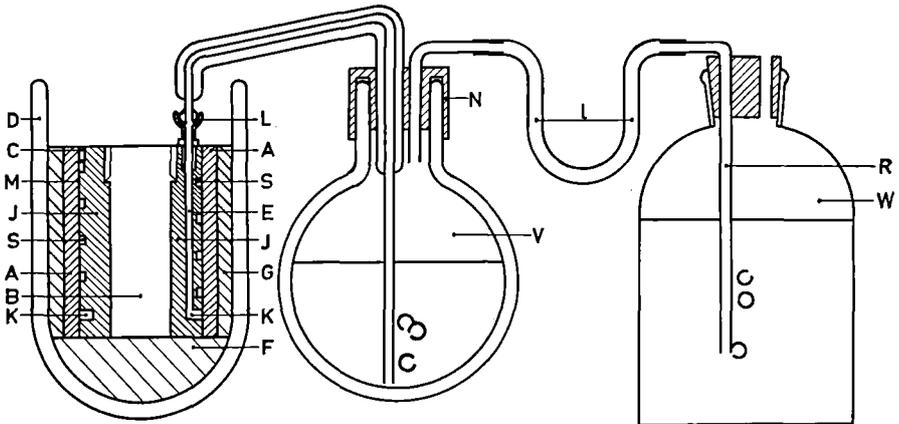
Die Ausmessung der dielektrischen Eigenschaften von polaren Substanzen über Temperaturbereiche, innerhalb welcher Phasenumwandlungen auftreten, erfordert einen Thermostaten, welcher gestattet, die Temperatur innerhalb so kleiner Intervalle konstant zu halten, dass sich Kapazität und Verlustfaktor der Messzelle nur innerhalb ihrer Messgenauigkeit ändern. Da die Dielektrizitätskonstante bei Schmelzpunkten und Uebergangspunkten Aenderungen um Faktoren zehn und mehr erleiden kann, dürfen die Temperaturschwankungen bei der Messung in unmittelbarer Nähe solcher Fixpunkte nur sehr klein sein.

In der Literatur sind mehrere Ausführungen von Thermostaten beschrieben worden, die eine so genaue Konstanthaltung der Temperatur gestatten. Eine Uebersicht für Tieftemperatur-Thermostaten wird z.B. von Aston ¹²⁾ gegeben. Meistens handelt es sich dabei um Flüssigkeitsthermostaten, bei denen fst immer die Gefahr besteht, dass die als Kühlmittel meist verwendete flüssige Luft, z.B. infolge Bruchs von Glasteilen, in direkten Kontakt mit der Badflüssigkeit gelangt, und so zu heftigen Explosionen führt. Dieser Gefahr kann man dadurch begegnen, dass man flüssigen Stickstoff als Kühlmittel braucht, oder einen Metallthermostaten verwendet, der am sichersten ebenfalls mit flüssigem Stickstoff betrieben wird. Metallthermostaten besitzen zudem weitere grosse Vorteile. Sie lassen sich über verhältnismässig grosse Temperaturbereiche verwenden, und erlauben zudem die Umgehung der bei Flüssigkeitsthermostaten immer auftretenden Schwierigkeit der genügend wirksamen Durchmischung der Badflüssigkeit. Wird ein genügend wärmeleitendes Material verwendet, dann übersteigen die Temperaturdifferenzen im Metall kaum einige Tausendstelgrade.

212. DER EIGENE THERMOSTAT.

Es wurde ein Thermostat gebaut, der die Konstanthaltung von Temperaturen zwischen -190° und $+200^{\circ}\text{C}$ innerhalb eines Intervalls von weniger als 0.02° gestattet. Aus den oben genannten Gründen lag der Bau eines Metallthermostaten nahe. Seine Konstruktion geht aus der vereinfachten Schnittzeichnung Fig.1 hervor.

Fig.1



2121. Der Kühlmechanismus.

Zur Stabilisation der Temperatur dient ein zylindrischer Aluminiumblock von 180 mm Höhe, 140 mm Durchmesser, und einer Wärmekapazität von 1.2 kcal/Grad bei Zimmertemperatur. Er besitzt eine konzentrische Bohrung B von 60 mm Durchmesser, in welche verschiedene Einsätze eingeschraubt werden können.

Um eine weitgehende Ausnützung des Kühlmittels zu ermöglichen, wurde dieser Block in folgender Weise hergestellt: Es wurde zunächst ein innerer Hohlzylinder I von 110 mm äusserem Durchmesser gegossen. In seinen äusseren Mantel M wurde dann eine 5 mm tiefe, schraubenförmige Nut S von quadratischem Querschnitt eingefräst, die im unteren Teil des Blockes in eine kreisförmige Nut K von 15 mm Tiefe und 10 mm Breite, und oben in eine Bohrung C mündet.

Auf den so bearbeiteten inneren Hohlzylinder wurde dann der äussere Hohlzylinder A aufgeschrumpft. Eine Bohrung E führt von oben in die Kreisnut K. Der flüssige Stickstoff, der als Kühlmittel diene, wird portionenweise durch E in die Kreisnut K eingeführt, wo er verdampft und dabei dem Block Wärme entzieht. Das kalte Gas entweicht durch die Spirale S. Dabei nimmt es so viel Wärme aus dem Block auf, dass seine Temperatur beim Austreten durch die Bohrung C nur wenige Grade unter derjenigen des Blockes liegt. Die lange Spirale S gestattet bei nicht zu tiefen Temperaturen die Verwendung von Luft als Kühlmittel. Der Aluminiumblock ruht auf einem Glaswollekissen F in einem Dewargefäss D und ist mit weiteren Kissen G gegen die Innenwand des Dewargefässes abgestützt. Das Dewargefäss D ist aus Sicherheitsgründen von einem Blechgehäuse umgeben, das gleichzeitig als Schutz gegen die Luftfeuchtigkeit dient (s.u.).

Die im Handel erhältliche flüssige Luft enthält stets in kleinen Mengen Maschinenöl immulgiert. Dieses kann sich im Laufe der Zeit in der Kreisnut K ansammeln und im Kontakt mit flüssiger Luft zu Explosionen Anlass geben. Für Temperaturen, die wesentlich unter dem Eispunkt lagen, wurde deshalb aus Sicherheitsgründen stets flüssiger Stickstoff als Kühlmittel verwendet.

Dieser wird aus dem mit einer Gummikappe N abgedichteten Vorratsgefäss V durch einen Heber aus Pyrexglas, der mit einem Vakuummantel isoliert ist, in die Bohrung E gedrückt. Der Anschluss dieses Hebers geschieht mittels eines Kugelschliffes. Das Gegenstück L ist in die Bohrung E eingeschraubt und ist aus Kovar hergestellt, damit die Kugelschliffverbindung über einen weiten Temperaturbereich dicht bleibt. Der Transport des flüssigen Stickstoffs wurde auf folgende Weise bewerkstelligt: Der durch die Verdampfung von kleinen Mengen flüssigen Stickstoffs entstandene Ueberdruck im Vorratsgefäss presst flüssigen Stickstoff durch den Heber in den Block hinüber, wo eine kleine Menge davon stossartig verdampft. Der Strömungswiderstand der Spirale S ist so gross, dass dabei ein erheblicher Ueberdruck im Heber entsteht, sodass das restliche Kühlmittel wieder ins Vorratsgefäss zurückgedrängt wird, wo aus dem selben Grunde ebenfalls für kurze Zeit ein erhöhter Ueberdruck entsteht, der sich durch die Leitung l teilweise ausgleichen kann. Diese führt in ein Rohr R, welches in eine grosse Flüssigkeitsflasche W mit Wasser eintaucht. Sobald der verdampfte Stickstoff durch die Spirale entwichen ist, sodass der Druck im Heber wieder unter denjenigen im Vorratsgefäss fällt, presst dieser neuerdings flüssigen Stickstoff durch den Heber in den Aluminiumblock. Auf diese Weise entsteht eine Schaukelbewegung des Stickstoffs im Heber. Ihre Frequenz und, parallel dazu, die Menge des Kühlmittels, die pro Zyklus in den Block transportiert wird, lässt sich mit der Eintauchtiefe des Rohres R variieren.

2122. Temperaturregulierung.

Zur Konstanthaltung der Temperatur wird die Zugabe des Kühlmittels so geregelt, dass eine gewisse Kühltendenz aufrecht erhalten bleibt. Sinkt die Temperatur des Thermostaten, dann wird mit Hilfe eines photoelektrischen Reglers automatisch Wärme nachgeliefert, sodass die Temperatur des Thermostaten nur innerhalb eines Intervalls von ca. 0.01° schwankt.

Dieser Regler wird von einer Thermosäule mit 20 Kupfer-Konstantan-Elementen gesteuert, von denen die eine Lötstelle auf dem Eispunkt gehalten wird. Die von der Thermosäule gelieferte Spannung wird in der üblichen Weise kompensiert. Als Nullinstrument der Kompensationsbrücke dient ein Spiegelgalvanometer, dessen Lichtfleck auf den Rand einer Photozelle eingerichtet ist. Ein geringes Absinken der Temperatur des Thermostaten verursacht eine Erhöhung der Thermospannung, die vom Galvanometer in der Richtung angezeigt wird, dass sich der Lichtfleck auf die Photozelle verschiebt. Da der Widerstand der gasgefüllten Photozelle mit dem Lichtenergiefluss auf die Photokathode rasch sinkt, liess sich die Photozelle als variabler Widerstand einer RC-Phasenschieberschaltung verwenden, mit deren Hilfe ein mit Wechselstrom gespeisenes Thyatron so gesteuert wird, dass einer im Anodenkreis dieser Röhre liegenden Heizwicklung eine Leistung zugeführt wird, die mit dem Lichtenergiefluss auf die Photokathode und damit mit der Temperaturerniedrigung im Thermostaten wächst. Die Heizwicklung ist auf den Mantel des Aluminiumzylinders angebracht. Die ihr zugeführte Leistung kann mit einem Vorwiderstand in 10 Stufen geregelt werden. Mit Hilfe dieses automatischen Reglers können die Temperaturschwankungen im Thermostaten während einer halben Stunde unter 0.02 Grad gehalten werden. Die beim Betrieb des Reglers kurzzeitig abgegebene Leistung wird mit Volt- und Ampèremeter kontrolliert. Sie bewegt sich meist zwischen 10 und 20 W, je nach der stabilisierten Temperatur, kann aber auf über 100 W gesteigert werden.

Um dem Thermostaten, z.B. zum Betrieb bei Temperaturen bis hinauf auf 200 Grad, grössere Leistungen zuführen, oder um die Heizung im Falle eines Defektes im automatischen Reglersystem von Hand regeln zu können, ist auf den Mantel des Aluminiumzylinders eine zweite Heizung aufgewickelt, die mit dem 110-V-Netz betrieben wird und mit einem Vorwiderstand in fünf Stufen geregelt werden kann, und die bis 180 W aufnimmt.

213. TEMPERATURMESSUNG.

Die Messung von Temperaturen zwischen -200° und $+200^{\circ}$ kann auf verschiedene Weise geschehen, je nach den Ansprüchen,

die an die Genauigkeit gestellt werden müssen. Eine Uebersicht über die verschiedenen Messtechniken wird in ¹²⁾ oder ¹⁴⁾ gegeben. Die einfachste und für die eigenen Zwecke genügend genaue Messung der Temperatur im genannten Gebiet geschieht auf thermoelektrischem Wege. Es kann so eine absolute Genauigkeit von $\pm 10^{-2}$ Grad erreicht werden.

Die Temperatur des Thermostaten wurde mit Hilfe einer Thermosäule von 10 Kupfer-Konstantan-Thermoelementen gemessen, von denen die eine Lötstelle auf dem Eispunkt gehalten wurde, und die andere in thermischen Kontakt mit den im Aluminiumblock eingeschraubten Einsätzen gebracht wurde. Um den Wärmedurchgangswiderstand der elektrischen Isolation der Elemente klein zu halten, wurde jede Lötstelle in ein 50 mm langes Glasröhrchen von 2.5 mm Durchmesser und 0.1 mm Wandstärke mit Zinn eingekittet, und dieses wurde mit Wood'schem Metall in eine Bohrung im Thermostateinsatz eingegossen. Der so erreichte Wärmedurchgangswiderstand wurde zu 0.5 Grad.s/cal errechnet. Ohne Berücksichtigung der Wärmeübergangswiderstände ergibt sich rechnerisch aus der Dimensionierung der Drähte, dass die Temperatur der Lötstelle um weniger als 0.02 °/oo von derjenigen des Thermostaten differiert. Diese Temperaturdifferenz dürfte auch in praxi 1 °/oo nicht erreichen. Auf der Eisseite wurde der Wärmekontakt in ähnlicher Weise hergestellt.

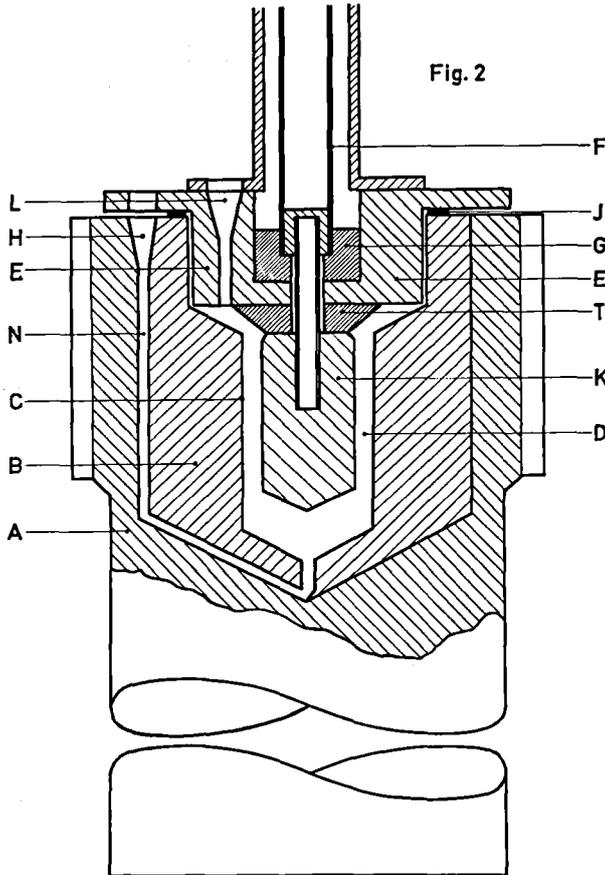
Die Thermospannung wurde entweder mit einem Kompensator oder mit einem Habicht-Millivoltmeter (Genauigkeit besser als 1 %, Messbereiche 10, 50 und 200 mV, innerer Widerstand 5 Ohm/mV) direkt oder in einer Teilkompensationsschaltung gemessen. Wegen des elektrischen Widerstandes der Thermosäule (ca. 1 Ohm) und wegen des Thompson-Effektes war eine Eichung der Anzeige des Millivoltmeters in Funktion der Temperatur unumgänglich. Diese wurde gegen ein Platin-Widerstandsthermometer durchgeführt.

22. Die Messzellen.

Die zur Messung der dielektrischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen verwendete Messzelle ist vom üblichen zylindrischen Typ. Alle Metallteile bestehen aus V4A-Stahl. Ihre Konstruktion geht aus der vereinfachten Schnittzeichnung Fig. 2 hervor.

In den äusseren Block A, der genau in die Bohrung B (Fig.1) des Thermostaten eingepasst ist, wurde der mit einer 1.5 mm tiefen Nut N von quadratischem Querschnitt versehene Einsatz B eingeschrumpft. Koaxial zum Aussenzylinder C, dessen Durchmesser und Höhe 20 mm betragen, und der die äussere, geerdete Elektrode bildet, ist der auswechselbare, massive Kern K aufgehängt,

der vom Deckel E mit einem Teflonstück T isoliert ist, und als innere Elektrode dient. Die Zufuhr der hochfrequenten Spannung erfolgt durch eine Koaxialleitung. Das innere Koaxialrohr F ist mit dem Kern K verschraubt und gegen den Deckel mit einem Teflonstück G isoliert. Der Deckel E wird mit vier Schrauben auf dem Stahlblock befestigt und mit einem Teflonring I vakuumfest abgedichtet.



Die Flüssigkeiten werden mit Hilfe einer Glasapparatur, die durch die Kegelschliffe H und L angeschlossen ist, mit schwachem Vakuum durch die Nut N, und von unten in die Zelle gesaugt. Alle Metallflächen, die mit den Dielektrika in Berührung kommen, sind fein geschliffen. Die Wärmekapazität des ganzen Stahleinsatzes beträgt 1.7 kcal/Grad bei Zimmertemperatur.

Die Leerkapazität eines Zylinderkondensators lässt sich im G-System nach der folgenden Formel berechnen:

$$C = 2\pi\epsilon_0 \frac{h}{\ln(R/r)} = 0.2416 \text{ pF.cm}^{-1} \frac{h}{\log(R/r)} \quad (1)$$

worin R und r Radien der beiden coaxialen Zylinder und h ihre Höhe bedeuten. Da Kern und Aussenzylinder aus demselben Material bestehen, bleibt, sofern das lineare Ausdehnungsgesetz vorausgesetzt werden kann, das Verhältnis der beiden Radien und wegen (1) auch die Kapazität unabhängig von der Temperatur (s. jedoch 43).

Zur Messung der dielektrischen Eigenschaften von Zyklotridekanon bei Zimmertemperaturen und bei Frequenzen bis 1 MHz gelangte eine der üblichen, aus zwei konzentrischen Zylindern bestehenden Flüssigkeitszellen (s. Fig. 15) zur Verwendung.

In Verbindung mit dem RX-Meter der Boonton Radio Corp. wurde eine ähnliche Messzelle verwendet. Sie war jedoch so konstruiert, dass sich die Zuleitung kurz halten liess. (s. 32).

221. ERSATZSCHALTBILD DER MESSZELLE.

Es ist allgemein üblich, die komplexe Dielektrizitätskonstante in einen Real- und einen Imaginärteil aufzuspalten nach

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

Man kann zeigen, dass man für die Admittanz eines Kondensators von der Leerkapazität C_1 , der mit einer solchen Substanz gefüllt ist, setzen darf

$$Y = j\omega C_1(\epsilon' - j\epsilon'') = j\omega C_1\epsilon' + \omega C_1\epsilon'' \quad (2)$$

Dies ist die Admittanz eines Zweipols, der aus einer Kapazität

$$C_v = \epsilon' \cdot C_1 \quad (3)$$

und einer parallelgeschalteten Leitfähigkeit besteht. Der Verlustfaktor, welcher definiert ist als

$$D = \operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4)$$

wird damit

$$D = \frac{\mathcal{R}(Y)}{\mathcal{I}(Y)} = \frac{G}{\omega C_v} \quad (5)$$

23. Die Koaxialleitung.

Zur Zufuhr der hochfrequenten Spannung zu der in 22 ausführlich beschriebenen Messzelle, diente eine Koaxialleitung, die sich an einem Kreuzkopf gut reproduzierbar unterbrechen liess. Dieser ist in Fig.3 im Schnitt dargestellt.

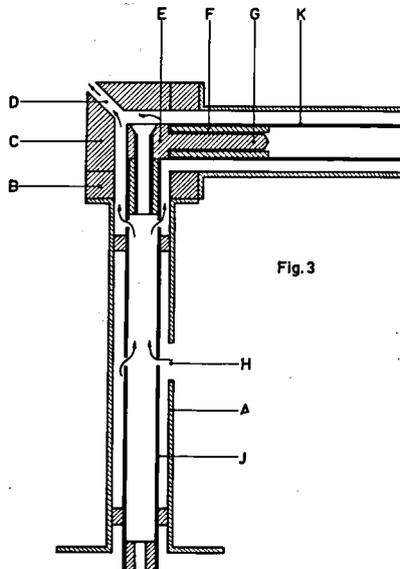


Fig.3

Das aus Neusilber hergestellte äussere Koaxialrohr A des vertikalen Teils der Leitung ist unten mit dem Deckel E (Fig.2) der Zelle und oben mit dem Messingblöcklein B des Kreuzkopfes verschraubt. Das ebenfalls aus Messing hergestellte Blöcklein C ist genau in den Block B eingepasst und lässt sich mit ihm verschrauben. Den Kontakt zwischen den inneren Neusilberrohren I und K besorgt ein Verbindungsstück E, das mit I verschraubt werden kann und einen Bananenstecker G trägt, der sich in die Büchse F im Rohr K einführen lässt. Die Unterbrechung der Leitung geschieht durch Entfernen von C und E.

Der horizontale Teil der Koaxialleitung ist mit der Brücke verbunden. Sein brückennahes Ende wird mit einem Umlaufthermostaten auf 25°C gehalten.

Der Wärmedurchgangswiderstand des inneren Koaxialrohrs ist trotz der geringen Wandstärke von 0,2 mm so klein, dass die Messung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zellelektroden mit Hilfe eines Thermoelementes bei -100°C etwa 3° lieferte. Um die Temperatur des Kerns auf diejenige des Thermostaten zu bringen, wird bei Tieftemperaturmessungen durch die Oeffnung H im äusseren Koaxialrohr ein von Hand regulierter Strom von mit flüssiger Luft gekühltem Stickstoff eingeblasen, der den mit Pfeilen angedeuteten Weg durch das innere Koaxialrohr und die Bohrung D im Abschirmblock nimmt. Bei höheren Temperaturen wurde vorgeheizte Luft verwendet.

24. Die verwendeten Kapazitätsmessbrücken.

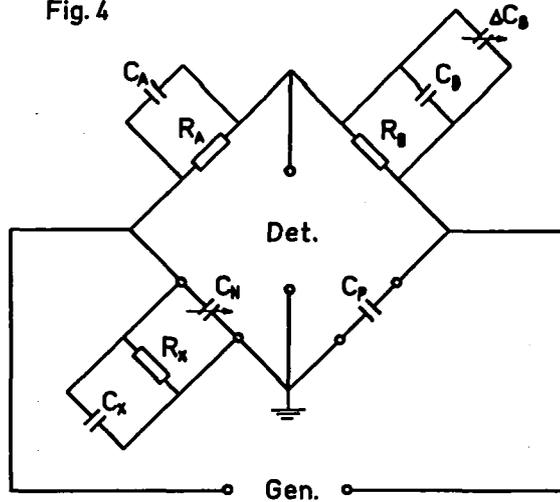
Für Frequenzen bis 1 MHz gelangte eine Kapazitätsmessbrücke von General Radio, Typ 716-C zur Verwendung. Zwischen 0,6 MHz und 250 MHz diente ein RX-Meter der Boonton Radio Corporation vom Typ 250-A zur Kapazitätsmessung. Im folgenden sollen die bei diesen Instrumenten anzubringenden Korrekturen diskutiert werden.

241. KAPAZITÄTSMESSBRÜECKE GR 716-C.

2411. Schaltung und Gleichgewichtsbedingung.

Die General Radio- Brücke ist eine Schering-Brücke, mit der Kapazität und Verlustfaktor, entweder direkt, oder nach der Substitutionsmethode, gemessen werden können. Da viele Fehler der Direktmessung bei der Substitutionsmethode nicht auftreten, wurde stets die letztere Messtechnik angewandt. Die Schaltung der Brücke ist in diesem Fall die in Fig.4 wiedergegebene.

Fig. 4



Darin sind C_x und R_x die Ersatzkapazität und der Ersatzparallelwiderstand für die Messzelle samt Zuleitung. Als Referenz-Kondensatoren gelangten General Radio- Kondensatoren vom Typ 505 zur Verwendung.

Als Generator diente für Frequenzen bis 10 kHz ein Philips-Schwebungsoszillator vom Typ GM-2307 und für höhere Frequenzen ein Signalgenerator von General Radio vom Typ 1001-A. Als Detektor gelangte bis 400 kHz ein Anzeigeverstärker von Rohde und Schwarz vom Typ UBM zur Anwendung, während bei höheren Frequenzen ein Radioempfänger, Hallicrafters Typ SX 40, und ein selbstgebautes S-Meter eingesetzt wurden.

Die Brücke befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn ihre Spannungsübersetzung Null ist.

Es sei

Z_A : Impedanz des Armes A

Z_P : Impedanz des Armes, der den Referenzkondensator C_P enthält

Y_B : Admittanz des Armes B

Y_x : Admittanz des Messarmes.

Die Spannungsübersetzung der X-Schaltung ist im Leerlauf ¹⁶⁾:

$$u = \frac{1 - Z_A \cdot Z_P \cdot Y_B \cdot Y_X}{(1 + Y_B \cdot Z_P)(1 + Z_A \cdot Y_X)} \quad (1)$$

und verschwindet somit, wenn gilt

$$Z_A \cdot Z_P \cdot Y_B \cdot Y_X = 1 \quad (2)$$

Aus (2) folgt für kleine Verlustwinkel im Messarm die Gleichung (451.2). Die Widerstände R_A und R_B sind genau abgeglichen. Da der Verlustfaktor in den Armen A und B sehr hoch, etwa 40 ist, lässt sich zeigen, dass für kleine Verlustfaktoren D_{XN} im Messarm gilt:

$$D_{XN} = \omega R_B \cdot \Delta C_B \quad (3)$$

worin ΔC_B die Aenderung der Kapazität im Arm B ist. Die Aenderung des Verlustfaktors im Messarm ist unter diesen Voraussetzungen also gleich der Aenderung des Speicherrfaktors im Arm B.

Die Skala des Verlustfaktorkondensators C_B ist so geeicht, dass der Verlustfaktor bei der Direktmessung bei bestimmten Eichfrequenzen direkt abgelesen werden kann. Weicht die Messfrequenz ω von einer der Eichfrequenzen ω_0 ab, dann gilt wegen (3)

$$\Delta C_B(\omega_0) = \frac{\omega}{\omega_0} \cdot \Delta C_B(\omega) \quad (4)$$

Durch Berücksichtigung des zur Messzelle parallel geschalteten Messkondensators C_N ergibt sich aus (3) und (4) die Formel (451.2). Bei grösseren Verlustwinkeln müssen die Korrekturen nach 452 und 453 angebracht werden.

2412. Der Einfluss der Induktivität des Messkondensators.

Die Zuleitungen zum Messkondensator der Brücken besitzen eine Induktivität L_M , die bei Frequenzen über 100 kHz die Resultate der Kapazitätsmessung merklich verfälscht.

Ist C die wirkliche Kapazität eines Kondensators, dann ist die wirksame Kapazität (Ersatzkapazität) C_k für die Serieschaltung

$$C_k = \frac{C}{1 - \omega^2 L_M C} \quad (1)$$

Misst man demnach bei konstanter Frequenz die Kapazität nach der Substitutionsmethode mit verschiedenen Referenzkondensatoren C_p , dann muss die Differenz ΔC der nach (1) korrigierten Ablesung von C_p unabhängig sein:

$$\Delta C = C'_{ok} - C'_{vk} = \frac{C'_o - C'_v}{1 - \omega^2 L_M (C'_o + C'_v) + \omega^4 L_M^2 C'_o C'_v} \quad (2)$$

Eine Abschätzung zeigt, dass das letzte Glied im Nenner von (2) vernachlässigt werden kann, sodass man diese Gleichung in die folgende Form umschreiben kann:

$$(C'_{ok} - C'_{vk}) - \omega^2 L_M (C'_{ok} - C'_{vk})(C'_o + C'_v) = C'_o - C'_v \quad (3)$$

Trägt man also $C'_o - C'_v$ gegen $C'_o + C'_v$ auf, dann ergibt sich eine Gerade, deren Achsenabschnitt $C'_{ok} - C'_{vk}$ liefert, und aus deren Steigung damit die Induktivität L_M berechnet werden kann. Die Messung lieferte $L_M = 81.4 \pm 2.8$ NHy, während die Herstellerfirma ca. 60 NHy angibt.

Die Ablesungen des Messkondensators wurden bei Frequenzen über 300 kHz nach (1) mit Hilfe dieses Wertes für L_M korrigiert.

2413. Der Einfluss der Induktivität in Serie zu den Verlustfaktorkondensatoren.

Ist ΔC_B die wirkliche Kapazität der Verlustfaktorkondensatoren, und ΔC_{Bk} die in der Brücke wirksame Ersatzkapazität,

dann gilt mit (2412.1) in erster Näherung

$$\Delta C_{Bk} = \Delta C_B (1 + \omega^2 L \Delta C_B) \quad (1)$$

Ist D'_X die Ablesung an der Verlustfaktorskala und D'_{Xk} deren für die Serieinduktivität L korrigierter Wert, dann gilt wegen (2411.3), (2411.4) und (1)·

$$D'_{Xk} = D'_X \left[1 + \frac{\omega^2 L}{\omega_0 R_B} \cdot D'_X \right] \quad (2)$$

Mit dem der Eichfrequenz $\nu_0 = 100$ kHz entsprechenden Wert von R_B , 200 Ohm, und der von der Herstellerfirma angegebenen Serieinduktivität $L = 500$ NHy wird der relative Fehler der Ablesungen nach (2)

$$\frac{\Delta D'_X}{D'_X} = -1.57 \cdot 10^{-13} \cdot \nu^2 \cdot D'_X \quad (3)$$

Für $D'_X = 5 \cdot 10^{-2}$ wird dieser Fehler bei 1MHz ungefähr 0.8%, erreicht also eben den durch die Genauigkeit der Ablesung bedingten Messfehler.

242. DAS RX-METER.

Das Instrument der Boonton Radio Corporation, Typ 250-A enthält eine modifizierte Schering-Brücke und erlaubt die direkte Ablesung der Ersatzkapazität und des Ersatzparallelwiderstandes einer unbekanntenen Admittanz.

Der für jede Messfrequenz nötige Nullabgleich der Brücke lässt sich bei fest montierter Messzelle nicht in der, in der Anleitung ¹⁸⁾ beschriebenen Weise durchführen.

Der Realteil der Dielektrizitätskonstanten wurde deshalb nach der Substitutionsmethode gemessen. Die Ablesungen am Messkondensator wurden auf Grund der in ¹⁸⁾ angegebenen Serieinduktivität von 0.5 NHy nach der Formel (2412.1) korrigiert. Die Bestimmung der Leerkapazität der Zelle geschah mit Hilfe von Azeton, dessen statische Dielektrizitätskonstante nach ¹⁹⁾ zu 20.70 angenommen wurde.

Um den Nullabgleich der Brücke für den Widerstand bei gefüllter Messzelle zu ermöglichen, wurden unter die Abgleichknöpfe Skalen angebracht, welche die bei leerer Messzelle bestimmten Abgleichstellungen dieser Knöpfe reproduzierbar machen.

3. B E R E C H N U N G D E R U E B E R T R A G E R .

Im folgenden soll mit den Mitteln der Vierpoltheorie ²⁰⁾ berechnet werden, in welcher Weise die Leitung, mit der die Messzelle an die Brücke angeschlossen ist, die Impedanz der Messzelle transformiert.

31. A L L G E M E I N E B E H A N D L U N G .

Die mit Hilfe der Brücke gemessene Impedanz ist der Eingangsscheinwiderstand Z des Uebertragers. Eine Abschätzung ergibt, dass die Verluste im Uebertrager vernachlässigt werden können; man kann diesen also als eine ideale Lösung approximieren. Die Kettenmatrix einer solchen ist nach ¹⁶⁾, pg. 132:

$$A = \begin{bmatrix} \cos a & Z_2 \cdot j \cdot \sin a \\ \frac{1}{Z_2} \cdot j \cdot \sin a & \cos a \end{bmatrix} \quad (1)$$

worin a das Winkelmaß und Z_2 den Wellenwiderstand der Leitung bedeuten. Ist ferner Z_1 die Impedanz der Messzelle, dann folgt aus (1) für die Eingangsimpedanz:

$$Z = \frac{Z_1 \cdot \cos a + Z_2 \cdot j \cdot \sin a}{\frac{Z_1}{Z_2} \cdot j \cdot \sin a + \cos a} \quad (2)$$

Ist das Winkelmaß des Vierpols klein, dann lässt sich die Entwicklung der trigonometrischen Funktionen in (2) nach dem ersten Gliede abbrechen:

$$\cos a = 1 ; \quad \sin a = a .$$

Sind L_2 und C_2 die Induktivität und die Kapazität der Leitung, dann gilt für eine homogene Leitung, sofern ihre Länge,

verglichen mit der Wellenlänge, klein ist, nach ²⁰⁾):

$$a = \omega \sqrt{L_2 C_2} \quad ; \quad Z = \sqrt{\frac{L_2}{C_2}} \quad (3)$$

und Gleichung (2) wird mit (3):

$$Z = \frac{Z_1 + j \omega L_1}{1 + Z_1 j \omega C_2} \quad (4)$$

32. DER UEBERTRAGER AM RX-METER.

321. K l e i n e V e r l u s t e .

Lassen sich die Verluste und die Induktivität der Messzelle vernachlässigen (s.u.), dann folgt aus (31.4) für die an der Brücke gemessene Kapazität C

$$C = \frac{C_1 + C_2}{1 - \omega^2 L_2 C_1} \quad (1)$$

worin C_1 die Kapazität der Messzelle bedeutet.

Die praktisch gemessene Differenz der Kapazität der gefüllten und der leeren Messzelle (s.242) wird mit (1)

$$\Delta C = C_{1L} (\epsilon' - 1) \frac{1 + \omega^2 L_2 C_2}{1 - \omega^2 L_2 C_{1L} (\epsilon' + 1) + \omega^4 L_2^2 \epsilon' C_{1L}} \quad (2)$$

Die Messung (s. 323) ergab für die verwendete Messzelle und ihre Zuleitung: $L_2 = 5.9$ NHy und $C_{1L} = 0.73$ pF. Das letzte Glied im Nenner von (2) wird bei der höchsten verwendbaren Frequenz von 250 MHz mit diesen Werten $4 \cdot 10^{-3}$ und lässt sich innerhalb der Messgenauigkeit der Brücke vernachlässigen. Damit lässt sich der Realteil ϵ' der Dielektrizitätskonstanten berechnen nach

$$\epsilon' = 1 + \frac{\Delta C}{C_{1L}} \cdot \frac{1 - \omega^2 L_2 C_{1L} (\epsilon' + 1)}{1 + \omega^2 L_2 C_2} = 1 + \frac{\Delta C}{C_{1L}} \cdot K \quad (3)$$

Im Korrekturglied K lässt sich ϵ' mit genügender Genauigkeit unkorrigiert einsetzen.

322. M ä s s i g e V e r l u s t e .

Uebersteigt die Leitfähigkeit G_1 der Messzelle nicht 10^{-2} Ohm^{-1} , dann folgt aus (31.4) in der (321.3) zugrundeliegenden Näherung:

$$C = \frac{C_1 + C_2 - L_2 G_1^2}{1 - \omega^2 L_2 C_1} \quad (1)$$

und

$$G = G_1 \cdot \frac{1 + \omega^2 L_2 C_2}{(1 - \omega^2 L_2 C_1)^2} \quad (2)$$

Ist die Leitfähigkeit kleiner als $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}$, dann geht (1) innerhalb der Messgenauigkeit der Brücken über in (321.1); aus (1) folgt für die praktisch gemessene Differenz der Ablesungen

$$\Delta C = C_{1L} (\epsilon' - 1) \frac{1 + \omega^2 L_2 C_2}{1 - \omega^2 L_2 C_1 (\epsilon' + 1)} - L_2 G_1^2 \quad (3)$$

und daraus lässt sich der Realteil der Dielektrizitätskonstanten berechnen nach

$$\epsilon' = 1 + \frac{\Delta C + L_2 G_1^2}{C_{1L}} \cdot \frac{1 - \omega^2 L_2 C_{1L} (\epsilon' + 1)}{1 + \omega^2 L_2 C_2} \quad (4)$$

323. B e s t i m m u n g d e r
Z u l e i t u n g s i n d u k t i v i t ä t .

Gleichung (321.2) lässt sich in die folgende Form umschreiben:

$$\frac{1}{\Delta C} = \frac{1}{C_{1L} (\epsilon - 1)} \cdot \frac{1 - \omega^2 L_2 C_{1L} (\epsilon + 1)}{1 + \omega^2 L_2 C_2} \quad (1)$$

Der Nenner unterscheidet sich sehr wenig von 1 (s.u.). Bricht man daher die Binomialentwicklung des Nenners nach dem ersten Gliede ab,

dann geht (1) über in

$$\frac{1}{\Delta C} = \frac{1}{C_n(\epsilon-1)} - \nu^2 \cdot 4\pi^2 L_2 \left[\frac{C_2}{C_n(\epsilon-1)} + \frac{\epsilon+1}{\epsilon-1} \right] \quad (2)$$

Trägt man also $1/\Delta C$ gegen das Quadrat der Frequenz auf, dann erhält man eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten einer Eichsubstanz die Leerkapazität der Messzelle berechnet werden kann. Ihre Steigung b hängt von der Dielektrizitätskonstanten der Eichsubstanz ab. Aus (2) folgt:

$$b(\epsilon-1) = 4\pi^2 L_2(\epsilon+1) + 4\pi^2 L_2 \frac{C_2}{C_n} \quad (3)$$

Führt man demnach die Auftragung nach (2) für Eichsubstanzen von verschiedenen Dielektrizitätskonstanten aus, und trägt man das Produkt $b(\epsilon-1)$ gegen $\epsilon+1$ auf, dann erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Zuleitungsinduktivität, und aus deren Achsenabschnitt die Zuleitungskapazität berechnet werden können.

Zur Bestimmung der Zuleitungsinduktivität wurde die Auftragung nach (2) für Azeton und vier Mischungen von Dioxan mit Azeton bzw. Aethanol ausgeführt und aus (3) ergab sich $L_2 = 5.91 \pm 0.16$ NHy. Der Achsenabschnitt der Geraden (3) erwies sich als nicht signifikant verschieden von Null (Signifikanz 5%). Dies bedeutet, dass die Zuleitungskapazität mit dieser Sicherheit 0.8 pF nicht übersteigt. Sie lässt sich deshalb innerhalb der Messgenauigkeit des Instrumentes in den oben abgeleiteten Formeln vernachlässigen.

Gleichung (2) gilt nur unter der Voraussetzung, dass der Realteil der Dielektrizitätskonstanten der Eichsubstanz innerhalb des verwendeten Intervalls von der Frequenz unabhängig ist. Innerhalb der Messgenauigkeit des Instrumentes ist dies erfüllt, wenn die Relaxationszeit 10^{-11} s nicht überschreitet. Bei den verwendeten Eichsubstanzen ist dies der Fall.

33. Berechnung des Uebertragers an der Kapazitätsmessbrücke GR 716-C.

Der Versuch zur Messung der Induktivität der Uebertrager zu den beiden Messzellen, die in Verbindung mit der General Radio-Messbrücke Verwendung gefunden haben, ergab, dass ihre Induktivität die Messresultate bei Frequenzen bis zu 1 MHz nicht messbar beeinflusst. Die Gleichung (321.1) geht für diese Uebertrager daher über in

$$C = C_1 + C_2 \quad (1)$$

Die zur Messzelle parallele Zuleitungskapazität macht eine Korrektur des in 45 berechneten Verlustfaktors D nötig. Aus (221.5) folgt für den Verlustfaktor D_1 der Zelle

$$D_1 = \frac{C}{C_1} D = \frac{C_1 + C_2}{C_1} D \quad (2)$$

Gleichung (2) ermöglicht nötigenfalls eine Erweiterung des Messbereiches der Brücke für den Verlustfaktor (s.45) durch Parallelschaltung einer weiteren Kapazität zur Messzelle.

4. AUSWERTUNG DER MESSUNGEN AN DER GR - BRUECKE.

41. Abkürzungen.

411. ABLESUNGEN AN DER BRUECKE.

| angeschlossene Impedanz | C-Kond. Brücke | D-Kond. Brücke |
|---|----------------|----------------|
| keine | C'_0 | D'_0 |
| Koaxialleitung bis Kreuzkopf | C'_3 | |
| Zelle leer ¹⁾ | C'_L | |
| Zelle mit Eichsubstanz ¹⁾ | C'_e | |
| Zelle mit zu messender Substanz ¹⁾ | C'_v | D'_v |

¹⁾ samt Koaxialleitung.

Die Ablesungen am C-Kondensator der Brücke verstehen sich bereits korrigiert nach der mit der Brücke gelieferten Eich-tabelle.

412. KAPAZITÄTEN UND VERLUSTFAKTOREN.

| Impedanz | Kapazität | Verlustfaktor |
|------------------------------|-----------|---------------|
| Koaxialleitung bis Kreuzkopf | C_3 | |
| Zelle leer mit Zuleitung | C_L | |
| Zelle gefüllt mit Zuleitung | C_V | D_V |
| Zelle leer | C_{1L} | |
| Zelle gefüllt | C_{1V} | D_{1V} |
| Zuleitung allein | C_2 | |

42. K o n t r o l l e d e r N u l l a b l e s u n g e n .

Die gut reproduzierbare Unterbrechung der Zuleitung am Kreuzkopf gestattet die Beobachtung der Verschiebung der Nullablesung C'_0 in Funktion der Zeit.

Zu diesem Zweck wurde die Kapazität der Zuleitung bis zum Kreuzkopf, unmittelbar nachdem die Zelle angeschlossen worden war, möglichst genau gemessen. Immer, wenn im Laufe der Messung wieder Zimmertemperatur erreicht war, wurde die Zuleitung neuerdings am Kreuzkopf unterbrochen und die Nullablesung C'_0 wurde aus C_3 und C'_3 zurückgerechnet nach

$$C'_0 = C'_3 + C_3 \quad (1)$$

Bei der Auswertung der Messresultate nach 45 wurde dann das Mittel der so bestimmten Nullablesungen verwendet. Zur Orientierung über die von der Zeit verursachte Varianz von C'_0 wurde diese Kontrolle während einer Woche täglich ausgeführt. Eine Varianzanalyse ergab eine frequenzunabhängige Streuung von $4.1 \cdot 10^{-2}$ pF.

43. B e s t i m m u n g d e r L u f t k a p a z i t ä t d e r M e s s z e l l e .

Zur Eichung diente n-Heptan (purum, Fluka, St.Gallen), welches in einer Podbielniak-Kolonnen unter einem Rücklaufverhältnis von 1:50 destilliert worden war (Kp. 97°).

Für sieben ungefähr äquidistante Temperaturniveaus zwischen 25° und -85°C und 8 ungefähr logarithmisch äquidistante Frequenzniveaus von 100 Hz bis 300 kHz wurde die Luftkapazität nach der Gleichung

$$C_{11} = \frac{C'_i - C'_e}{\epsilon_e - 1} \quad (1)$$

berechnet. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten für n-Heptan wurden aus ²⁾ entnommen.

Die so erhaltenen Werte von C_{11} wurden einer Zweifaktoren-Varianzanalyse unterworfen. Diese lieferte die Abhängigkeit der Luftkapazität von der Temperatur und vom Logarithmus der Frequenz. Fast immer zeigte die letztere keinen signifikanten Einfluss. Dagegen war die Temperaturabhängigkeit, entgegen der Voraussage nach (22.1), stets hoch signifikant. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das Teflon-Isolationsstück, die Aufhängung des Zellkerns und der V4A-Stahl, aus welchem die Messzelle besteht, (s.22), verschiedene Ausdehnungskoeffizienten besitzen, welche ihrerseits wieder in verschiedener Weise temperaturabhängig sind. Dies hat zur Folge, dass die Eintauchtiefe des Zellkerns eine komplizierte Funktion der Temperatur ist. In der Gleichung (22.1) wird die Eintauchtiefe h jedoch als konstant vorausgesetzt. Ferner ist es niemals möglich, mit Hilfe der in 22 beschriebenen Aufhängung des Zellkerns zu erreichen, dass Zellkern und Aussenzylinder genau koaxial liegen, was ebenfalls eine Voraussetzung von (22.1) darstellt.

Bei der durch die Äquidistanz der Temperaturniveaus ermöglichten Zerlegung der Varianz in ihre linearen, quadratischen, kubischen und ev. höheren Komponenten erwiesen sich meist alle Komponenten bis zur kubischen als signifikant, sodass eine Ausgleichsrechnung vierten oder höheren Grades bei nur sieben Niveaus wenig sinnvoll erschien. Um die Temperaturabhängigkeit von C_{11} zu ermitteln, wurde deshalb zwischen den Mitteln über alle Frequenzen linear interpoliert. Bei allen Versuchen fiel auf, dass C_{11} zwischen 10° und -40° ein Minimum und in der Gegend von -70° ein Maximum durchlief. Bei einer mittleren Luftkapazität von etwa 14.6 pF betrug die maximale Änderung von C_{11} mit der Temperatur etwa ± 0.2 pF, entsprechend 1.5%. Die Temperaturabhängigkeit ist also relativ klein. Die Reststreuung betrug nie mehr als $8 \cdot 10^{-2}$ pF.

44. Bestimmung der Zuleitungskapazität.

Da sich der Verlustwinkel der leeren Zelle als unmessbar klein herausgestellt hatte, liess sich die Zuleitungskapazität aus der unter 43 beschriebenen Messreihe mit (33.1) leicht berechnen nach

$$C_2 = C'_0 - (C'_1 + C_{1L}) \quad (1)$$

Wenn für C_{1L} eine Ausgleichsrechnung durchgeführt worden war, dann wurden die daraus hervorgegangenen Werte in (1) eingesetzt.

Die nach (1) berechneten Rohwerte der Zuleitungskapazität wurden wieder einer Varianzanalyse unterworfen, die die Ermittlung der Temperatur- und der Frequenzabhängigkeit zum Ziele hatte. Dabei erwiesen sich beide Faktoren stets als hoch signifikant. Die Zuleitungskapazität änderte sich in Funktion der Frequenz nie um mehr als 0.5% bei einem Mittelwert von etwa 52 pF. Diese Frequenzabhängigkeit ist schwer erklärlich, da die Kapazität einer Koaxialleitung von der Frequenz unabhängig sein sollte.

Die Zerlegung der Varianz nach dem Logarithmus der Frequenz ergab meist die Signifikanz der linearen und der quadratischen Komponente. Die Abhängigkeit der Zuleitungskapazität vom Logarithmus der Frequenz wurde daher durch eine quadratische Ausgleichsrechnung ermittelt.

Allen Messungen gemeinsam war, dass die Zuleitungskapazität zwischen 10^0 und -40^0 ein Maximum und bei etwa -70^0 ein Minimum durchlief. Es ist bemerkenswert, dass diese Extrema an denselben Stellen liegen, wie diejenigen von C_{1L} .

Die Zerlegung der von der Temperatur verursachten Varianz in ihre Komponenten ergab wiederum meist die Signifikanz aller Komponenten bis zur kubischen. Die Temperaturabhängigkeit von C_2 wurde deshalb wieder durch lineare Interpolation zwischen den Mitteln über alle Frequenzen berücksichtigt.

Wechselwirkungsterme traten nur selten auf, und dann nur zwischen den linearen Komponenten. Die Signifikanz war stets klein (5%). Es war daher zu verantworten, die Wechselwirkungsterme zu vernachlässigen.

45. Berechnung von Kapazität und Verlustfaktor.

451. KLEINE VERLUSTFAKTOREN.

Ist der Verlustfaktor D_v der an der Brücke angeschlossenen Impedanz kleiner als 0.1, dann gilt mit (2411.2) nach ⁴⁾

$$C_v = C'_0 - C'_v = \Delta C \quad (1)$$

und mit (2411.3)

$$D_v = \frac{C'_0}{\Delta C} \Delta D \quad (2)$$

wobei

$$\Delta D = \frac{\nu}{\nu_0} (D'_v - D'_0) \quad (3)$$

wenn ν_0 die Eichfrequenzen der Brücke sind.

Der relative Fehler von ΔC kann nach (1) dadurch verkleinert werden, dass man den Zellkern so gross wie möglich wählt, sodass C gross wird. Die Genauigkeit der Messung von D_v steigt nach (2), wenn man das Verhältnis $C'_0/\Delta C$ seinem minimalen Werte von 1 nähert. Andererseits bietet die Wahl eines grossen Kapazitätsverhältnisses die Möglichkeit, grössere Verlustfaktoren zu messen. Die Brücke gestattet lediglich die Messung von Verlustfaktoren bis zum Höchstwert von 0.56 $C'_0/\Delta C$. Da im Laufe der Untersuchungen Verlustfaktoren von weit über 1 auftraten, erwies es sich als unumgänglich, das Kapazitätsverhältnis wesentlich über 1 zu halten. Der Referenzkondensator, der C'_0 bestimmt, wurde deshalb zu 1000 pF gewählt und die Leerkapazität der Zelle zu etwa 15 pF, sodass das Kapazitätsverhältnis bei einer Dielektrizitätskonstanten von 20 den Wert 2.8 überstieg.

Die Wahl eines hohen Frequenzverhältnisses gestattet nach (3) ebenfalls eine Vergrösserung des Messbereiches für den Verlustfaktor. Jedoch ist damit ein Genauigkeitsverlust verbunden, indem dann der Ablesefehler in D'_v und vor allem die nicht leicht kontrollierbare Verschiebung der Nullablesung D'_0 im Laufe einer Messung stärker ins Gewicht fallen. Trotzdem war es nicht zu umgehen, das Verhältnis der Frequenzen stets zwischen 0.3 und dem nach ⁴⁾ erlaubten Maximalwert von 3 zu halten, sodass Verlustfaktoren bis gegen 3 messbar blieben.

452. MITTLERE VERLUSTFAKTOREN.

Die Formeln, nach denen die Berechnung von C_v und D_v vorgenommen werden muss, wenn der Verlustfaktor zwischen 0.1 und 1 liegt, sind in ⁴⁾ angegeben. Es ist zu beachten, dass nach 221 eine Parallellleitfähigkeit vorliegt. Für die Genauigkeit und den Messbereich des Verlustfaktors gilt das unter

451 Erwähnte. Die in ⁴⁾ aufgeführten Korrekturfaktoren verursachen eine Verkleinerung von C_v und eine Vergrößerung von D_v . Diese Korrekturen überstiegen in den unter Ziffer 6 diskutierten Messungen in keinem Fall 30%.

453. HOHE VERLUSTFAKTOREN.

Ist D_v grösser als 1, dann müssen weitere Korrekturen angebracht werden. Da diese in ⁴⁾ nicht eben einfach umschrieben sind, sollen die dann gültigen Formeln hier wiedergegeben werden. Es sei

$$D_0^* = (D_0' + D_0) \frac{1}{2} \quad (1)$$

$$D_v^* = (D_v' + D_0') \frac{1}{2} \quad (2)$$

worin

$$D_0 = 3.4 \cdot 10^{-2} \frac{v}{v_0} \quad (3)$$

und

$$a = D_0^* - \frac{C_v'}{\Delta C} \cdot \Delta D = D_v^* - \frac{C_0'}{\Delta C} \Delta D \quad (4)$$

dann gilt

$$C_v = \Delta C \frac{1 + a D_v^*}{1 + D_v^{*2}} \quad (5)$$

$$D_v = \frac{C_0'}{\Delta C} \frac{\Delta D}{1 + a \cdot D_v^*} \quad (6)$$

Da a negativ ist, wirken die Korrekturen in derselben Richtung wie die unter 542 erwähnten. Im Rahmen der unter 6 diskutierten Messungen traten Verlustfaktoren über 1 relativ selten, hauptsächlich bei der Untersuchung von Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen und tiefen Frequenzen auf. Die Korrekturen nach (5) und (6) erreichten dabei 55%.

5. BERECHNUNG DER RELAXATIONSZEITEN.

Die einzigen sicheren Aussagen über das dielektrische Verhalten eines Körpers erlaubt die Ausmessung eines vollständigen Cole-Diagramms, welches seinerseits Auskünfte über das Spektrum der Relaxationszeiten zu liefern vermag.

Die Relaxationszeiten von verdünnten Lösungen, für die die einfache Relaxationstheorie von Debye gilt, und von reinen polaren Flüssigkeiten von niedriger Viskosität, sind von der Grössenordnung von 10^{-11} s. Die kritischen Frequenzen liegen also im Mikrowellen- und Dezimeterwellengebiet, sodass die entsprechenden Messtechniken mit ihrem experimentellen Aufwand und ihren Schwierigkeiten angewendet werden müssen. Speziell verursacht die Ausmessung des dielektrischen Verhaltens über breite Frequenzbänder in diesem Gebiet einen erheblichen experimentellen Aufwand.

Die Relaxationszeiten von hochviskosen polaren Flüssigkeiten und von Festkörpern mit freier Dipolorientierung liegen höher, doch muss auch im Gebiet der Radiofrequenzen oft ein so breites Frequenzband durchgemessen werden, dass der Messbereich vieler Kapazitätsbrücken nicht ausreicht. Schliesslich liegen die Relaxationszeiten vieler Festkörper in der Grössenordnung von 10^{-3} s und weniger, sodass aus experimentellen Gründen (störende Leitfähigkeiten wegen Verunreinigungen u.a.m.) nur der Hochfrequenzteil des Cole-Diagramms ausgemessen werden kann.

Aus diesen Gründen werden die dielektrischen Eigenschaften oft aus dem Verhalten bei Frequenzen abgeschätzt, die gegenüber den kritischen sehr hoch oder sehr tief liegen. Wie jeder Extrapolation wohnt diesem Vorgehen jedoch stets eine gewisse Unsicherheit inne.

51. Auswertung von kompletten Cole-Diagrammen.

511. AUSGLEICHSRECHNUNG FUER KREISBOEGEN.

Die experimentell gefundenen Werte von ϵ' und ϵ'' , sowie die Frequenzen, sind stets mit einem gewissen Messfehler behaftet. Auf Grund der graphischen Auftragung lässt sich meist entscheiden, ob ein einziger Cole-Mechanismus vorliegt, oder ob die Kurve eine Ueberlagerung mehrerer Cole-Bögen darstellt, wie sie z.B. von Cole²¹⁾ beobachtet worden sind. Um nun für einen einzelnen Cole-Mechanismus denjenigen Kreisbogen zu finden,

der die experimentell gefundene Punkteschar am bestem approximiert, kann eine Ausgleichsrechnung durchgeführt werden.

Eine Formel für die Bestimmung der Koordinaten des Mittelpunktes und des Radius des besten Cole-Kreises aus den Messresultaten konnte in der Literatur nicht aufgefunden werden.

Die gesuchten Koordinaten des Mittelpunktes seien x_0 und y_0 , und der Radius sei r . Der Abstand eines Punktes mit den Koordinaten ξ'_i und ξ''_i vom Kreis sei $g_i - r$, worin g_i der Abstand dieses Punktes vom Kreismittelpunkt sein soll. Nach der Regel von den kleinsten Quadraten ist nun derjenige Kreis zu finden, für den

$$E = \sum_i (g_i - r)^2 \quad (1)$$

den minimalen Wert annimmt. Diese Forderung ist nicht leicht exakt zu erfüllen, da die Rechnung auf ein unlineares System führt. Dagegen kann man leicht erreichen, dass

$$E' = \sum_i (g_i^2 - r^2)^2 = \sum_i [(\xi'_i - x_0)^2 + (\xi''_i - y_0)^2 - r^2]^2 \quad (2)$$

zu einem Minimum wird. Weil aber

$$g_i^2 - r^2 = 2r(g_i - r) + (g_i - r)^2 \quad (3)$$

ist, so gilt, sofern die Abweichungen der Punkte vom Kreis klein sind, wenn also

$$g_i - r \ll 2r \quad (4)$$

ist, die Näherung

$$g_i^2 - r^2 = 2r(g_i - r) \quad (5)$$

Minimalisiert man also E' statt E , dann erhält man praktisch denselben Kreis.

Aus den Bedingungen für das Minimum

$$\frac{\partial E'}{\partial x_0} = 0 ; \frac{\partial E'}{\partial y_0} = 0 ; \frac{\partial E'}{\partial r} = 0 \quad (6)$$

ergibt sich für die gesuchten Parameter das folgende Gleichungssystem

$$\begin{aligned} a \sum \varepsilon_i'^2 + b \sum \varepsilon_i' \varepsilon_i'' + c \sum \varepsilon_i' &= \sum \varepsilon_i' (\varepsilon_i'^2 + \varepsilon_i''^2) \\ a \sum \varepsilon_i' \varepsilon_i'' + b \sum \varepsilon_i''^2 + c \sum \varepsilon_i'' &= \sum \varepsilon_i'' (\varepsilon_i'^2 + \varepsilon_i''^2) \\ a \sum \varepsilon_i' + b \sum \varepsilon_i'' + c \cdot n &= \sum (\varepsilon_i'^2 + \varepsilon_i''^2) \end{aligned} \quad (7)$$

worin

$$a = 2x_0 ; b = 2y_0 ; c = r^2 - x_0^2 - y_0^2 \quad (8)$$

Mit Hilfe von x_0 , y_0 , und r können leicht die Nullstellen ε_0 und ε_∞ berechnet werden.

512. BERECHNUNG DER RELAXATIONSZEIT UND DES COLE-PARAMETERS AUS VOLLSTAENDIGEN COLE - BOEGEN.

Aus den Koordinaten des Mittelpunktes und den Nullstellen ergibt sich sofort der Cole-Parameter h nach

$$h = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{y_0}{x_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{y_0}{\varepsilon_0 - x_0} \quad (1)$$

Sind u und v die Abstände eines Punktes im Cole-Diagramm von ε_∞ und ε_0 , dann gilt, mit $n = 1 - h$, wie man leicht zeigen kann

$$\frac{v}{u} = \tau_0^n \omega^n \quad (2)$$

Trägt man also das Verhältnis u/v gegen ω^n auf, dann erhält man eine Gerade, deren Steigung τ_0^n beträgt, und daraus ergibt sich die Relaxationszeit τ_0 .

Im einfachen Debye-Fall ist $h = 0$, und (2) liefert direkt τ_0 . Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Relaxationszeiten wird im folgenden Sehnenmethode genannt.

52. Auswertung von unvollständigen Cole-Diagrammen.

521. BERECHNUNG DES COLE-PARAMETERS.

Der Cole-Parameter kann oft mit genügender Genauigkeit aus dem graphisch ermittelten Winkel der Tangente in ϵ_0 resp. in ϵ_{∞} berechnet werden. Besser bestimmte Werte lassen sich auf rechnerischem Wege gewinnen.

5211. Berechnung aus dem Niederfrequenzteil.

Für die Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors gilt nach Cole ¹¹⁾:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})(\omega\tau_0)^n \sin(n\frac{\pi}{2})}{\epsilon_0 [1 + (\omega\tau_0)^n \cos(n\frac{\pi}{2})] + \epsilon_{\infty} [(\omega\tau_0)^n \cos(n\frac{\pi}{2}) + (\omega\tau_0)^{2n}]} \quad (1)$$

Differieren die Messfrequenzen von der kritischen sehr stark, gilt also:

$$(\omega\tau_0)^{-2n} \ll 1; \quad \epsilon_0 (\omega\tau_0)^{n-1} \cos(n\pi/2) \ll 1 \quad (2)$$

dann geht (1) mit (221.5) über in

$$\frac{G}{\epsilon'} = (2\pi)^{n+1} C_L \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s} \tau_0^n \sin(n\frac{\pi}{2}) \nu^{n+1} \quad (3)$$

Logarithmieren von (3) liefert:

$$\log \frac{G}{\epsilon'} = (n+1) \log \nu + \text{Konst} \quad (4)$$

und der Cole-Parameter lässt sich aus der Steigung der Geraden (4) berechnen. Ändert sich ϵ' im verwendeten Frequenzintervall nicht messbar mit der Frequenz,

dann geht (4) über in

$$G = (2\pi)^{n+1} C_L(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_0^n \sin(n\frac{\pi}{2}) \nu^{n+1} \quad (5)$$

und der Cole-Parameter ergibt sich aus der Auftragung von $\log G$ gegen $\log \nu$.

5212. Berechnung aus dem Hochfrequenzteil.

Unter den Bedingungen

$$(\omega \tau_0)^{2n} \ll 1 ; \epsilon_0 (\omega \tau_0)^n \cos(n\frac{\pi}{2}) \ll 1 \quad (1)$$

geht (5211.1) über in

$$\frac{G}{\epsilon^h} = (2\pi)^h C_L \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} \tau_0^{h-1} \sin(n\pi/2) \nu^h \quad (2)$$

Die Auftragung von $\log G/\epsilon^h$ gegen $\log \nu$ liefert direkt den Cole-Parameter. Weicht ϵ^h im verwendeten Frequenzintervall nicht messbar von ϵ_∞ ab, dann geht (1) über in

$$G = (2\pi)^h C_L (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_0^{h-1} \sin(n\pi/2) \nu^h \quad (3)$$

und h ergibt sich aus der logarithmierten Gleichung (3).

522. BERECHNUNG DER RELAXATIONSZEIT
BEI VERSCHWINDENDEM COLE-PARAMETER.

5221. Beide Nullstellen bekannt.

Die für Frequenzen, die gegenüber der kritischen klein sind, gültige Gleichung (5211.2) geht für den Fall einer einzigen Relaxationszeit über in

$$\frac{G}{\epsilon^2} = 4\pi^2 C_L \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \tau \nu^2 \quad (1)$$

Aus der Steigung $b_{G, \epsilon'}$ der Geraden, die man erhält, wenn man G/ϵ' gegen das Quadrat der Messfrequenz aufträgt, lässt sich nach (1) die Relaxationszeit berechnen, sofern beide Nullstellen des Cole-Diagramms bekannt sind.

Sind die Messfrequenzen so klein, dass sich ϵ' nicht messbar von ϵ_0 unterscheidet, dann geht (1) über in

$$G = 4\pi^2 C_1 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau \nu^2 \quad (2)$$

Die Steigung der entsprechenden Geraden liefert wiederum die Relaxationszeit.

Aus Gleichung (5211.1) lassen sich analoge Vereinfachungen ableiten für den Fall, dass die Messfrequenzen gegenüber der kritischen hoch sind ¹⁷⁾.

5222. Nur statische Dielektrizitätskonstante und Niederfrequenzteil des Cole-Diagramms bekannt.

Kennt man das Verhalten der komplexen Dielektrizitätskonstante nur in der Nähe von ϵ_0 , dann kann man aus (5221.1) und (5221.2) noch keine sicheren Schlüsse auf die Relaxationszeit ziehen, da man für ϵ_∞ einen geschätzten Wert einsetzen müsste. In diesem Falle kann man jedoch zum Ziele kommen, indem man eine weitere Extrapolation vornimmt.

Die Gleichung von Debye für die Frequenzabhängigkeit von ϵ' im Falle des Vorliegens einer einzigen Relaxationszeit kann in die folgende Form umgeschrieben werden:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_\infty \omega^2 \tau^2 + \epsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

Wegen der Annahme (5211.1) lässt sich (1) nach der Binomialreihe entwickeln. Die erste Näherung liefert:

$$\epsilon' = \epsilon_0 - 4\pi^2 \tau^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \nu^2 \quad (2)$$

Trägt man also ϵ' gegen das Quadrat der Frequenz auf, dann ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $b_{\epsilon'}$. Die Abweichung von der Linearität kann man aus der zweiten Näherung abschätzen:

$$\epsilon' = \epsilon_0 - 4\pi^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\nu^2 + 16\pi^4\tau^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\nu^4 \quad (3)$$

Mit Hilfe von (5221.1) und mit einem geschätzten Wert von ϵ_∞ lässt sich die Relaxationszeit abschätzen. Sind die Abweichungen von der Linearität in (2) merklich, dann lassen sie sich mit Hilfe dieses Rohwertes der Relaxationszeit durch Berücksichtigung des letzten Gliedes in (3) mit oft genügender Genauigkeit auskorrigieren.

Durch Vergleich von (2) und (5221.1) ergibt sich für die Relaxationszeit die folgende einfache Formel:

$$\tau = -\frac{C_L}{\epsilon_0} \cdot \frac{b_{\epsilon'}}{b_{\epsilon'}} \quad (4)$$

Gleichung (4) lässt sich allerdings nur verwenden, wenn die recht schwache Abhängigkeit des Realteils der Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz bei den relativ niedrigen Frequenzen mit genügender Genauigkeit ausgemessen werden kann.

M e s s u n g e n.

6. D I E L E K T R I S C H E E I G E N S C H A F T E N
E I N I G E R R I N G H O M O L O G E R
A L I Z Y K L I S C H E R K E T O N E
M I T G E R I N G E R Z A H L V O N C - A T O M E N
B E I N I E D R I G E N F R E Q U E N Z E N.

Es wurden Zyklopentanon, Zyklohexanon und Zykloheptanon zwischen -130° und $+25^{\circ}$ bei Frequenzen bis maximal 300 kHz untersucht.

Es gelangte der unter 21 beschriebene Thermostat und die unter 22 ausführlich beschriebene Messzelle in Verbindung mit der in Fig.3 dargestellten Koaxialleitung und der General-Radio-Kapazitätsmessbrücke (s. 241, 33 und 4) zur Verwendung.

61. H e r k u n f t u n d R e i n i g u n g
d e r S u b s t a n z e n.

Zyklopentanon und Zykloheptanon wurden über das Semikarbazon gereinigt. Alle Substanzen wurden durch zweimalige, azeotrope Destillation mit Benzol vom Wasser befreit und durch Destillation in einer Podbielniak-Kolonne (ca. 80 theoretische Böden, Rücklaufverhältnis zwischen 1:30 und 1:50) bei Normaldruck oder leicht reduziertem Druck gereinigt. Es handelte sich durchweg um käufliche Präparate (Fluka, St.Gallen).

62. Z y k l o p e n t a n o n.

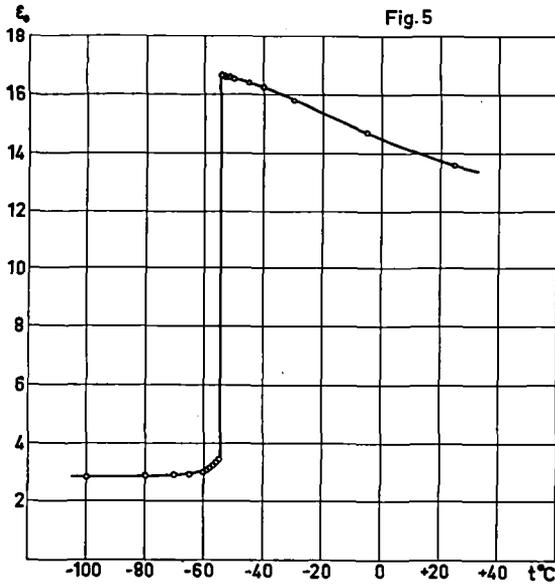
White und Bishop ⁵⁾ haben das dielektrische Verhalten von Zyklopentanon bei tiefen Temperaturen untersucht. Sie fanden, dass das Verhalten unterhalb des von ihnen bestimmten Schmelzpunktes von -51°C dem eines aliphatischen Ketons analog ist: Die Dielektrizitätskonstante sinkt nach ihren Messungen von 16,3 oberhalb des Schmelzpunktes un stetig auf 2,83. Freie Dipolorientierung tritt demnach nicht auf.

Die eigenen Messungen bestätigen dieses Verhalten (s. folgende Tabelle und Fig.5)

| Temperatur °C | Dielektrizitäts- konstante |
|------------------|-------------------------------|
| +25 | 13,58 |
| - 5 | 14,68 |
| -30 | 15,75 |
| -40 | 16,18 |
| -45 | 16,37 |
| -50 | 16,50 |
| -51,5 | 16,55 |
| -53 | 16,58 |
| -54 | 16,59 |
| -55 | 3,38 |
| -56 | 3,33 |
| -57 | 3,18 |
| -58 | 3,08 |
| -59 | 3,02 |
| -60 | 3,00 |
| -65 | 2,93 |
| -70 | 2,88 |
| -80 | 2,86 |
| -100 | 2,84 |

Da die dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers noch nicht näher untersucht werden konnten, kann noch nichts über die Existenz eines Relaxationsmechanismus, wie er im Falle von Zykloheptanon vermutet wurde, ausgesagt werden. Um den Einfluss der Eigenleitfähigkeit auf die Dielektrizitätskonstante auszuschalten, wurde über den ganzen Temperaturbereich die höchste in ⁴⁾ empfohlene Messfrequenz von 300 kHz verwendet.

Die Resultate von White und Bishop ⁵⁾ werden in der folgenden Tabelle den eigenen gegenübergestellt.



| Autor | Sdp. | Smp. | Dielektrizitätskonst. b. Smp. | |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------------|------|
| | | | flüss. | fest |
| White u. Bishop ⁵⁾ | 130,7-130,8 | -51° | 16,3 | 2,84 |
| eigene Arbeit | 127-128 | -54,5 ⁰¹) ²⁾ | 16,59 | 3,38 |

¹⁾ aus dem Verhalten der DK

²⁾ unkorrigierte Temperaturmessung

Nach den eigenen Messungen steigt die statische Dielektrizitätskonstante mit sinkender Temperatur gegen den Schmelzpunkt immer langsamer (Fig.5); ein Verhalten, das eine zunehmende Strukturierung der flüssigen Phase vermuten lässt.

Zwischen -60° und -55°C steigt die Dielektrizitätskonstante des Festkörpers mit steigender Temperatur von 3,0 auf 3,4. Dieser Effekt kann seine Erklärung darin finden, dass, wie im Falle der höheren Homologen, ein Relaxationsmechanismus vorliegt. (Premelting)

63. Z y k l o h e x a n o n.

631. MESSUNGEN VON WHITE UND BISHOP.

White und Bishop ⁵⁾, pg. 12 haben das dielektrische Verhalten von Zyklohexanon zwischen Raumtemperatur und -130° untersucht.

Sie beobachteten den für polare Flüssigkeiten charakteristischen Anstieg der statischen Dielektrizitätskonstanten mit sinkender Temperatur bis zum Schmelzpunkt, den sie zu -40° bestimmten. Dort fanden sie einen Sprung von 19,9 auf 20,2. Der Festkörper scheint also innere Rotation aufzuweisen.

Die Richtigkeit der Messungen von White und Bishop bei noch tieferen Temperaturen begegnet gewissen Zweifeln. Mit sinkender Temperatur fanden sie zunächst ein weiteres Ansteigen der statischen Dielektrizitätskonstanten des Festkörpers. Unterhalb -80° fanden sie starke Dispersion und mit sinkender Temperatur wachsende Verluste. Cole und Cole ⁸⁾, pg. 345, haben aus den von White und Bishop gemessenen Werten der komplexen Dielektrizitätskonstanten bei -130° ein Cole-Diagramm konstruiert, aus dem die Relaxationszeit τ_0 zu etwa $2 \cdot 10^{-7}$ s und der Cole-Parameter zu etwa 0,55 abgeschätzt werden kann.

Beim weiteren Senken der Temperatur beobachteten White und Bishop ein rasches, und monotones Fallen der Dielektrizitätskonstanten bis auf einen Wert von etwa 3 unterhalb -130° . Wurde die Temperatur wieder erhöht, dann fanden sie bis etwa -80° einen konstanten Wert der Dielektrizitätskonstanten von etwa 3 und zwischen -80° und -60° ein langsames Ansteigen bis auf einen Wert von 5,1. Eine merkliche Dispersion konnten sie im Frequenzintervall zwischen 3 und 100 kHz nicht beobachten. Zwischen -60° und -55° stieg die Dielektrizitätskonstante gemäss ihren Angaben rasch, jedoch stetig, auf 21,6, um bei weiterer Temperaturerhöhung den gleichen Verlauf wie bei sinkender Temperatur aufzuweisen.

Elektrische Hysteresis, wie sie von White und Bishop im Falle des Zyklohexanons gefunden wurde, ist ein Anzeichen dafür,

dass ein thermodynamisch instabiles System vorlag. Aehnliche Effekte sind von Baker und Smyth an Isobutylbromid und Isoamylbromid beobachtet worden⁹⁾.

Zur Bildung von unterkühlten Phasen neigen vor allem jene polaren Flüssigkeiten, die oberhalb der Schmelztemperatur z.B. wegen weitgehender Assoziation, eine schon fast so dichte Packung wie im Festkörper aufweisen, und welche keine kubischen Gitter bilden. Messungen an Gläsern und unterkühlten Phasen können aber kaum grosses Interesse beanspruchen, weil die physikalischen Eigenschaften solcher Systeme von der Vorgesichte abhängig sind.

Wahrscheinlich haben White und Bishop die unterkühlte Hochtemperaturphase des Festkörpers, die vielleicht sogar verglaste Bezirke aufwies, beobachtet. Der Fall der Dielektrizitätskonstanten unter -130° weist daraufhin, dass sich das Gitter der Tieftemperaturphase des Festkörpers, wenn auch wahrscheinlich mit vielen Fehlbaustellen und vielleicht auch nicht ganz vollständig, ausgebildet hat. Die letzte Vermutung wird durch die Unschärfe des Uebergangspunktes besonders nahegelegt.

632. MASSNAHMEN ZUR VERHINDERUNG VON UNTERKUEHLUNGEN.

Um die durch unterkühlte Phasen verursachten Schwierigkeiten zu umgehen, wurde im Laufe der eigenen Messungen zunächst langsam soweit gekühlt, bis ein Sprung der Dielektrizitätskonstanten bis auf wenige Einheiten auftrat. Dieser Sprung trat bei zwei Versuchen bei ungefähr -70° auf. In einem dritten Versuch konnte bis auf -130° kein Sinken der Dielektrizitätskonstanten bemerkt werden. Die eigenen Erfahrungen haben bestätigt, dass die Gefahr von Unterkühlungen im Falle des Zyklohexanons tatsächlich gross ist.

Nach dem Auftreten des erwähnten Sprunges war die Gewissheit vorhanden, dass mindestens Kristallkeime vorhanden waren. Die Temperatur wurde dann wieder bis etwa 5° unter den Schmelzpunkt erhöht und dort einige Stunden stabilisiert, damit sich zunächst das Gitter der Hochtemperaturphase möglichst fehlerfrei

ausbilden konnte. Dann wurde die Temperatur wieder soweit gesenkt, dass der Sprung in der Dielektrizitätskonstanten neuerdings auftrat. Dort wurde sie wiederum einige Stunden stabilisiert, um auch eine fehlerfreie Ausbildung der Tieftemperaturphase zu ermöglichen. Erst dann wurde die Temperatur auf den niedrigsten interessierenden Wert gesenkt, und die Messung in Angriff genommen. Unter Durchlaufen einer Folge von konstanten Werten wurde die Temperatur im Laufe der Messung gesteigert. Bei diesem Vorgehen bestand die Gefahr, unterkühlte Phasen zu erhalten, nicht. Dagegen war die Entstehung überhitzter Phasen denkbar.

Da diese im allgemeinen nicht lange existenzfähig sind, konnte so bei langsamem Vorgehen die Bildung thermodynamisch unstabiler Phasen vermieden werden.

633. EIGENE RESULTATE.

Zusammenfassend lässt sich über die Resultate der eigenen Messungen folgendes sagen: Festes Zyklohexanon besitzt eine Hochtemperaturphase mit freier Dipolorientierung und eine Tieftemperaturphase, die wahrscheinlich eine stark gehinderte Orientierung der Dipole aufweist. Der Phasenumwandlungspunkt liegt bei $-53,5^{\circ}$ C.

Da die flüssige Phase und die Hochtemperaturphase des Festkörpers ein ganz verschiedenes dielektrisches Verhalten aufweisen als die Tieftemperaturphase, sollen diese beiden Typen im folgenden getrennt behandelt werden.

6331. Flüssige Phase und Hochtemperaturphase des Festkörpers.

63311. Uebersicht

Die dielektrischen Relaxationszeiten der flüssigen Phase, sowie diejenigen der Hochtemperaturphase des Festkörpers sind von der Grössenordnung von 10^{-11} bis 10^{-9} s. Diejenigen Verluste, die auf diesen Relaxationsmechanismus zurückzuführen sind, entziehen sich unterhalb 300 kHz der Messung. Es wurden jedoch bereits unterhalb dieser Frequenz kleine Verlustwinkel beobachtet.

Mit sinkender Frequenz stieg der Verlustfaktor der Flüssigkeit und des Festkörpers mit freier Dipolorientierung sogar stark an, um bei 100 Hz den Wert 2 gelegentlich zu übersteigen. Dieser Effekt kann kaum wohl anders als durch eine Ionenleitfähigkeit erklärt werden. Es könnte sich dabei um Wasserstoffionen handeln, die von dem in sehr geringem Masse enolisierten Keton abdissoziiert sind. Es wurde deshalb nach (22.1) die Paralleleitfähigkeit berechnet, und aus den nach (22.1) zurückgerechneten geometrischen Abmessungen der Messzelle wurde ferner die spezifische Leitfähigkeit berechnet. Die Resultate sind in der Tabelle pg. 42 zusammengestellt.

63312. Verlauf der statischen Dielektrizitätskonstanten
mit der Temperatur.

Wie bei allen polaren Flüssigkeiten steigt die statische Dielektrizitätskonstante mit sinkender Temperatur an (Fig.6). Beim Schmelzpunkt, für den eine eigene Bestimmung -32° lieferte, sinkt die Dielektrizitätskonstante nicht auf ihren Ultrarotwert ab, sondern macht im Gegenteil einen Sprung von 0,9 Einheiten nach oben. Wie White und Bishop bereits diskutiert haben, muss im Festkörper (I) also tatsächlich freie Orientierung der Dipole stattfinden. Der Sprung der Dielektrizitätskonstanten beim Schmelzpunkt dürfte in der un stetigen Erhöhung der Dichte seine Erklärung finden.

Beim Auftragen der statischen Dielektrizitätskonstanten gegen die reziproke Temperatur, zeigt es sich, dass die Dielektrizitätskonstante, der Onsager'schen Theorie entsprechend, ungefähr eine lineare Funktion der reziproken Temperatur ist (Fig.7). Dies gilt jedoch im Festkörper nicht mehr, indem die Dielektrizitätskonstante dieser Phase langsamer ansteigt. Vielleicht kann dieser Effekt mit der Theorie von Fröhlich-Kirkwood beschrieben werden.

| Temp. °C | Leitf. Ohm ⁻¹ | spez.Leitf. Ohm ⁻¹ .cm ⁻¹ | Phase | ε' 300kHz | ε ₀ White & Bishop | ε ₀ Richards & Shipley |
|-------------|-----------------------------|--|--|--------------|-------------------------------------|---|
| 25 | 3,38.10 ⁻⁶ | 1,94.10 ⁻⁸ | | 15,78 | 15 | 18,2 |
| 10 | 4,47 | 2,56 | | 16,65 | 16 | |
| -10 | 3,00 | 1,72 | flüs- sig | 18,16 | 17,5 | |
| -20 | 2,34 | 1,34 | | 18,93 | 18,2 | |
| -30 | 1,65 | 0,95 | | 19,84 | 19 | |
| -32 | 1,60.10 ⁻⁶ | 0,92.10 ⁻⁸ | Fp | 20,0 | | |
| -32 | 2,45.10 ⁻⁷ | 1,40.10 ⁻⁹ | fest mit Di- polori- entier- ung (PhaseI) | 20,9 | | |
| -35 | 2,25 | 1,29 | | 21,15 | | |
| -40 | 1,95 | 1,12 | | 21,54 | | |
| -45 | 1,76 | 1,01 | | 21,84 | 20,8 | |
| -50 | 1,44.10 ⁻⁷ | 0,83.10 ⁻⁹ | | 22,19 | | |
| -57 | | | fest (PhaseII) | 2,71 | | |
| -60 | | | | 2,67 | | |
| -65 | s.6332 | s.6332 | | 2,61 | | |
| -80 | | | | 2,60 | | |
| -90 | | | | 2,50 | ca.3 | |

63313. Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit
in Funktion der Temperatur.

Die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit erwies sich als lineare Funktion der Temperatur. Beim Schmelzpunkt sinkt die spezifische Leitfähigkeit um einen Faktor 6.6, um dann bis zum Uebergangspunkt wieder linear zu verlaufen (Fig.8). Die Beweglichkeit der Ionen im Festkörper ist demnach (erwartungsgemäss) bedeutend kleiner. Die Existenz einer spezifischen Leitfähigkeit von der Grössenordnung der beobachteten muss wohl mit dem lockeren Gitter der Hochtemperaturphase des Festkörpers im Zusammenhang stehen.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass Cole ¹¹⁾ für Azeton bei Zimmertemperatur eine spezifische Leitfähigkeit von $0,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gefunden hat, während in den international

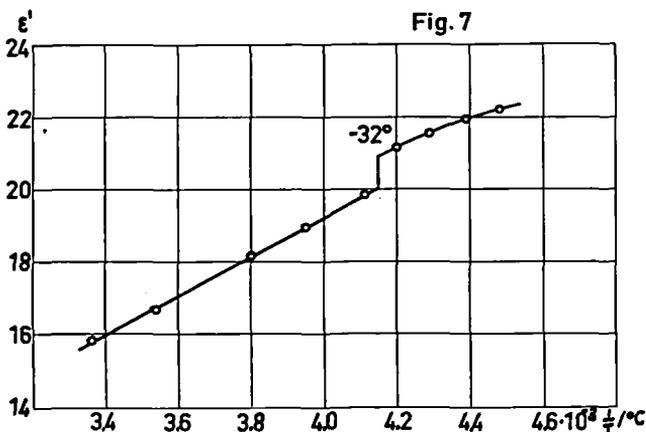
critical tables Werte zwischen 2 und $12 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben sind.

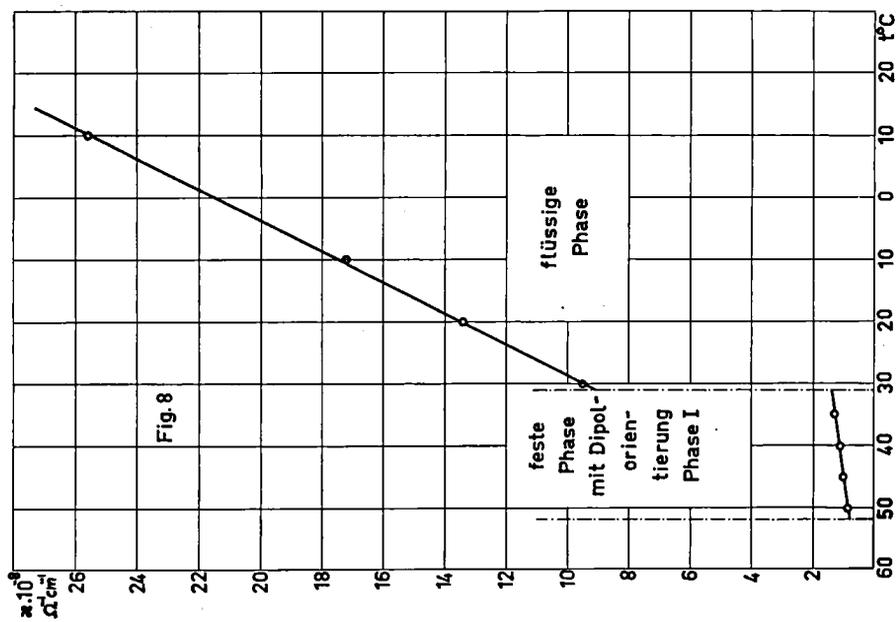
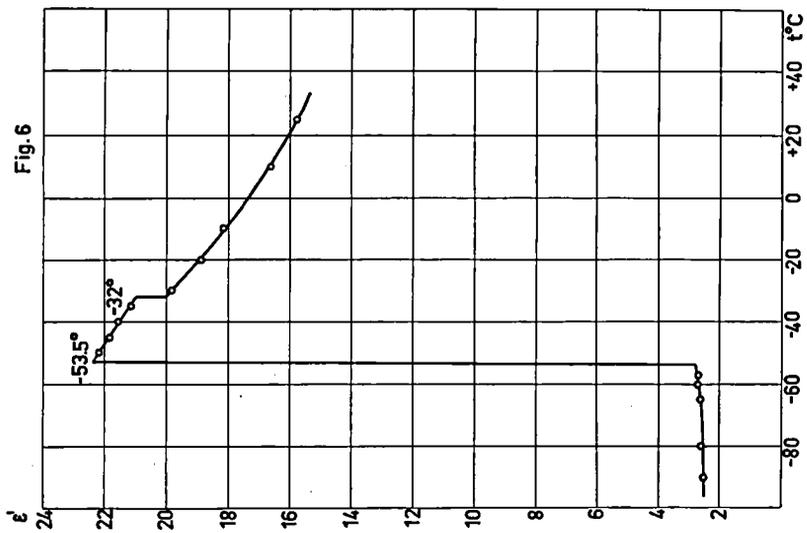
6332. Tieftemperaturphase des Festkörpers.

Unterhalb des Uebergangspunktes absorbiert Zyklohexanon immer noch. Die grösste Leitfähigkeit, die bei -57° , also unmittelbar unter dem Uebergangspunkt, gefunden wurde, war mit $1,36 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ allerdings um einen Faktor 11 kleiner als in der Hochtemperaturphase.

Eine Cole-Auftragung liefert für -57° einen Bogen, der vermuten lässt, dass die Absorption der Tieftemperaturphase einem Relaxationsmechanismus zuzuschreiben ist. Wegen der grossen Unsicherheit in der Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstanten, und wegen des unbekanntes Einflusses der Ionenleitfähigkeit musste auf eine Abschätzung der Relaxationszeit auf Grund dieses Bogens verzichtet werden. Die den tiefsten Frequenzen entsprechenden Punkte dürften wegen der sicher vorhandenen Ionenleitfähigkeit zu hoch liegen. Aus dem Winkel der Tangente im Punkte ϵ_{∞} mit der reellen Achse wurde der Cole-Parameter zu 0,3 abgeschätzt.

Mit sinkender Temperatur steigt die Relaxationszeit so rasch, dass aus den Messwerten keine Schlüsse mehr gezogen werden konnten.





64. Z y k l o h e p t a n o n.

In der Literatur liegen bisher noch keine Resultate von dielektrischen Messungen an Zykloheptanon vor.

641. MESSMETHODIK.

Das Vorgehen zur Vermeidung unterkühlter Phasen war dem unter 632 beschriebenen vollkommen analog. Die Tendenz zur Bildung unterkühlter Phasen schien geringer zu sein, als im Falle des Zyklohexanons. So trat der Sprung der Dielektrizitätskonstanten beim Kühlen schon einige wenige Grade unter dem Uebergangspunkt auf.

642. RESULTATE.

6421. Uebersicht.

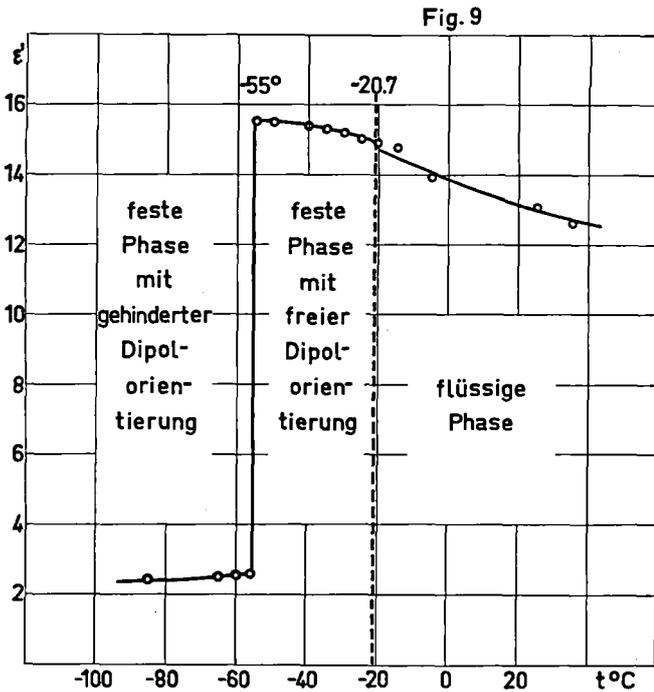
Die dielektrischen Eigenschaften von Zykloheptanon sind denjenigen des Sechsringketons völlig analog (Fig.9).

| Temp. °C | Leitfähigkeit Ohm ⁻¹ | spez.Leitf. Ohm ⁻¹ cm ⁻¹ | Phase | ε' (300 kHz) |
|-------------|------------------------------------|---|---|-----------------|
| 25° | | | flüssig | 13,16 |
| - 5° | | | | 13,83 |
| -15° | | | | 14,83 |
| -25° | 2,47.10 ⁻⁷ | 1,42.10 ⁻⁹ | fest mit freier Di- polorien- tierung (Phase I) Uebergangs- punkt | 14,99 |
| -30° | 1,83 | 1,05 | | 15,17 |
| -35° | 1,35 | 0,78 | | 15,31 |
| -40° | 0,95 | 0,54 | | 15,42 |
| -50° | 0,71 | 0,41 | | 15,50 |
| -55° | 0,81 | 0,47 | | 15,50 |
| -56° | | | fest mit gehinderter Dipolorien- tierung (Phase II) | 2,60 |
| -60° | | | | 2,55 |
| -65° | | | | 2,52 |
| -85° | | | | 2,43 |

Der Festkörper weist eine Hochtemperaturphase mit freier Dipolorientierung auf, während diese in der Tieftemperaturphase stark gehindert zu sein scheint. Die Leitfähigkeiten der Flüssigkeit und der Hochtemperaturphase des Festkörpers sind von der gleichen Größenordnung wie im Falle des Zyklohexanons.

6422. Hochtemperaturphase des Festkörpers.

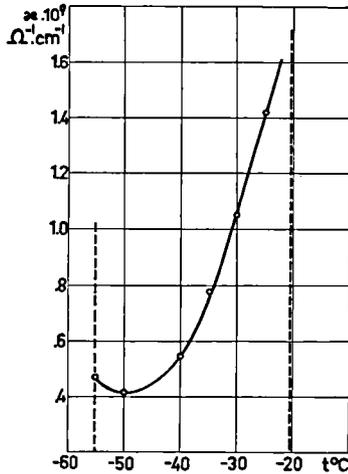
Die Dielektrizitätskonstante der Hochtemperaturphase des Festkörpers steigt mit sinkender Temperatur nur langsam, wie im Falle des Zyklohexanons. (Fig.9).



Die Kurve ist nach oben konvex. Zwischen -50° und -55° bleibt die Dielektrizitätskonstante innerhalb des Messfehlers sogar konstant. Beim Uebergangspunkt von $-55,5^{\circ}$ sinkt sie unstetig auf 2,60 bei 300 kHz.

Die Leitfähigkeit der Hochtemperaturphase (Fig.10) sinkt

Fig.10



zwischen -20° und -40° ungefähr linear mit der Temperatur ab, um bei etwa -50° ein Minimum zu durchlaufen. Der erneute Anstieg bis zum Uebergangspunkt kann mit der Gitterumwandlung beim Uebergangspunkt zusammenhängen.

6423. Tieftemperaturphase des Festkörpers.

Wie das Sechsringketon weist Zykloheptanon auch unterhalb des Uebergangspunktes noch immer eine gewisse Absorption auf.

| Temp. °C | Frequenz kHz | ϵ' | ϵ'' |
|---------------|-----------------|-------------|--------------|
| -56° | 300 | 2,603 | 0,019 |
| | 100 | 2,610 | 0,044 |
| | 30 | 2,644 | 0,126 |
| | 10 | 2,714 | 0,300 |
| | 3 | 2,994 | 0,712 |
| | 1 | 3,558 | 1,449 |
| | 0,3 | 5,185 | 2,681 |
| -60° | 300 | 2,545 | 0,009 |
| | 100 | 2,556 | 0,080 |
| | 30 | 2,581 | 0,082 |
| | 10 | 2,621 | 0,185 |
| | 1 | 3,130 | 1,074 |
| | 0,3 | 4,375 | 2,249 |

Eine Cole-Auftragung der komplexen Dielektrizitätskonstanten bei -56° und -60° liefert annähernd Kreisbögen (Fig.11 und 12).

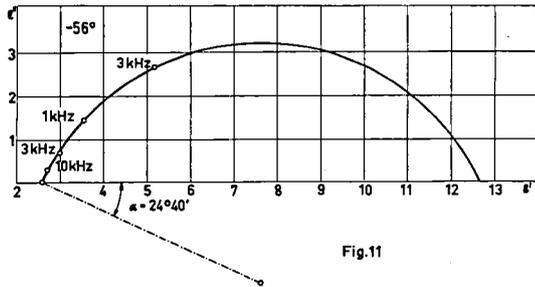


Fig.11

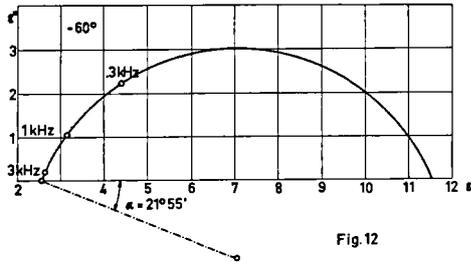


Fig.12

Der Mittelpunkt und die Nullstellen dieser Bögen wurden graphisch ermittelt, und die Bestimmung der Relaxationszeiten wurde nach der Sehnenmethode vorgenommen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Temp. | h | ϵ_0 | ϵ_{∞} | τ_0 | ν_{kr} |
|---------------|-------|--------------|---------------------|------------------------------|------------|
| -56° | 0,274 | 12,7 | 2,60 | $4,0 \cdot 10^{-3} \text{s}$ | 40 Hz |
| -60° | 0,244 | 11,5 | 2,55 | $2,6 \cdot 10^{-3} \text{s}$ | 62 Hz |

Die Relaxationszeit bei der tieferen Temperatur ist niedriger, was mit den Erfahrungen nicht übereinstimmt. Die extrapolierten Werte der Nullstellen des Cole-Bogens sind jedoch nicht eben genau, da der störende Einfluss der Eigenleitfähigkeit nicht bekannt ist. Daher ist die Genauigkeit der angegebenen Relaxationszeiten gering. Ihre Angabe hat nur den Wert einer Abschätzung.

Immerhin dürfte der Beweis erbracht sein, dass unterhalb des Uebergangspunktes immer noch eine, wenn auch stark gehinderte Orientierung der Dipole stattfindet.

Bei tieferen Temperaturen wird die Konstruktion von Cole-Bögen unmöglich, da die Relaxationszeit mit sinkender Temperatur stark ansteigt und da die Messpunkte infolgedessen immer näher an ϵ_{∞} heranrücken. Es scheint also, dass der Relaxationsmechanismus mit sinkender Temperatur langsam einfriert. Es ist denkbar, dass jedoch bei tieferer Temperatur schliesslich ein zweiter Uebergangspunkt erreicht wird, unterhalb dessen die Dipolorientierung völlig blockiert ist. Ob es sich so verhält, kann man mit dielektrischen Methoden kaum mehr entscheiden. Dagegen dürfte der Verlauf der spezifischen Wärme darüber Aufschluss geben, da mit einem weiteren Uebergangspunkt ein Sprung in der spezifischen Wärme verbunden sein muss. Auch die Röntgenstrukturanalyse könnte diese Frage eventuell beantworten. Die Aufnahme einer Erwärmungskurve gab über die Existenz eines tieferliegenden Uebergangspunktes keinen Aufschluss.

7. DIELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
EINIGER RINGHOMOLOGER
ALIZYKLISCHER KETONE
IN FLUESSIGER PHASE
BEI HOHEN FREQUENZEN.

Da zur Zeit weder über aliphatische, noch über alizyklische Ketone zuverlässige Messungen an den reinen Flüssigkeiten im Dispersionsgebiet vorliegen (Messungen an Azeton s.u.a. ²²⁾ und ²³⁾), schien es von Interesse, das dielektrische Verhalten einiger Substanzen zu untersuchen, die dieser Gruppe angehören.

Es soll im folgenden über Messungen an einigen Ringketonen mit kleiner und mittlerer Zahl von Gliedern in flüssiger Phase in der Umgebung der Zimmertemperatur berichtet werden.

71. MESSTECHNIK UND AUSWERTUNG.

Zur Ausführung der Messungen stand ein RX-Meter der Boonton Radio Corp. (s.242) zur Verfügung. Da die Induktivität der Zuleitung zur Messzelle bei den hohen Frequenzen bis 250 MHz die Messresultate wesentlich beeinflusst (s.3), musste die Zuleitung äusserst kurz gehalten werden. Dies hatte zur Folge, dass die Messzelle in guten thermischen Kontakt mit der Brücke gelangte, sodass das ganze Instrument auf die Messtemperatur gebracht werden musste. Es konnte daher ein Temperaturintervall von 15° bis maximal 45°C bestrichen werden.

Da die Schmelzpunkte der niedriggliedrigen Ringketone unter, oder in der Gegend der Zimmertemperatur liegen, war es möglich, ihr Verhalten in flüssiger Phase innerhalb dieses Temperaturintervalls zu untersuchen.

Die Relaxationszeiten der zur Untersuchung gelangenden Substanzen erwiesen sich als so klein, dass die Extrapolationsmethoden angewendet werden mussten, die in 52 abgeleitet worden sind.

Die statische Dielektrizitätskonstante wurde nach (323.2) rechnerisch extrapoliert.

72. ZYKLOPENTANON, ZYKLOHEXANON UND ZYKLOHEPTANON.

Es erwies sich, dass die reellen Dielektrizitätskonstanten der flüssigen Ringketone mit fünf bis sieben Ringgliedern bei Messfrequenzen bis 250 MHz nicht messbar von ihrem statischen Wert abweichen. Es gelang jedoch, zur Berechnung der Relaxationszeit die Änderung der Leitfähigkeit mit der Frequenz heranzuziehen.

In der Tabelle, pg. 51, sind die Resultate der Messungen zusammengestellt.

Die statischen Dielektrizitätskonstanten wurden zu rund 2% höher bestimmt als die mit der Schering-Brücke gemessenen (s.62 bis 64), was auf eine Differenz in den Eichungen der Luftkapazitäten der beiden Messzellen zurückzuführen sein dürfte.

| Temp. °C | Zyklopentanon | | Zyklohexanon | | Zykloheptanon | |
|-------------|---------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| | ϵ_0 | $\tau \cdot 10^{11} \text{s}$ | ϵ_0 | $\tau \cdot 10^{11} \text{s}$ | ϵ_0 | $\tau \cdot 10^{11} \text{s}$ |
| 15 | 14,21 | 1,12 | 16,67 | 1,71 | 13,83 | 1,26 |
| 20 | 14,03 | 1,02 | 16,35 | 1,64 | 13,42 | 1,33 |
| 25 | 13,83 | 1,00 | 16,06 | 1,54 | 13,19 | 1,25 |
| 30 | 13,68 | 1,00 | 15,79 | 1,51 | 12,98 | 1,26 |
| 35 | | | 15,50 | 1,43 | 12,62 | 1,22 |

In beiden Fällen war die Eichung u. a. mit Hilfe von Azeton vorgenommen worden. Wahrscheinlich weisen die beiden Zellen etwas verschiedene Benetzbarkeiten auf. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die aus V2A-Stahl hergestellte Messzelle, welche in Verbindung mit dem RX-Meter Verwendung gefunden hat, durch Spuren von Verunreinigungen wie z.B. von Essigsäure im Azeton oberflächlich sehr schwach ankorrodiert war.

Der Cole-Parameter wurde für jedes Keton bei der höchsten und tiefsten Temperatur nach (5211.4) berechnet, und in keinem Fall erwies er sich als signifikant verschieden von Null (Signifikanz 5%). Dies bedeutet, dass es möglich ist, das dielektrische Verhalten dieser Verbindungen im niederfrequenten Dispersionsgebiet mit einer einzigen Relaxationszeit zu beschreiben.

Die Frequenzunabhängigkeit des Realteils der Dielektrizitätskonstanten im durchgemessenen Frequenzintervall hat zur Folge, dass die Berechnung der Relaxationszeit auf Grund von (5222.4) nicht möglich ist. Es musste zu diesem Zweck Gleichung (5221.2) verwendet werden, in welche für den Ultrarotwert der Dielektrizitätskonstanten eine Zahl eingesetzt werden musste, die aus andern Messungen abzuschätzen war. Wie in 63 und 64 dargestellt, fällt der Realteil der Dielektrizitätskonstanten von Zyklohexanon und von Zykloheptanon beim Uebergangspunkt auf den der Elektronen- und Atompolarisation entsprechenden Wert von rund 2,6. Da die optische Dielektrizitätskonstante verhältnismässig wenig temperaturabhängig ist, war es naheliegend,

diesen Wert zur Berechnung der Relaxationszeiten der Flüssigkeiten zu verwenden. Auch für die übrigen Ketone wurde der Ultrarotwert der Dielektrizitätskonstanten zu 2,6 angenommen. Von der Möglichkeit der Verwendung des Brechungsindex im sichtbaren Gebiet, etwa der D-Linie, wurde aus dem Grund abgesehen, weil ein völlig unbekannter Teil der Atompolarisation darin nicht enthalten ist.

Die mit Hilfe von (5221.2) berechneten Relaxationszeiten weisen eine maximale absolute Unsicherheit von $\pm 20\%$ auf. Der grösste Fehler rührt von der Unsicherheit in der optischen Dielektrizitätskonstanten her. Setzt man z.B. den Ultrarotwert für Zyklopentanon gleich 3.4, dann werden die Relaxationszeiten dieser Substanz um rund 10% grösser.

Die relative Genauigkeit der Relaxationszeiten von ein und derselben Substanz bei verschiedenen Temperaturen dürfte wesentlich besser sein. So überstieg die Streuung der Steigung der Gleichung (5221.2) entsprechenden Geraden in keinem Fall 4% .

Aus dieser Diskussion der Messfehler folgt, dass die aus den in der obigen Tabelle zusammengestellten Messungen folgenden Unterschiede in den Relaxationszeiten der einzelnen Ketone, sowie in deren Temperaturabhängigkeit signifikant sind.

Erwartungsgemäss weist Zyklopentanon die niedrigsten Relaxationszeiten auf, was im Sinne der Debye'schen Dispersionstheorie mit der relativ niedrigen Viskosität und dem verhältnismässig kleinen Molekeldurchmesser im Zusammenhang stehen kann. Bemerkenswert ist, dass Zyklohexanon wesentlich höhere Relaxationszeiten aufweist als Zykloheptanon. Dieser Unterschied kann jedoch kaum in einer entsprechenden Differenz der Viskositäten seine Erklärung finden. Dagegen könnte die Tatsache eine Rolle spielen, dass Zyklohexanon, wie früher festgestellt, ²⁴), mit $3,08$ D ein um $0,04$ D grösseres Dipolmoment besitzt als Zykloheptanon.

Damit kann auch die wesentlich grössere Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit des Zyklohexanons z.T. zusammenhängen. Setzt man dafür die Gültigkeit der Eyring'schen Formel

voraus

$$\tau = \frac{A}{T} e^{\frac{B}{T}} \quad (1)$$

worin die Konstante B proportional zur freien Aktivierungsenthalpie des Relaxationsprozesses ist, dann liefern die Messungen für Zyklohexanon eine etwa dreimal grössere Aktivierungsenthalpie als für Zyklopentanon und Zykloheptanon. Ein so grosser Effekt kann allerdings wohl kaum mit dem erwähnten Unterschied in den Dipolmomenten dieser Molekeln allein erklärt werden.

73. ZYKLOOKTANON UND ZYKLODEKANON.

Die Relaxationszeiten der Ketone mit acht und zehn Ringgliedern liegen viel höher als diejenigen der Zyklanone mit weniger C-Atomen, demzufolge beginnt der Realteil der Dielektrizitätskonstanten im bestrichenen Frequenzintervall bereits zu sinken. Da sich der Cole-Parameter für beide Substanzen als nicht signifikant von Null verschieden herausstellte, wurde zur Berechnung der Relaxationszeiten die Gleichung (5221.1) verwendet. Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Temp. °C | Zyklooktanon Fp.42° | | Zyklodekanon Fp.25° | |
|-------------|---------------------|------|---------------------|------|
| | | | | |
| 30 | — | — | 11,91 | 1,41 |
| 35 | — | — | 11,61 | 3,13 |
| 45 | 13,71 | 3,16 | — | — |

Ein Versuch, zur Eliminierung der optischen Dielektrizitätskonstanten die Formel (5222.4) anzuwenden, scheint aussichtslos. Die Aenderung im Realteil der Dielektrizitätskonstanten erwies sich nämlich als so klein, dass die Unsicherheit der in 3 diskutierten Korrekturen für die Residuen der Schaltung stark ins Gewicht fällt. Die ausgemessene Frequenzabhängigkeit von ϵ' ist demzufolge mit zu grossen systematischen Fehlern behaftet.

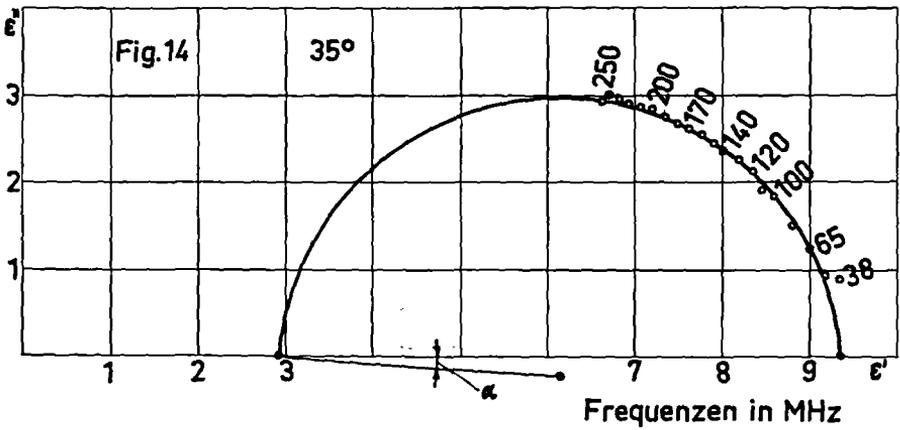
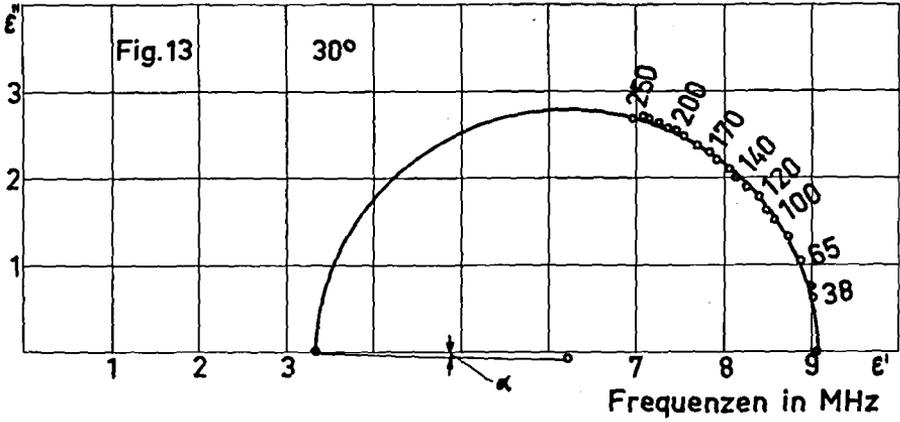
Da der Schmelzpunkt von Zyklooktanon bei 42°C liegt, war es aus den oben erwähnten Gründen lediglich möglich, die Relaxationszeit der flüssigen Phase bei einer einzigen Temperatur (45°C) zu messen. Wegen der hohen Temperatur, auf welche die Brücke gebracht werden musste, ist diese Messung noch etwas unsicherer als die übrigen.

Bemerkenswert ist, dass die Relaxationszeit von Zyklo-dekanon mit steigender Temperatur zu steigen scheint. Wie sich aus der obigen Diskussion der Messfehler ergibt, ist dieser Effekt sicher signifikant. Möglicherweise hängt er zusammen mit Umordnung der Flüssigkeitsstruktur in dem untersuchten, knapp über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturbereich.

74. ZYKLOTRIDEKANON.

Die Relaxationszeiten des flüssigen Zyklotridekanons liegen so hoch, dass bereits die Konstruktion eines Cole-Bogens auf Grund der Messwerte bei 1 bis 250 MHz möglich ist. Die aus den Messungen berechneten Werte für Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten wurden einer Ausgleichsrechnung nach 511 unterworfen. Die so bestimmten Cole-Bögen sind in Fig. 13 und 14 wiedergegeben. Zur Berechnung der Relaxationszeiten gelangte die Sehnenmethode zur Anwendung. Zwecks Prüfung der auf Gleichung (5211.2) basierenden Extrapolationsmethode wurden die Relaxationszeiten aus den Messwerten für Frequenzen zwischen 38 und 150 MHz berechnet. Für diese erwies sich die Abhängigkeit des Verhältnisses G/ϵ' von ν^2 als linear. Der Ultrarotwert der Dielektrizitätskonstanten wurde in beiden Fällen gleich 2,9 gesetzt, und die Cole-Parameter wurden den aus den Koordinaten der Mittelpunkte der Cole-Bögen berechneten gleichgesetzt. Die Resultate dieser Rechnungen sind in der Tabelle, pg.55, zusammengestellt.

Die Extrapolationsmethode liefert um etwa 20% tiefere Werte als die Sehnenmethode. Die Extrapolation aus den Cole-Bögen liefert für die optische Dielektrizitätskonstante bei 35° einen wesentlich höheren Wert als bei 30° .



| Temp. °C | ϵ_0 | ϵ_{∞} | x_0 | y_0 | h 10^2 | $\tau \cdot 10^{10}$ Bogen | $\tau \cdot 10^{10}$ extrap. |
|-------------|--------------|---------------------|-------|-------|---------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 30 | 9,34 | 2,91 | 6,13 | -0,24 | 4,64 | 4,31 | 3,81 |
| 35 | 9,08 | 3,32 | 6,20 | -0,08 | 1,78 | 5,01 | 4,00 |
| 40 | 9,06 | | | | | | |
| 45 | 8,89 | | | | | | |

Ob dieser Effekt signifikant ist, oder ob ihn die Unsicherheit der Extrapolation vortäuscht, ist schwer zu entscheiden. Falls der Effekt reell ist, muss noch ein zweiter Relaxationsmechanismus mit einer sehr viel kleineren Relaxationszeit vorliegen, wie er im Falle der festen Phase von Zyklotridekanon beobachtet werden konnte (s.7).

Wie im Falle des Zyklodekanons liegen die Relaxationszeiten bei 35° höher als bei 30°. Auch im Falle des Zyklotridekanons kann eine Änderung in der Flüssigkeitsstruktur eine Rolle spielen, weil das bestrichene Temperaturintervall knapp über dem Schmelzpunkt liegt.

Der Cole-Parameter ist bei beiden Temperaturen klein. Die Relaxationszeiten sind also dicht um einen Mittelwert geschart. Dass er bei der höheren Temperatur wesentlich kleiner ist als bei der tieferen, widerspricht ebenfalls der Regel. Auch dies kann mit Unterschieden in der Flüssigkeitsstruktur zu tun haben.

8. DIELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN DES ZYKLOTRIDEKANONS UND EINIGER HOMOLOGER ZYKLANONE IN FESTER PHASE.

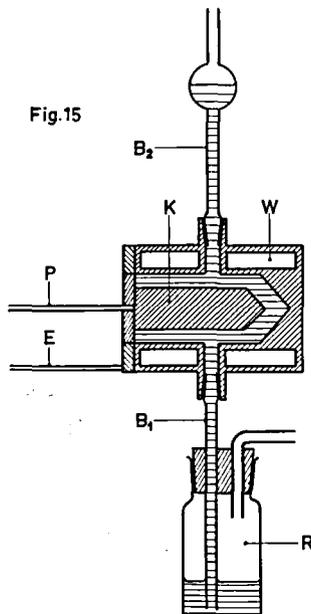
Orientierende Messungen hatten ergeben, dass Zyklotridekanon und andere Ringketone mit mittlerer Gliederzahl im Festkörper freie Dipolorientierung aufweisen müssen, ähnlich wie das bei Zyklohexanon und Zykloheptanon beobachtet worden ist.

Da anzunehmen ist, dass die Potentialbarriären, die sich der Einstellung der Dipole in die Richtung des Feldes entgegenstellen, in einem Festkörper wesentlich höher sind als in der

flüssigen Phase, liegt die Vermutung nahe, dass die kritischen Frequenzen im Falle der höhergliedrigen Zyklanone in fester Phase so tief liegen, dass sie bereits in den Messbereich der für diese Arbeit verfügbaren Brücken fallen. Da der Schmelzpunkt des Zyklotridekanons (27°C) nur wenig über Zimmertemperatur liegt, schien dieser Körper am besten zu einem Versuch geeignet, das dielektrische Verhalten im Dispersionsgebiet in fester Phase zu studieren.

81. MESSTECHNIK UND KORREKTUREN.

Bei tiefen Frequenzen bis 1 MHz gelangte die in 241 und 4 beschriebene und diskutierte Schering-Brücke von General Radio in Verbindung mit einer Messzelle vom üblichen zylindrischen Typus (Fig.15) zur Anwendung, während für höhere Frequenzen bis 250 MHz die gleiche Apparatur verwendet wurde wie zur Ausmessung des dielektrischen Verhaltens der Flüssigkeiten im Dispersionsgebiet (s.7).



Die letztere Messanordnung erwies sich insofern als ungünstig, als die Bildung eines Luftspaltes beim Einfrieren der Substanz in der eng mit der Brücke zusammengebauten Messzelle nicht verhindert werden konnte. Da die Induktivität der Zuleitungen die Messung bei tiefen Frequenzen kaum stört (s.3), war es möglich, die Messzelle von der General Radio-Brücke weiter zu entfernen und so thermisch von der Brücke abzukoppeln. Durch Variation der Einfrierbedingungen gelang es in diesem Fall, die Bildung von Luftspalten in der Messzelle weitgehend zu verhindern. Da sich die Messbereiche der beiden Brücken zwischen 0,6 MHz und 1 MHz überlappen, gelang es dann, die Fehler, die der Luftspalt in der Hochfrequenzmessung verursacht, weitgehend zu eliminieren.

811. E i n f r i e r b e d i n g u n g e n .

Der Anschluss der Messzelle (Fig.15) an die Schering-Brücke von General Radio geschah mit Hilfe der beiden Kupferdrähte P und E. Der mit dem Kern K verbundene Phasenleiter P war dünn gehalten, und gestattete ohne Störung der Brücke eine Unterkühlung des Kerns. Die Flüssigkeit wurde bei einer Zelltemperatur von etwas über 30°C aus dem Reservoir R durch die Bohrung B_1 zugeführt. R liess sich unter leichten Ueberdruck setzen, sodass der Flüssigkeitsspiegel im Rohr B_2 etwa 7 cm über der Zelle gehalten werden konnte. Die Zelle stand also während des Einfriervorganges ständig unter dem Ueberdruck dieser Flüssigkeitssäule.

Aehnlich wie die niedrigeren Ringketone lässt sich Zyklo-tridekanon weitgehend unterkühlen. Diese Eigenschaft wurde ausgenützt, um den Kristallisationsvorgang in der gewünschten Richtung zu steuern. Die Zelle wurde zunächst mit Hilfe eines Kältespeichers rasch auf etwa 15° , also etwa 12 Grad unter den Schmelzpunkt, gekühlt. Gleichzeitig wurde der Kern mit Trockeneis stark unterkühlt. Kristallkeime entstanden daher zuerst beim Kern und die Kristallisation breitete sich wegen der starken Unterkühlung der Flüssigkeit sehr langsam gegen aussen aus.

Dabei konnte die der Dichtedifferenz zwischen flüssiger und fester Phase entsprechende Masse durch die Anschlüsse B_1 und B_2 dem äusseren Mantel des zylindrischen Zellraumes nach zugeführt werden.

812. Korrektur für die vom
Luftspalt verursachten Fehler
in der Hochfrequenzmessung.

Wie sich zeigen lässt, wirkt beim Einfrieren der Substanz in der am RX-Meter verwendeten Messzelle entstandene Luftspalt als Seriekondensator. Seine Kapazität sei C_1 ; diejenige des in der Zelle befindlichen Festkörpers sei C_2 . Aus einer Abschätzung folgt, dass die Leitfähigkeit des Festkörpers bei den Frequenzen, deren Anwendung beide verwendeten Brücken gestatten, so klein ist, dass man in erster Näherung mit einer Reihenschaltung von verlustfreien Kondensatoren rechnen darf. Eine einfache Rechnung liefert mit Hilfe von Gleichung (22.1):

$$C_1 = \frac{C_e C_L (\epsilon' - 1)}{C_L \epsilon' - C_e} \quad (1)$$

und

$$C_2 = \frac{C_e C_L (\epsilon' - 1)}{C_e - C_L} \quad (2)$$

worin C_e die am RX-Meter gemessene Ersatzkapazität der Serie-schaltung und ϵ' die mit Hilfe der Schering-Brücke richtig gemessene reelle Dielektrizitätskonstante des Festkörpers bedeutet.

Die Messungen (s.u.) ergaben für C_1 $21,1 \pm 1$ pF. Dies entspricht einem Luftspalt am Kern von ca. 0,1 mm bei einem Radius des Aussenzylinders von 7 mm und einem Kerndurchmesser von 5 mm. Der relativ grosse Fehler in C_1 kommt im wesentlichen von der Ungenauigkeit der Kapazitätsmessung am RX-Meter bei den tiefsten in diesem Instrument verfügbaren Frequenzen. Berücksichtigt man die Leitfähigkeit des Festkörpers, dann liefert die Rechnung:

$$C_2 = \frac{C_1(C_e - L)}{C_1(C_e - L)} \quad (3)$$

worin

$$L = \left[\frac{G_e}{\omega(C_1 + C_e)} \right]^2 \left(C_1 - \frac{C_1 \cdot C_e}{C_1 + C_e} \right)$$

und für die Leitfähigkeit gilt

$$G_2 = G_e \left(\frac{C_1 + C_2}{C_1} \right)^2 \left(1 + \frac{G_e^2}{\omega^2(C_1 + C_2)^2} \right) \quad (4)$$

Wegen der erwähnten Unsicherheit in C_1 sind die auf Grund von (3) und (4) berechneten Werte für die komplexe Dielektrizitätskonstante mit einem systematischen Fehler behaftet, der die Streuung der Messung wesentlich übersteigt.

82. ZYKLOTRIDEKANON.

821. S t a t i s c h e

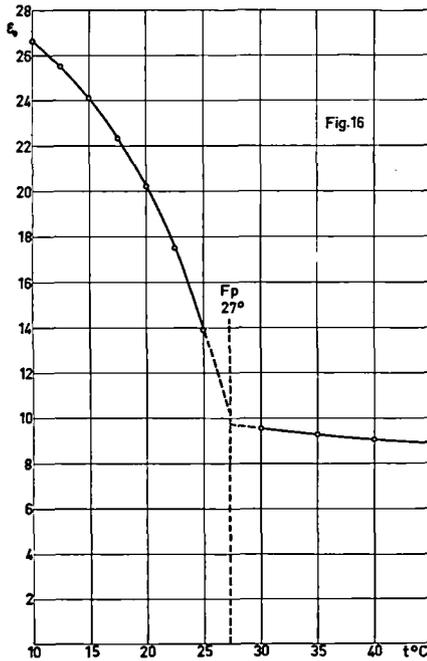
D i e l e k t r i z i t ä t s k o n s t a n t e n .

Die Relaxationszeit des festen Zyklotridekanons erwies sich als so tief, dass die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten und die damit verbundene Absorption bereits in den Messbereich der Schering-Brücke reicht. Bei Messungen unterhalb 10 kHz war wie im Falle der niedrigeren Homologen eine Ionenleitfähigkeit zu beobachten. Da dieser Mechanismus auch die reelle Dielektrizitätskonstante beeinflusst, konnte die statische Dielektrizitätskonstante nicht direkt gemessen werden. Sie musste vielmehr aus den Messungen bei höheren Frequenzen extrapoliert werden. Dies geschah so, dass von den Relaxationsleitfähigkeiten bei höheren Frequenzen zunächst die statische Eigenleitfähigkeit, die aus der Messung des Verlustwinkels bei 1 kHz berechnet worden war, subtrahiert wurde. Mit Hilfe der so korrigierten Messwerte wurde dann das dem Frequenzintervall von 10 bis 1000 kHz entsprechende Stück des Cole-Bogens konstruiert,

und daraus wurde die statische Dielektrizitätskonstante graphisch extrapoliert.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und in Fig.16 graphisch dargestellt.

| | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temp. °C | 25 | 22,5 | 20 | 17,5 | 15 | 12,5 | 10 |
| ϵ_0 | 13,9 | 17,5 | 20,2 | 22,3 | 24,1 | 25,5 | 26,6 |



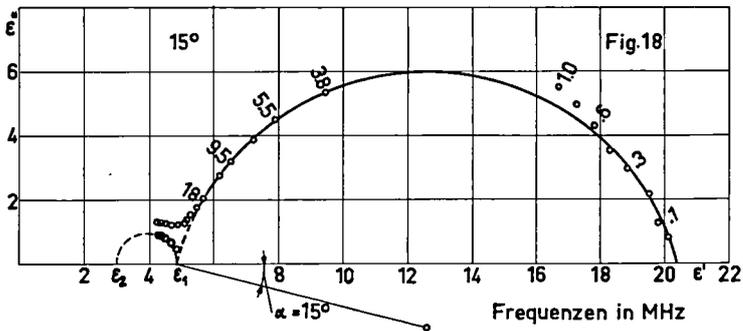
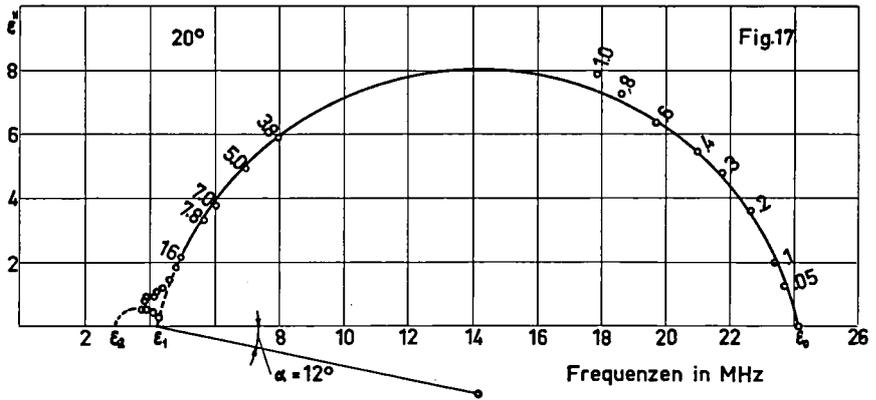
Der starke Anstieg der statischen Dielektrizitätskonstanten mit sinkender Temperatur ist auffällig. Eine theoretische Deutung dieses Effektes könnte vielleicht versucht werden mit Hilfe der Fröhlich-Kirkwood'schen Theorie. Zu diesem Zweck wäre es sehr wünschenswert, die Kristallstruktur dieses Festkörpers zu kennen.

Die Aufnahme einer Erwärmungskurve des Zyklotridekanons im festen Zustand legt die Vermutung nahe, dass bei $-12,5^\circ$ C

ein Uebergangspunkt vorliegt, bei welchem die Dipolorientierung einfriert.

822. D i s p e r s i o n .

In Fig.17 und 18 sind die mit Hilfe der Gleichungen (812.3) und (812.4) korrigierten Werte der komplexen Dielektrizitätskonstanten für 15°C und 20°C in Cole-Diagrammen graphisch dargestellt.



Zwischen 50 kHz und 16 MHz streuen die Punkte um einen Kreisbogen, dessen Mittelpunkt stark unter der reellen Achse liegt. Die Relaxationszeiten sind also über ein relativ breites Band verschmiert. Der Mittelpunkt des Cole-Bogens, sowie der Cole-Parameter wurden graphisch bestimmt, und die nach der Sehnen-

methode erfolgte Auswertung lieferte die in der folgenden Tabelle aufgeführten Relaxationszeiten.

| Temp. °C | ϵ_0 | ϵ_1 | $\tau_{01} \cdot 10^7$ | h | ϵ_{∞} | $\tau_{02} \cdot 10^{10}$ |
|-------------|--------------|--------------|------------------------|-------|---------------------|---------------------------|
| 15 | 24,15 | 4,25 | 1,25 | 0,133 | 3,0 | ca.5 |
| 20 | 20,37 | 4,87 | 1,86 | 0,164 | 3,0 | ca.5 |

Die Relaxationszeiten sind, verglichen mit denjenigen der Flüssigkeiten, sehr gross und scheinen mit steigender Temperatur stark zu fallen. Im Sinne der Eyring'schen Formel dürfte dies mit den erwarteten, relativ hohen Potentialbarriären zusammenhängen, die bei der Orientierung der Dipole überwunden werden müssen.

Oberhalb 20 MHz weichen die Messpunkte stark vom Kreisbogen ab, ähnlich wie dies Cole im Falle von Alkoholen beobachtet hat. Dieser hat gezeigt, dass es möglich ist, diese Abweichungen mit der Annahme eines zweiten, wesentlich höherfrequenten Relaxationsmechanismus zu beschreiben.

In Analogie zum Vorgehen Coles wurden Real- und Imaginärteil der diesem zweiten Mechanismus entsprechenden Dielektrizitätskonstanten nach den folgenden Formeln berechnet:

$$\epsilon_2' = \epsilon_{beob}' - (\epsilon_0 - \epsilon_1) (\nu_{kr} / \nu)^{2n} \quad (1)$$

$$\epsilon_2'' = \epsilon_{beob}'' - (\epsilon_0 - \epsilon_1) (\nu_{kr} / \nu)^{2n} \quad (2)$$

Diese Formeln gehen aus einer Näherung hervor, die für Frequenzen genügend genau ist, welche um mehr als einen Faktor 10 über der kritischen Frequenz des niederfrequenten Hauptmechanismus liegen.

Die Auswertung der nach (1) und (2) berechneten Punkte nach der Sehnenmethode schien angesichts der grossen Unsicherheit

der Messwerte nicht sinnvoll. Eine grobe Abschätzung liefert für den hochfrequenten Mechanismus eine Relaxationszeit in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-10}$ s. Die optische Dielektrizitätskonstante scheint bei etwa 3,0 zu liegen. Es ist jedoch durchaus denkbar, dass ein dritter, noch schnellerer Mechanismus an den zweiten anschliesst, wie dies ebenfalls von Cole im Falle der Alkohole beobachtet worden war.

Der erste, niederfrequente Mechanismus dürfte der Orientierung des Karbonylmomentes entsprechen. Ob sich dabei die ganze, nahezu kugelförmige Molekel dreht, oder ob es sich bei der Orientierung der Carbonylgruppe durch Uebergang der Molekel in verschiedene Konstellationen handelt, kann auf Grund der vorliegenden Daten nicht entschieden werden. Ist das erstere der Fall, dann kann der zweite, raschere Mechanismus der zweiten der erwähnten Möglichkeiten entsprechen.

Es ist aber auch denkbar, dass der hochfrequente Mechanismus mit einer teilweisen Enolisierung zusammenhängt. Auf eine solche weist die Eigenleitfähigkeit des Festkörpers hin. Der hochfrequente Relaxationsmechanismus könnte in diesem Falle ein ähnlicher sein, wie ihn Cole für die Alkohole annimmt.

83. ZYKLOOKTANON UND ZYKLODEKANON.

Die Ketone mit acht und zehn Ringgliedern konnten noch nicht mit derselben Gründlichkeit untersucht werden wie das Zyklotridekanon. Immerhin weist eine orientierende Messung darauf hin, dass Zyklooktanon ebenfalls Dipolorientierung aufweist.

Dagegen sinkt die Dielektrizitätskonstante des Zyklodekanons unter dem Schmelzpunkt auf den Wert von 3,36. Ein sehr langsamer Relaxationsmechanismus, wie er im Falle des Zykluheptanons vermutet worden ist, kann auch beim Zyklodekanon vorliegen. Das Verhalten der komplexen Dielektrizitätskonstanten bei 20° C ist verträglich mit einer Relaxationszeit von 0,3 s und einem Cole-Parameter von 0,2¹⁷). Diese Beschreibung des dielektrischen Verhaltens von Zyklodekanon in der festen Phase begegnet allerdings gewissen Zweifeln.

9. Z U S A M M E N F A S S U N G.

1. Es ist ein Metallthermostat eigener Konstruktion mit einem photoelektrischen Regler beschrieben worden, der bei einem Verwendungsbereich zwischen -200° und $+200^{\circ}$ C die automatische Stabilisierung der Temperatur innerhalb $0,02$ Grad gestattet.
2. Es ist eine Messzelle eigener Konstruktion beschrieben worden, welche die Messung von Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten (und Festkörpern) über ein grosses Temperaturintervall erlaubt.
3. Es sind einige hochfrequenztechnische Eigenschaften zweier Kapazitätsmessbrücken (General Radio Typ 716-C, und RX-Meter der Boonton Radio Corp.) und der mit ihnen zusammen verwendeten Uebertrager berechnet worden.
4. Es sind Formeln zur Berechnung der dielektrischen Relaxationszeiten aus den Resultaten der an Kapazitätsmessbrücken ausgeführten Messungen auf Grund der Gleichung von Cole abgeleitet worden.
5. Das dielektrische Verhalten von Zyklopentanon, Zyklohexanon und Zykloheptanon in fester und flüssiger Phase ist bei Frequenzen bis 300 kHz und bei Temperaturen zwischen -130° und $+25^{\circ}$ C untersucht worden. Die Messungen haben ergeben; dass Zyklohexanon und Zykloheptanon zwischen dem Schmelzpunkt und einem Uebergangspunkt in fester Phase freie Dipolorientierung aufweisen.
6. Die dielektrischen Eigenschaften der alizyklischen Ketone mit fünf, sechs, sieben, acht, zehn und dreizehn Ringgliedern in flüssiger Phase sind bei Frequenzen bis 250 MHz und bei Temperaturen von 15° bis 45° C untersucht worden. Aus diesen Messungen sind die Relaxationszeiten berechnet worden.

7. Die dielektrischen Eigenschaften von Zyklotridekanon in fester Phase sind bei Frequenzen bis 250 MHz und bei Temperaturen von 10° bis 25° C studiert worden. Die Messungen haben ergeben, dass Zyklotridekanon in fester Phase freie Dipolorientierung aufweist. Das dielektrische Verhalten dieses Ketons wurde mit Hilfe der Formel von Cole beschrieben. Die Messungen legen die Annahme von (mindestens) zwei Gruppen von Relaxationszeiten nahe.
8. Orientierende Messungen haben ergeben, dass Zyklooktanon im Festkörper freie Dipolorientierung aufweist, während dies bei Zyklodekanon nicht der Fall zu sein scheint.

Literaturverzeichnis.

- 1) C.J.F.Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Elsevier (1952)
- 2) C.P.Smyth und W.N.Stoops, A.S. 74, 1883 (1952)
- 3) K.A.Brownlee, Industrial Experimentation, London (1952)
- 4) Gebrauchsanweisung zur Kapazitätsmessbrücke GR, Type 716-C
- 5) A.H.White und W.S.Bishop, A.S. 61, 8 (1939)
- 6) R.A.Fisher und F.Yates, Statistical Tables, Oliver und Boyd (1953)
- 7) M.G.Kendall, Advanced Theory of Statistics, Griffin, London (1946)
- 8) K.S.Cole und R.H.Cole, JCP 2, 341 ff (1941)
- 9) W.O.Baker und C.P.Smyth, Ann.N.Y.Acad.Sci. 40, 447 (1940)
- 10) D.H.Whiffen, Trans.Farad.Soc. 46, 130, (1950)
- 11) R.H.Cole, JCP 2, 251 (1941)
- 12) J.G.Aston und H.L.Fink, Chem.Rev. 39, 357 (1946)
- 13) F.Henning und A.Stock, Z.Phys. 4, 226 (1921)
- 14) A.Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry, Interscience publishers, N.Y. (1949) Band I
- 15) R.Süess, Diss.ETH (1952)
- 16) G.Oberdorfer, Lehrbuch der Elektrotechnik, Verl.Oldenburg, (1944)
- 17) A.Mörkofer, Diplomarbeit Abt.X ETH (1955)
- 18) Boonton Radio Corp., Anleitung zum RX-Meter, Typ 250-A
- 19) A.A.Maryott und E.R.Smith, Table of dielectric constants of pure liquids, NBS Circular 514
- 20) R.Feldtkeller, Vierpoltheorie der elektrischen Nachrichtentechnik, S.Hirzel-Verlag, Zürich
- 21) R.H.Cole und D.W.Davidson, High Frequency Dispersion in n- Propanol, J.Chem. Phys., 2, 1389 ff. (1952)
- 22) Serge Le Montagner und Jean Le Bot, Compt.rend. 236, 593 (1953)
- 23) P.Abadie, Trans.Farad.Soc. 42A, 148 (1946)
- 24) Hs.H.Günthard und T.Gäumann, Ueber Dipolmomente ring-homologer Cyclanone, Helv. 34, 39 (1951)

Lebenslauf.

Am 19. Dezember 1925 wurde ich als einziger Sohn von Armin und Rosa Gugerli-Fröhlich in Zürich geboren. Nach der Primarschule besuchte ich drei Jahre das Gymnasium der Kantonsschule Zürich und durchlief dann die zürcherischen Lehrerbildungsanstalten. Nachdem ich nahezu zwei Jahre als Primarlehrer gearbeitet hatte, immatrikulierte ich mich nach abgelegter Aufnahmeprüfung an der Abteilung für Naturwissenschaften der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erhielt im Frühling 1951 das Diplom als Naturwissenschaftler.

Seither genoss ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans H. Günthard eine vertiefte Ausbildung auf dem Gebiete der organisch-physikalischen Chemie und führte unter seiner Leitung die vorliegende Promotionsarbeit aus. Daneben war ich als Hilfslehrer an Mittelschulen und Techniken tätig. Seit 1953 bin ich Assistent für Ultraviolett- und Infrarotspektroskopie am Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Zürich, im Februar 1955