

255. Methode zur Trennung polarer von unpolaren Molekeln

von Georg Karagounis.

(30. IX. 48.)

Das Ziel der hier beschriebenen Versuche war, wie bereits an anderer Stelle kurz mitgeteilt wurde¹⁾, eine Methode auszuarbeiten, welche gestattet, Molekeln mit einem permanenten Dipolmoment von unpolaren Molekeln zu trennen. Die folgenden Überlegungen zeigen, dass eine solche Trennung mit Hilfe eines inhomogenen elektrischen Feldes möglich sein müsste.

Bringt man eine dielektrische Mischung von polaren und unpolaren Substanzen in ein inhomogenes elektrisches Feld, etwa in einen Zylinderkondensator, dessen innere Belegung aus einem feinen Draht besteht, so ist zu erwarten, dass eine Anhäufung der polaren Molekeln in unmittelbarer Nähe der Drahtoberfläche stattfinden wird. Denn in einem inhomogenen Feld werden die Dipole nicht nur gerichtet, sondern sie wandern auch nach Stellen höherer Inhomogenität der Feldstärke. Die maximal zu erwartende Verschiebung des Molekelverhältnisses einer Mischung von polaren und unpolaren Substanzen in Abhängigkeit von der Feldstärke lässt sich auf Grund des *Boltzmann'schen* Prinzipes errechnen und wird durch Gleichung (1) dargestellt:

$$\left(\frac{N_p}{N_u}\right)_r = \left(\frac{N_p}{N_u}\right)_0 e^{\frac{\mu \overline{\cos \Theta} + \frac{1}{2}(\alpha_p - \alpha_u) E_r^2}{kT}} \quad (1)$$

Hierin bedeuten $(N_p/N_u)_0$ das Molekelverhältnis in unendlicher Entfernung von der Elektrode, $(N_p/N_u)_r$ das Molekelverhältnis an der Stelle r , wo die Feldstärke den Wert E_r besitzt, μ das permanente Dipolmoment des polaren Molekels, $\overline{\cos \Theta}$ den mittleren Einstellungswinkel der Dipole bei der genannten Feldstärke, α_p bzw. α_u die Konstanten der Verschiebungspolarisation der polaren bzw. unpolaren Molekeln und k die *Boltzmann'sche* Konstante. Der $\cos \Theta$ wird auf Grund der vollständigen *Langevin'schen* Funktion:

$$\overline{\cos \Theta} = -\frac{1}{a} + \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}}, \quad \text{worin } a = \frac{\mu E}{kT} \quad (2)$$

ohne die für schwache Felder üblichen Vernachlässigungen errechnet, denn das interessierende Gebiet liegt in Werten von Feldstärken wo das μE dem kT vergleichbar wird.

Bei der Ableitung der Gleichung (1) wurden die Molekeln als voneinander unabhängig betrachtet, was gerade bei polaren Molekeln

¹⁾ Nature **161**, 855 (1948). Vorgetragen an der Sommerversammlung der schweiz. Chem. Gesellschaft in St. Gallen (5. IX. 48).

nicht der Fall ist. Sie stellt somit den maximal zu erwartenden Effekt bei einem, auch durch andere Einflüsse ungestörten, elektrostatischen Gleichgewicht dar. Wir haben Gleichung (1) für die Stoffpaare Benzol-Nitrobenzol (Kurve 1) und Benzol-p-Nitranilin (Kurve 2) ausgewertet und das Verhältnis $(N_p/N_u)_r$ gegen den Logarithmus der Feldstärke E_r in Fig. 1 aufgetragen. Man sieht, dass bis zu Feldstärken von etwa $5 \cdot 10^4$ Volt/cm keine nennenswerte Abweichung des Verhältnisses $(N_p/N_u)_r$ vom Werte ohne Feld $(N_p/N_u)_0$, das gleich 1 gesetzt wurde, eintritt. Für Feldstärken zwischen 10^5 und 10^6 Volt/cm treten aber Verschiebungen von einigen Prozenten auf. Für noch grössere Feldstärken, welche jedoch wegen der Durchschlagsfestigkeit des Dielektrikums nicht realisiert werden können, treten, entsprechend dem steilen Anstieg der Kurven, ausserordentlich grosse Verschiebungen zugunsten der polaren Molekeln ein.

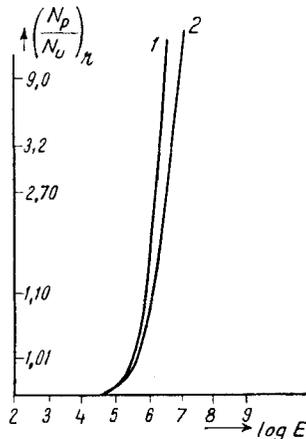


Fig. 1.

Der zweite Summand im Exponenten der Gleichung (1) stellt die Wirkung der Verschiebungspolarisation dar, welche die Unterschiede zwischen polaren und unpolaren Molekeln auszugleichen bestrebt ist. Für das experimentell interessierende Gebiet von 10^5 und 10^6 Volt/cm ist der Einfluss der Verschiebungspolarisation 30 bis 50mal kleiner, je nach den betrachteten Molekelsorten, als die Wirkung des permanenten Dipolmomentes. Für elektrische Felder gleich denen der Ionen, etwa 10^9 Volt/cm, ist, falls diese Gleichung noch Gültigkeit besitzt, der Einfluss der zweiten Summanden so gross, dass die Unterschiede in der Verschiebungspolarisation der beiden Molekelsorten für eine eventuelle Anhäufung der einen oder anderen Molekel massgeblich werden. Dies kann wohl der Grund sein, warum keine eindeutige Beziehung zwischen der Adsorption an einer heteropolaren Kristallfläche und dem Dipolmoment des Absorbates existiert.

Im folgenden werden drei verschiedene Methoden beschrieben, um starke, inhomogene Felder zu erzeugen und mit deren Hilfe die zu erwartenden Verschiebungen zu beobachten.

1. Methode.

Die verwendete Apparatur ist in Fig. 2 ersichtlich. Sie besteht aus einem in einem Glasgefäß montierten Zylinderkondensator Z, dessen innere Belegung aus einem sehr feinen ($d = 0,024$ mm) Wolframdraht W hergestellt ist. Dieser Draht ist durch eine feine Glaskapillare K durchgeführt, welche einen Abstand von 0,1 mm um den Draht herum frei lässt. Legt man zwischen äusserer Belegung Z und dem Draht W eine Potentialdifferenz von etwa 10000 Volt an, so sondert die Glaskapillare im gebildeten elektrischen Feld ein Flüssigkeitsvolumen ab, in welchem die Feldstärke sehr hohe Werte, zwischen 10^5 und 10^6 Volt/cm besitzt. Diese in unmittelbarer Nähe der Wolframdrahtoberfläche liegenden Flüssigkeitsanteile werden durch die Kapillare aufgefangen und dem Gefässe B zugeführt. Dazu benutzen wir das Aufsteigen des Dielektrikums am feinen Draht in der Kapillare. Es wird beim Anlegen des Feldes durch eine Kraft verursacht, die an der Übergangsstelle Luft – Dielektrikum, wo die Dielektrizitätskonstante einen Sprung aufweist, auftritt¹). Auf die Flüssigkeitsoberfläche in der Kapillare wird ein Druck von 10 bis 20 mm, je nach der angewandten Potentialdifferenz, ausgeübt, welcher durch das offene Manometer M gemessen wird. Durch Regulierung dieses Druckes wird die Flüssigkeit mit der gewünschten Geschwindigkeit aus dem Kondensatorgefäß in das Gefäss B hinübergeleitet.

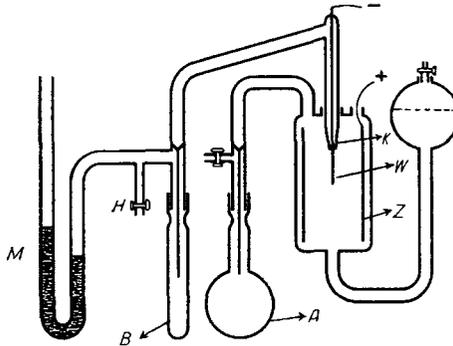


Fig. 2.

Man kann durch Druckanwendung ein exaktes Kompensieren des Aufstieges des Dielektrikums in der Kapillare herbeiführen und aus der Druckdifferenz die am Drahte herrschende Feldstärke errechnen. Wir haben ein auf diesem Prinzip beruhendes, einfaches Voltmeter konstruiert, über dessen Arbeitsweise demnächst an anderer Stelle ausführlich berichtet wird.

Zum Nachweis der beschriebenen Konzentrationsverschiebung wurde so verfahren, dass unter Anlegung einer hohen Potentialdifferenz die Flüssigkeit gleichzeitig in den Gefässen A und B aufgefangen wurde. Das Volumen, welches am Wolframdraht durch die Kapillare in das Gefäss B floss, betrug im Mittel 1 cm^3 pro Stunde, während das in das Gefäss A strömende etwa das zehnfache war. Beide Flüssigkeitsproben wurden in die Glaskammern eines Flüssigkeitsinterferometers durch eingeschlifene Hebevorrichtungen zum direkten Vergleich ihrer Brechungsindices, eingefüllt. Die Interferometerkammern waren mit luftdicht schliessenden Deckeln versehen.

¹) Vgl. *Abraham-Becker*, Theorie der Elektrizität, Bd. I, S. 92 (1930).

Auf diese Weise haben wir festgestellt, dass die im Gefäss B sich ansammelnde Flüssigkeit für das Stoffpaar Benzol-Nitrobenzol durchwegs einen grösseren Brechungsindex besass als die Flüssigkeit des Gefässes A, welche aus Stellen grösserer Entfernung vom Wolframdraht stammte. Die interferometrischen Ausschläge sind gegen die angewandte Feldstärke in Fig. 3 aufgetragen dargestellt. Sie entsprechen einer Anreicherung an Nitrobenzol von ca. 0,7% für eine Spannung von 6000 Volt. Die beobachtete Anreicherung an Nitrobenzolemolekeln ist unabhängig von der Richtung des Feldes, da die beobachteten Brechungsindexunterschiede innerhalb der Messfehler gleich waren, ob der Wolframdraht positiv oder negativ geladen war. Dieses schliesst den Einwand aus, der beobachtete Effekt könnte durch Ionenwanderung bedingt sein. Ebenfalls dagegen spricht der Umstand, dass die während des Vorganges fliessende Stromstärke ca. 20mal kleiner war als der Betrag, der erforderlich wäre, um den beobachteten Effekt auf Grund einer Wanderung von spurenweise vorkommenden Ionen zu erklären.

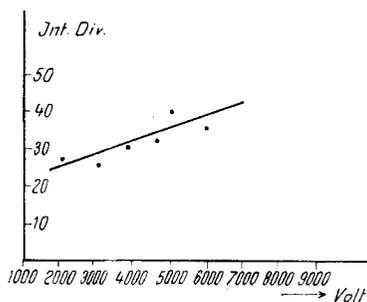


Fig. 3.

Wir bekommen eine Vorstellung von der Grössenordnung der Einstellungsgeschwindigkeit des elektrostatischen Gleichgewichtes, wenn wir die Wanderungsgeschwindigkeit v eines Dipoles im inhomogenen elektrischen Feld ins Auge fassen. Es muss gelten:

$$v = c \cdot \frac{dE}{ds} \cdot l, \quad (3)$$

worin c die Beweglichkeit des Dipols, l seine Länge und dE/ds die Feldinhomogenität an der betrachteten Stelle sind. Nehmen wir an, dass die Beweglichkeit eines Dipols von derselben Grössenordnung wie die Beweglichkeit eines Ions in wässriger Lösung ist, d. i. ca. gleich $5 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec. Volt, setzen wir die Länge des Dipols l gleich 10^{-7} cm und nehmen wir für die Feldinhomogenität in einem Abstand 0,1 mm von der Drahtoberfläche den Wert $2 \cdot 10^7$ Volt/cm² an, so errechnet sich die Zeit, welche ein Dipol braucht, um von der Kapillargrenze an die Drahtoberfläche zu gelangen, zu ca. 15 Sekunden. Im praktisch durchgeführten Versuch wartet man jedoch nicht, dass die Dipole von den weitesten Stellen des Gefässes bis an den feinen Wolframdraht heranwandern können, sondern man lässt die Flüssigkeit langsam am Draht vorbeiströmen, indem man sie von der Vorratskugel in das Gefäss A hinein tropfen lässt. Gelangt ein frisches Flüssigkeitsvolumen in die unmittelbare Nähe des feinen Drahtes, so stellt sich dort das Gleichgewicht rasch ein, weil die Inhomogenität 10^9 Volt/cm² beträgt, d. i. rund hundertmal mehr als oben angesetzt. Diese Flüssigkeitsanteile werden durch die Kapillare nach oben in das Gefäss B geleitet. Überdies führt das Flüssigkeitsgemisch wegen der Elektrostriktion schwache Kreisbewegungen durch, so dass das gesamte Bewegungsbild im Zylinderkondensator ziemlich kompliziert sein dürfte. Auch aus diesen Gründen stellen die auf Grund der Gleichung (1) zu erwartenden Ausschläge maximale Beträge dar.

Versuche an benzolischen Lösungen von p-Nitranilin, welches ein grösseres Dipolmoment ($7,2 \cdot 10^{-18}$) besitzt, ergaben Anreicherungen bis zu 10% bei Spannungen von 14000 Volt. Die Extinktionskurven der Flüssigkeiten A und B erscheinen parallel zu-

einander verschoben, während die Lage des Maximums unverändert geblieben ist¹⁾, wodurch bewiesen wird, dass die in der Nähe des Drahtes gesammelte Flüssigkeit keinerlei chemische Veränderung erlitten hat.

2. Methode.

In einer zweiten Apparatur haben wir ein anderes Konstruktionsprinzip angewandt, mit dem Ziel, die Zahl der Inhomogenitätsstellen hoher Feldstärke pro Volumen zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurde aus isoliertem Kupferdraht ($d = 0,2 \text{ mm}$) ein Netz so gewoben, dass Kette und Schuss aus je einem Drahtstück bestanden, welche mit dem positiven bzw. negativen Pol einer Hochspannungsquelle, ohne dass Kurzschluss eintrat, verbunden werden konnten. Das Netz, welches ca. 42000 Überkreuzungsstellen für ein Volumen von 100 cm^3 hatte, wurde um einen Glasstab gewickelt und in das in Fig. 4 ersichtliche Rohr N hineingesteckt.

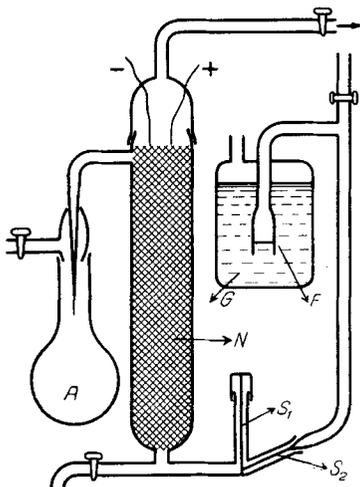


Fig. 4.

Mit dieser Anordnung wurde folgendermassen gearbeitet: Nachdem die Luft durch Evakuieren aus dem Rohr N entfernt worden war, wurde die Glasspitze S_2 durch Drehen des Schliffes S_1 , welcher einen Glasstab exzentrisch trägt, gebrochen. Das Flüssigkeitsgemisch von polaren und unpolaren Stoffen strömt dann aus dem Gefäss G durch das Glasfilter F in das Rohr N ein und füllt den Raum ohne Luftblasen aus, welche die Durchschlagsfestigkeit der Flüssigkeit sehr herabsetzen würden. Man lässt zunächst ohne Spannung eine bestimmte Menge Flüssigkeit, die als Vergleichslösung dienen soll, in das Gefäss A fließen. Dann legt man an die Enden des Drahtnetzes eine Spannungsdifferenz an, wobei man ihren Wert mit Hilfe eines Reguliertransformers vorsichtig bis auf ca. 1000 Volt bringt. Dann lässt man die Flüssigkeit von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. $10 \text{ cm}^3/\text{Stunde}$ in das Gefäss A fließen, nachdem man die Vorlage gewechselt hat. Die sich ansammelnde Flüssigkeit wird interferometrisch bzw. mit Hilfe der Lichtabsorption mit der ersten Flüssigkeit verglichen. Wir haben mit dieser Anordnung wegen vorkommender Kurzschlüsse, die, wenn sie einmal eingetreten sind, schwer zu beheben sind, nur wenige Versuche ausgeführt. Diese aber liessen bereits erkennen, dass das unter Spannung ausfliessende dielektrische Gemisch ärmer an dipolaren Molekeln war als die im Rohr verbleibende Flüssigkeit, welche am Schluss des Versuches durch den unteren Hahn entnommen wurde.

Wir versuchen, solche Drahtnetze aus anodisch oxydiertem, feinem Aluminiumdraht herzustellen, dessen Oberfläche auch für grössere Spannungen ein Isolator ist.

¹⁾ Nature, l. c.

3. Methode.

Eine andere Methode, um eine grosse Inhomogenität des elektrischen Feldes zu schaffen, welche uns gute Resultate gegeben hat, beruht auf dem unten beschriebenen Prinzip.

Der in Fig 5 schraffiert gezeichnete Teil R stellt ein poröses metallisches Röhrchen dar. Benutzt man ein solches Röhrchen als die innere Belegung eines Zylinderkondensators Z und legt eine hohe Spannungsdifferenz, etwa 15000 Volt, zwischen innerer und äusserer Belegung an, so nimmt die Feldstärke den in Fig. 5 skizzierten Verlauf an.

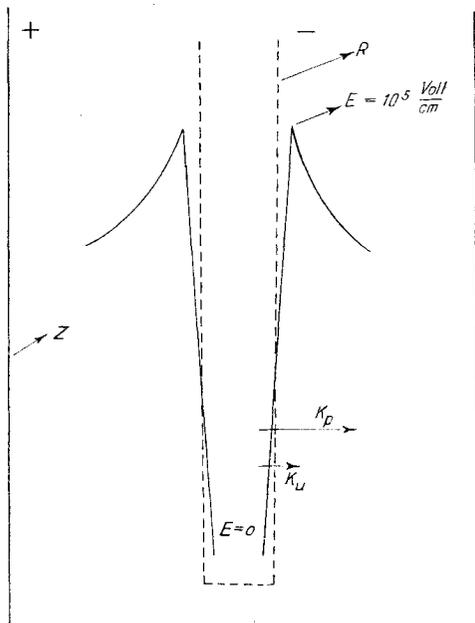


Fig. 5.

Im Inneren des metallischen Röhrchens hat die Feldstärke den Wert 0, da dort alle Raumpunkte auf gleichem Potential sind. An der Oberfläche des Metallröhrchens herrscht eine hohe Feldstärke (bei $d = 1$ mm und 15000 Volt ist sie von der Grössenordnung 10^5 Volt/cm), deren Intensität nach aussen hin nach der Zylinderkondensatorformel abfällt. Der Sprung vom Werte 0 auf 10^5 Volt/cm muss in der porösen Wand unmittelbar an der Oberfläche derselben innerhalb eines Intervalles von etwa 10^{-7} cm stattfinden. Daraus ergibt sich für die Inhomogenität des Feldes der hohe Wert von 10^{12} Volt/cm².

Lässt man nun die Mischung aus einem polaren und einem unpolaren Stoff durch die poröse Wand hindurchfliessen, so erfahren diese Molekelarten ungleiche Kräfte. Die polaren werden etwa 30mal stärker vom Inneren des porösen Röhrchens nach aussen gezogen als die unpolaren. Denn die Kraft, welche auf die polaren ausgeübt wird, ist gleich

$$K_p = (\mu \overline{\cos \Theta} + \alpha_p E_r) \frac{dE}{ds},$$

während die für die unpolaren gleich

$$K_u = \alpha_u E_r \frac{dE}{ds}$$

ist. Ihre Differenz:

$$\frac{[\mu \overline{\cos \Theta} + (\alpha_p - \alpha_u) E_r] \frac{dE}{ds}}{\sigma}$$

dividiert durch den Wirkungsquerschnitt der Molekel σ stellt einen selektiven Druck dar, welcher nur die Dipolmolekeln erfasst und vom Inneren des Rohres nach aussen gerichtet ist. Er ist von der Grössenordnung einiger Millimeter Quecksilber.

Beim Fliessen der Mischung durch die poröse Wand werden somit die unpolaren Molekeln leichter hindurchgehen und sich im Inneren des Röhrchens anhäufen. Eine poröse Metallwand unter elektrischer Spannung müsste somit durch die an ihrer Oberfläche auftretende starke Inhomogenität des Feldes wie ein molekulares Filter für polare Molekeln wirken.

Die Porosität der für den beschriebenen Zweck erforderlichen Röhrchen müsste solchen Grades sein, dass das Gemisch durch eine kleine Druckdifferenz leicht hindurch gehen kann. Sie wurden aus einer Metallegierung durch Herauslösen des einen Bestandteiles mittels Säuren bzw. Alkalien hergestellt. Ihre Durchlässigkeit war gleich $0,6 \text{ cm}^3/\text{Stunde pro mm } \Delta p \text{ und cm}^2 \text{ Oberfläche}$. Ihre Verwendung geschah in der Weise, dass ein am unteren Ende geschlossenes Röhrchen von 1 mm äusserem Durchmesser in der ersten Apparatur (Fig. 2), an Stelle des Wolframdrahtes W und der Glas-Kapillare K, befestigt wurde.

Der Versuch wird dann so durchgeführt, dass man zunächst ohne Spannung unter Anwendung eines kleinen Überdruckes von 10 bis 12 mm Quecksilber das Flüssigkeitsgemisch durch die poröse Wand hindurchschickt und dasselbe in Gefäss B als Vergleichsflüssigkeit ansammelt. Dann wird die Vorlage gewechselt und unter Hochspannung in genau der gleichen Weise die Flüssigkeit in B weiter aufgefangen. Um die Konzentration im Versuchsgefäss konstant zu halten, lässt man das Gemisch in langsamem Tempo durch den Zylinderkondensator in das Gefäss A fliessen.

Tabelle 1.

Stoffpaare	Dipolmoment	Spannung in Volt	$\frac{Dc}{c}$ %
trans-Azobenzol — Benzol	0	+ 10 000 - 10 000	0 0
p-Dimethylaminoazobenzol — Benzol	1,5	+ 14 000 - 14 000	3,6 3,6
trans-Oxyazobenzol — Benzol	4,68	+ 14 000 - 14 000	13,0 6,5
Alizarin — Benzol	2,0	+ 14 000 - 14 000	13,0 9,4
α -Nitroso- β -Naphthol — Hexan	4,1	+ 16 000 - 14 000	12,8 9,4
Tetraäthylammonumpikrat — Benzol	18,0	+ 14 000 - 14 000 ~14 000	18,5 39,5 10,0
Lithiumpikrat — Dioxan	11,5	+ 14 000 + 16 000	10,0 12,8
o-Dinitrobenzol — Benzol	6,0	+ 16 000 - 16 000	6,6 5,8
cis \rightleftharpoons trans-Azobenzol — Benzol	1,4	- 16 000	4,5

Zur Untersuchung gelangten polare Substanzen, welche im Sichtbaren absorbieren, so dass ihre Konzentrationsänderungen leicht kolorimetrisch bestimmt werden konnten.

Als unpolare Flüssigkeitspartner wurden Benzol, Hexan und Dioxan gewählt. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie enthält die beobachteten prozentualen Konzentrationsverminderungen der polaren Substanzen beim einmaligen Hindurchgehen des Flüssigkeitsgemisches durch die poröse Wand, unter der angegebenen Spannung.

Bei fehlenden Angaben der Dipolmomente in der Literatur wurden dieselben durch vectorielle Addition aus den Teilmomenten berechnet.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die beobachteten Konzentrationsverarmungen um so grösser sind, je grösser im allgemeinen das Dipolmoment des einen Lösungspartners ist. Überdies beobachtet man verschiedene prozentuale Änderungen für dieselbe Dipolsubstanz, je nachdem ob das Röhrchen positiv oder negativ aufgeladen ist, ein Umstand, der möglicherweise mit dem Bau der Molekeln zusammenhängt. Im Falle des Tetraäthylammoniumpikrates, welches ein sehr grosses Dipolmoment besitzt ($18 \cdot 10^{-18}$) und welches die grössten Konzentrationsänderungen (bis zu 39%) erleidet, wurde auch ein Versuch mit Wechsellspannung von 50 Perioden angestellt, wobei ebenfalls Verarmungen bis zu 10% festgestellt wurden.

Interessant ist das Verhalten des Azobenzols. Während das gewöhnliche Azobenzol, das fast ausschliesslich aus der trans-Konfiguration mit dem Dipolmoment 0 besteht, keine Änderung der Farbintensität beim Passieren durch das Röhrchen unter Spannung aufweist, zeigen bestrahlte Azobenzollösungen, welche aus einer Mischung von 30% cis- und 70% trans-Azobenzol bestehen, mit einem scheinbaren Dipolmoment 1,5 (das reine cis-Azobenzol hat ein Dipolmoment von 3,4), eine Extinktionsänderung von 4,5%.

Die Methode erscheint u. a. aussichtsreich, um Isomere voneinander zu trennen, welche sich in ihren polaren Eigenschaften unterscheiden, wie o- und p-disubstituierte Benzolderivate, z. B. Xylole, Dinitrobenzole, oder cis-trans-Isomere.

Wir haben eine Apparatur im Bau, welche die Wirkung der porösen Metallwand mit der des Gegenstromprinzips kombiniert, wodurch wir die Effekte in einer kontinuierlichen Arbeitsweise zu vergrössern hoffen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, polare und unpolare Stoffe in einem Flüssigkeitsgemisch mit Hilfe eines inhomogenen elektrischen Feldes von einander zu trennen. Hierzu wurden drei verschiedene Methoden angewandt.

Bei der ersten Methode wird die Flüssigkeit aus der unmittelbaren Nähe einer sehr feinen Drahtelektrode, welche auf ein sehr hohes Potential aufgeladen ist, gesammelt.

Bei der zweiten Methode passiert das Flüssigkeitsgemisch ein feines Drahtnetz, dessen isolierte Seiten mit den Polen einer Hochspannungsquelle verbunden sind.

Bei der dritten Methode wird das Flüssigkeitsgemisch durch ein poröses Metallröhrchen hindurchgeschickt, welches auf ein hohes Potential aufgeladen ist und eine grosse Feldinhomogenität erzeugt. Die poröse Metallwand wirkt wie ein molekulares Filter für die polaren Molekeln.

Es werden die erzielten prozentualen Verschiebungen der Komponenten in einer Reihe von Beispielen mitgeteilt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.