

Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins
Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke
Band: 51 (1960)
Heft: 20

Artikel: Hochfrequenz im Dienste physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden
Autor: Dieterle, W.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-917055>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

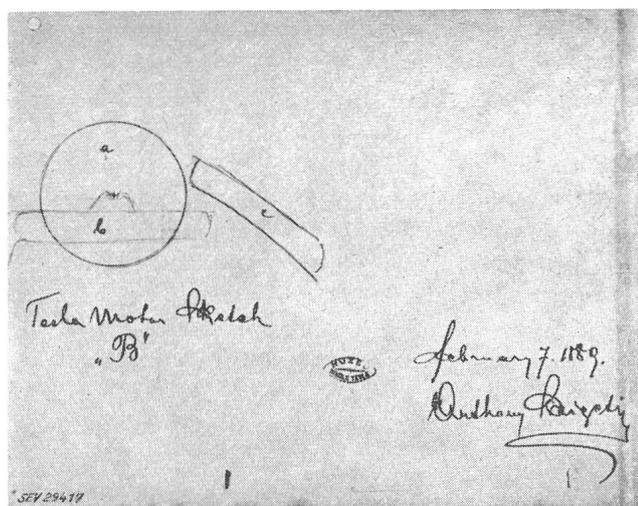
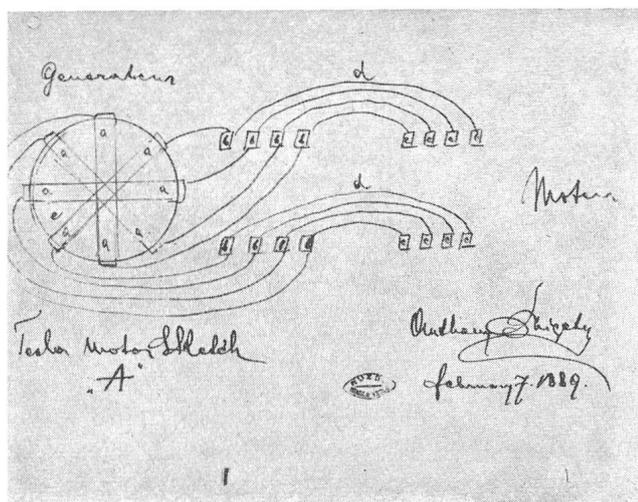


Fig. 3

montré un très bon rendement, pareil à celui du moteur à courant continu, comme c'était indiqué dans le compte rendu du Prof. *Antony*. Cependant dans de nombreuses communications faites par *Tesla*, s'échelonnant jusqu'à l'année 1919, ainsi que dans les diverses publications sur *Tesla*, on doit retenir les dates suivantes: L'année 1878 où, tout en étant étudiant à la Polytechnique de Graz, *Tesla* commença déjà à s'occuper du problème de la commutation dans les machines électriques; l'année 1882 quand il exposa à Budapest les moyens de production du champ magnétique tournant par les courants alternatifs; l'année 1883 où *Tesla* construisit son premier modèle du moteur à induction et le fit tourner devant son assistant *A. Szigety*.

Les travaux de *Tesla* qui se rattachent aux années 1882 et 1883 sont aussi en accord avec les deux déclarations de *A. Szigety* que nous reproduisons en entier photocopiées (Fig. 1, 2, 3).

On peut conclure du texte de ces documents que le témoignage, rendu public déjà en 1889, est fait par un technicien spécialiste de l'époque. Les données, bien claires et suffisamment détaillées que l'on trouve dans ces deux documents, représentent une contribution incontestable à l'histoire de l'électrotechnique. Cette contribution en forme de documents officiels nous autorise à porter en 1882 et en 1883 les dates des inventions du champ magnétique tournant et du moteur d'induction et à considérer les années 1887 et 1888 seulement comme les années de leur réalisation déjà industrielle, dates où l'Electrotechnique a déjà fait ses premiers pas sûrs et décisifs sur son nouveau chemin des courants alternatifs sur lequel elle marche encore.

Adresse de l'Auteur:

Prof. *A. Damjanović*, Faculté Electrotechnique de l'Université de Beograd, Beograd, (Yougoslavie).

Hochfrequenz im Dienste physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden

Von *W. Dieterle*, Basel

621.396.004.1 : 541.1.001.5

Vorwort

Als die Anfrage, zu vorliegender Festschrift einen Beitrag aus dem Gebiet der Hochfrequenztechnik zu schreiben, erstmals an mich herangetragen wurde, glaubte ich anfänglich, absagen zu müssen. Und dies aus dem Grunde, weil ich in meiner derzeitigen hauptsächlichen Tätigkeit auf dem Gebiete der Forschung und Applikation von elektrischen Isolierstoffen nicht mehr aktiv mit der Hochfrequenz verbunden bin. Aber schon ein weiteres, gründlicheres Überlegen brachte mir rasch zum Bewusstsein, dass eigentlich auf dem Gebiet der dielektrischen Forschung und der Applikation von elektrischen Isolierstoffen Hochfrequenz und Physik eine recht bedeutende Rolle spielen und die mir bei meinem verehrten Lehrer erworbenen Kenntnisse sozusagen auf Schritt und Tritt von unschätzbarem Nutzen sind. So will ich gerne versuchen, von dieser Perspektive einen Beitrag im Sinne einer allgemeinen Übersicht über die Tätigkeit eines «Dielectric Engineers» zu geben.

Ohne für den physikalisch-chemisch tätigen Wissenschaftler Neues zu bringen, dürfte es für den Hochfrequenz-Ingenieur doch von Interesse und Nützlichkeit sein, zu hören, wo Hochfrequenz in der Chemie bzw. für die physikalisch-chemische Forschung eingesetzt wird und welche Probleme dabei bestehen. Aus Platzgründen kann an dieser Stelle nur eine allgemeine Übersicht gegeben werden. Auch wird aus dem weiten und dem bei physikalisch-chemischen Methoden nicht mehr weg zu denkenden Gebiet der «Electronics» nur die eigentliche Hochfrequenz berücksichtigt.

Dielektrische Forschung

Bei der Entwicklung und Applikation von elektrischen Isoliermaterialien bedient man sich der Hochfrequenz, um die Materialien zu kennzeichnen und zu beschreiben (Mess-technik), um deren Herstellung zu beeinflussen (z. B. Polymerisationen, Hochfrequenzheizung) oder um den Aufbau und die Struktur zu erforschen (Absorption, Dispersion, Spektroskopie).

An der Entwicklung von Dielektrika sind sowohl der Wissenschaftler, der Elektroingenieur als auch der Physiker und Chemiker interessiert. Der praktisch tätige Ingenieur und der Konstrukteur haben das grösste Interesse, die von ihnen zu verwendenden Materialien und deren Verhalten für die verschiedenen Anwendungen genau zu kennen. Sehr oft können die gerade erhältlichen Materialien nicht verwendet werden, da sie den im Einzelfall bestimmten Anforderungen nicht entsprechen. In solchen Fällen ist der Ingenieur an der Entwicklung selbst interessiert und beteiligt.

Zudem schafft er die seinen Bedürfnissen dienenden Prüfmethoden und ist an der Entwicklung von Prüfeinrichtungen für den Physiker und Chemiker massgebend beteiligt.

Der Physiker ist bestrebt und interessiert, die dielektrischen Erscheinungen an Flüssigkeiten, Gasen und festen Körpern zu erklären.

Die physikalische Chemie hat wesentlich dazu beigetragen, die an Isolierstoffe gestellten höchsten Anforderungen zu verwirklichen. Dank der zwischen dielektrischen Daten und anderen Eigenschaften (wie z. B. Verunreinigungen im Material, Einflüsse von Weichmachern und Farbzusätzen, Änderung gewisser polarer Eigenschaften im Verlaufe einer chemischen Reaktion usw.) bestehenden Zusammenhänge und dank der sich daraus ergebenden Möglichkeit, damit Strukturforschung zu betreiben und Strukturprobleme lösen zu können, hat die physikalische Chemie selbst ein grosses Interesse an der dielektrischen Forschung.

Für die moderne theoretische Chemie und die chemische Forschung sind die dielektrischen Eigenschaften der Stoffe (Reaktionspartner, Lösungsmittel) von ausschlaggebender Bedeutung. So wird z. B. der Ionisationsgrad einer Verbindung durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bestimmt. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge spielt beim Studium von Reaktionsmechanismen eine grosse Rolle.

Nur dank der engen Zusammenarbeit zwischen dem Entwicklungsingenieur, dem Physiker und dem Chemiker war es möglich, die heute auch auf dem Gebiet der Elektronik und der Hochfrequenz verwendeten Materialien und Schaltelemente (z. B. hochbelastbare Kohlenwiderstände, Material mit hoher Dielektrizitätskonstante, Halbleiter, Hochfrequenzgläser, chlorierte Öle, Hochpolymere usw.) zu schaffen.

Die rapide Entwicklung der elektronischen Technik wäre ohne die enorme Weiterentwicklung der Dielektrika undenkbar gewesen. In diesem Zusammenhang seien beispielsweise erwähnt die Miniaturisation der Schaltelemente und die damit möglich gewordene Verwendung von gedruckten (besser geätzten) Schaltungen, den Bau von elektronischen Rechenmaschinen, piezoelektrischen Vorrichtungen, von Radarfenstern (Radomes), dielektrischen Linsen usw.

Gerade die beiden letzten Anwendungen sind typische Beispiele höchster, an das Material gestellter Anforderungen:

- Radarfenster
- sollen für Mikrowellen durchlässig sein,
- kleine ϵ und kleinen $\text{tg } \delta$ haben,
- elektrisch und mechanisch stabil sein,
- hohe Temperaturbeständigkeit (wegen der aerodynamischen Erhitzung),
- kleines spezifisches Gewicht und
- gute Verarbeitbarkeit haben.

Von dielektrischen Linsen werden ganz ähnliche Eigenschaften verlangt [5]¹⁾:

- $\mu = 1$, nicht magnetisch,
- kleiner $\text{tg } \delta$, möglichst $< 1\%$,
- ϵ soll z. B. in Stufen von 0,05 zwischen 1,1 und 3,0 bei einer Genauigkeit von $\pm 0,020$ «einstellbar» sein.
- jeder Wert des Brechungsindex und damit von ϵ soll möglichst unabhängig von der Frequenz sein,

¹⁾ Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

- kleine Wasseraufnahme,
- mechanisch und thermisch stabil,
- geringes Gewicht,
- gute Verarbeitbarkeit.

Elektrische Isoliermaterialien sind Substanzen von mannigfachem und meist sehr kompliziertem und komplexem Molekülaufbau, die entweder in der Natur vorkommen oder veredelte, chemisch umgewandelte Naturstoffe sind und oft für ganz bestimmte Zwecke und deshalb mit bestimmten Eigenschaften entwickelt wurden. Dabei können bestenfalls die «Riesenmoleküle» hochpolymerer Stoffe im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden. Aber die Körper verändern unter dem Einfluss der elektromagnetischen Bestrahlung bestimmter Frequenzen ihre Polarisationszustände und damit ihre dielektrischen bzw. optischen Eigenschaften. Die Natur der Elemente, deren Molekülanordnung und chemische Reaktionen bestimmen letzten Endes die Eigenschaften des Materials und damit seine Einsatzmöglichkeiten.

Die für eine elektrische Isolation wesentlichen Eigenschaften hängen mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften wie folgt zusammen:

- Molekulargewicht, polare Gruppen, Kristallinität und Dichte bestimmen die Durchschlagfestigkeit.
- Molekülgrösse, Molekülgestalt und Ladungsverteilung bestimmen die Dielektrizitätskonstante.
- Molekulargewicht, Dipolmoment, Viskosität, Ionenkonstitution und Relaxationszeit bestimmen die dielektrischen Verluste.
- Die Koronafestigkeit wird durch die chemische Konstitution bestimmt.

Auch für die nichtelektrischen Grössen sind die Zusammenhänge mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften bekannt. So ist z. B. die Wärmebeständigkeit, um nur noch eine dieser Grössen zu nennen, u. a. eine Frage der chemischen Bindungskräfte.

In diesem Zusammenhang gesehen, ist die Beschäftigung auf dem Gebiet dielektrischer Forschung ausserordentlich dankbar, reizvoll und voll interessanter physikalischer und elektrotechnischer Probleme. Dass dabei nur eine hochentwickelte elektronische Messtechnik zum Erfolg führt und hiebei auch die Hochfrequenz ausgiebig zum Zuge kommt, soll in den nachfolgenden Ausführungen kurz gestreift werden, wobei auf die verschiedenen Verfahren nicht näher eingegangen werden kann.

Dielektrika im elektro-magnetischen Feld [1...11]

Die dielektrischen Eigenschaften basieren auf der gegenseitigen Beeinflussung von Material und elektromagnetischen Wellen. Sie werden durch die Erscheinungen der Polarisation, der Magnetisierung und der Leitfähigkeit makroskopisch anhand der Molekültheorie zu interpretieren versucht.

Mittels der komplexen Parameter Dielektrizitätskonstante ϵ^* und Permeabilität μ^* , welche schliesslich nichts anderes darstellen als das Verhältnis von Flussdichte zu Feldstärke für das elektrische und magnetische Feld:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''; \quad \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \text{tg } \delta$$

$$\mu^* = \mu' - j\mu''; \quad \frac{\mu''}{\mu'} = \operatorname{tg} \delta_M$$

$$Z = \frac{E}{H} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\epsilon^*}}; \text{ wahre Impedanz des Materials}$$

$$\gamma = j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon^* \mu^*} = \alpha + j\beta; \text{ komplexe Ausbreitungskonstante}$$

lassen sich Polarisation, Magnetisierung und Leitfähigkeit in einem weiten Frequenzgebiet (praktisch von 0... 10^{18} Hz) beschreiben.

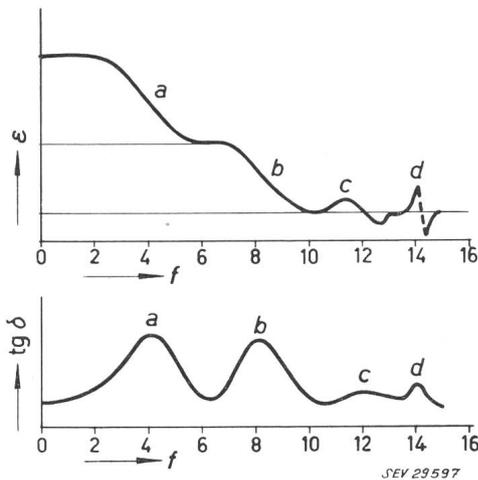


Fig. 1

Polarisationserscheinungen in Dielektrika

Generelle Darstellung des Verlaufs von Dielektrizitätskonstante ϵ und Verlustfaktor $\operatorname{tg} \delta$ mit der Frequenz f [12]

a) Interfacial-Polarisation; b) Dipol-Polarisation; c) Atom-Polarisation; d) Elektronen-Polarisation

Hier interessieren vor allem die Polarisationserscheinungen (Fig. 1), wobei zu unterscheiden ist zwischen:

a) *Ionen- oder Zwischenschichten (interfacial)-Polarisation*, verursacht durch die Wanderung und Anlagerung von freien Ionen an den Zwischenschichten oder Übergangsstellen mehrerer Dielektrika verschiedener Leitfähigkeit und verschiedener Dielektrizitätskonstante. Dadurch wird eine Störung des Feldes und damit die Zwischenschicht-Polarisation erzeugt.

b) *Dipol- oder Orientierungs-Polarisation*, verursacht durch die Orientierung der Moleküle im Feld, welche einen permanenten oder induzierten Dipol bilden.

c) *Elektronen-Polarisation*, verursacht durch eine Verlagerung von Elektronen (Wolken) gegenüber dem Atomkern, und

d) *Atom-Polarisation*, verursacht durch die Bildung induzierter Momente durch Verlagerung von Atomen in ihrer Stellung zu anderen Atomen oder Molekülen.

Diese Polarisationserscheinungen machen sich ihrer Natur entsprechend in ganz verschiedenen Frequenzgebieten bemerkbar.

Während sich die Ionen-Polarisation hauptsächlich im Gebiet der technischen und hörbaren Frequenzen abspielt und für Strukturuntersuchungen keine grosse Bedeutung hat, ist die Orientierungs- oder Dipol-Polarisation für Strukturanalysen besonders geeignet, weil diese von der inneren Struktur der Moleküle und von deren Anordnung im Dielektrikum abhängt.

Ionen- und Dipol-Polarisation treten im allgemeinen im Gebiet der eigentlichen Hochfrequenz auf, während sich

Elektronen-Polarisation im sichtbaren bis UV-Licht (bis 10^{15} Hz) und die Atom-Polarisation bei Frequenzen von 10^{12} ... 10^{14} , d. h. im Infrarot(IR)-Gebiet bemerkbar machen.

Elektronen- und Atom-Polarisation werden auch Deformations-Polarisation genannt und sind im allgemeinen gegenüber der Orientierungs-Polarisation klein; die Atom-Polarisation wiederum ist gegenüber der Elektronen-Polarisation im allgemeinen kleiner.

Die bekannteste der Theorien zur Erklärung der Dipol-Polarisation ist diejenige von *Debye*, welche allerdings nur unter gewissen idealisierten, meist nicht oder nur teilweise zutreffenden Voraussetzungen Gültigkeit hat und deshalb auch durch verschiedene andere Forscher ergänzt wurde. *Debye* hat kugelförmige Moleküle angenommen und die Eigenfelder und Wechselwirkungen der Moleküle vernachlässigt.

Die bekannten Theorien z. B. von *Kirkwood* und *Onsager* berücksichtigen die Eigenfelder der Dipolmoleküle, so dass diese Theorien auch für höhere Dipol-Konzentrationen brauchbar sind. Die Dispersionserscheinungen von Dielektrizitätskonstante und $\operatorname{tg} \delta$ werden dabei auf die molekularen Grössen des Dipolmomentes, die Relaxationszeit sowie der Polarisierbarkeit eines Einzelmoleküls zurückgeführt.

Nach *Debye* folgt der Orientierungsanteil der Molekülpolarisation bei niederen Frequenzen dem Feld trägheitslos. Von einer bestimmten Frequenz an ist dies dann nicht mehr möglich und man erreicht eine Dispersion der Dielektrizitätskonstante mit der Frequenzlage.

Die Relaxationszeit ist die Zeit, in welcher die Polarisation auf den Wert $1/e$ fällt. Sie ist ein Mass für das Zurückbleiben der Dipol-Orientierung hinter dem wirksamen äusseren elektro-magnetischen Feld oder der Ausdruck für den zeitbedingten exponentiellen Zerfall der Polarisation mit der Zeit in einem Dielektrikum, bei Wegfall des äusseren Feldes.

Damit ist die Relaxation die Ursache einer anomalen Dispersion, bei welcher die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Frequenz fällt. Im Dispersionsbereich, d. h. wenn die polaren Moleküle zu gross sind und/oder die Frequenz des elektrischen Feldes zu hoch oder die Viskosität des Mediums zu gross ist, kann sich der Orientierungsanteil nur noch teilweise und mit einer Phasenverschiebung zum elektrischen Feld einstellen, was eine dielektrische Absorption zur Folge hat.

Mit abnehmender Temperatur steigt praktisch bei allen Flüssigkeiten die Viskosität und damit die Relaxationszeit. Beim Gefrierpunkt wird das Dipol-Molekül unbeweglich und die Dielektrizitätskonstante fällt deshalb auf Werte, wie sie durch elektronische oder atomare Polarisation zu erwarten sind (Fig. 2).

Die Erscheinungen der Dipol-Polarisation treten im allgemeinen bis etwa 10^9 Hz, bei Gasen unter Umständen bis 10^{12} Hz auf. Den Einfluss der dielektrischen Relaxation und damit den Zusammenhang zwischen $\operatorname{tg} \delta$, Temperatur und Frequenz zeigt Fig. 3 als 3-dimensionales Diagramm am Beispiel einer Polyesterfolie.

Da die zwischen den Molekülen und Molekülanhäufungen wirkenden Kräfte (Richtkräfte, Induktionskräfte, Dispersionskräfte, Wasserstoffbrücken) mit der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment zusammenhängen, können aus

den Dispersions- und Adsorptionskurven nützliche Aussagen gemacht und daraus andere Eigenschaften, wie z. B. Schmelz- und Siedepunkte, Verdampfungswärme, Dichte, Viskosität, Löslichkeit usw. bestimmt werden. Ferner können $\epsilon/tg \delta$ -Messungen gut als Reinheitskriterium von flüssigen nichtelektrolytischen Stoffen oder zur Wasserbestim-

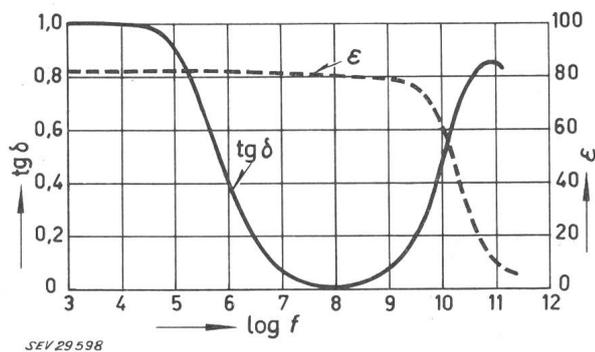


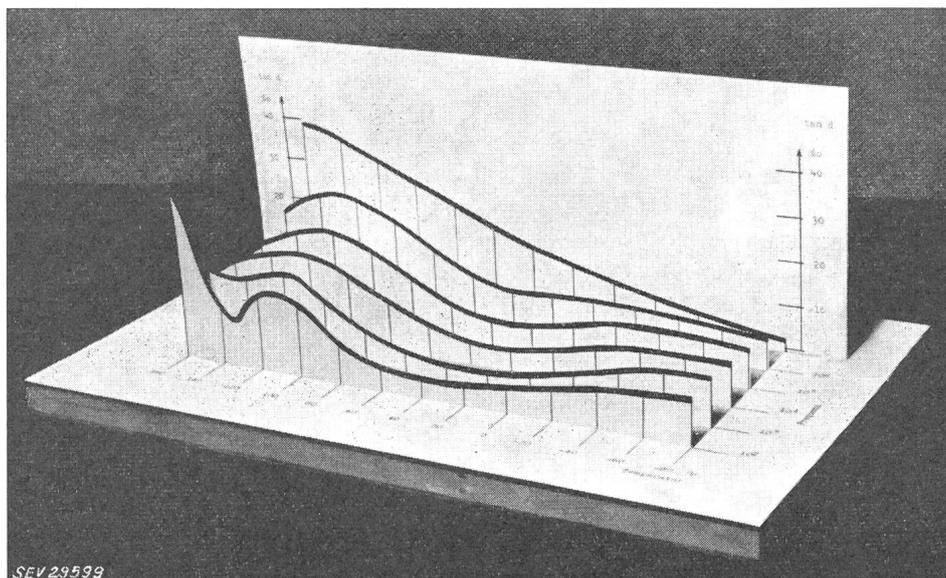
Fig. 2
Frequenzverlauf des Verlustfaktors $tg \delta$ und der Dielektrizitätskonstante ϵ von Wasser [11]
 f Frequenz [Hz]

mung in Mehrstoffsystemen als Ergänzung der Fischer-Titration beigezogen werden [13]. Aber auch für kontinuierliche Feuchtigkeitsbestimmungen, Dickenmessungen, Gleichmässigkeitsmessungen, Kontrolle und Messung von Füllstandshöhen usw., sind solche Messungen vorzüglich geeignet.

Während homogene, polare Stoffe nur eine Relaxationszeit aufweisen, haben heterogene Stoffe mehrere Relaxationszeiten. Aus deren Lage und Verteilung kann auf die Komplexität und unter Umständen auf die Stoffkomponenten geschlossen werden. Es sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die Beimischung von Carbon Black in Polyäthylen und Kautschuk oder von Fasern und Füllmaterial in Kunststoffen hingewiesen. Eine

Fig. 3
Dielektrische Verluste

Darstellung des $tg \delta$ von Polyester in Funktion der Temperatur und der Frequenz im dreidimensionalen Diagramm



Überlagerung verschiedener Relaxationszeiten ergibt eine Verflachung der Kurven von ϵ und $tg \delta$ in Funktion der Frequenz.

Dass dielektrische Messungen, ausser ihrer Verwendung zur Lösung von Strukturproblemen routinemässig und auf breiter Basis zur Beschreibung der Isolierstoffe dienen, sei hier der Vollständigkeit halber erwähnt; dies ist ja auch dem entwickelnden und konstruktiv tätigen Hochfrequenzingenieur aus seiner täglichen praktischen Tätigkeit bekannt.

Die permanenten elektrischen Dipolmomente von Gas-molekülen verursachen ein Resonanzspektrum ihrer Schwingungen, oder Rotationen im kurzwelligen, bzw.

langwelligen IR- und Mikrowellenbereich. Reine Rotationspektren sind relativ einfach zu interpretieren. Sie ergeben eine kontinuierliche Strahlung. Reine Schwingungsspektren sind komplizierter. Sie ergeben einzelne Spektrallinien.

Die Erscheinungen der Verschiebungspolarisation von Flüssigkeiten und festen Körpern liegen im IR-, sichtbaren und UV-Licht. Die Untersuchung von dielektrischen Polarisationserscheinungen hat sich somit über ein weites Frequenzgebiet zu erstrecken, und man gerät dabei von der eigentlichen Hochfrequenz mit dem Übergang über die Mikrowellen zur IR- und schliesslich zur optischen Spektroskopie.

Bei allen diesen Untersuchungen ist eine enge Verbindung von Gerät und Methode, die eine ebenso enge Zusammenarbeit von Ingenieur, Physiker und Chemiker bedingt, unerlässlich.

Je nach den verschiedenen Frequenzbereichen, in denen für bestimmte Materialien Polarisationserscheinungen zu untersuchen sind, werden im allgemeinen folgende Verfahren angewendet:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| bis etwa 10^5 Hz: | Brückenmethoden |
| bei etwa $10^4 \dots 10^8$ Hz: | Resonanzmethoden |
| bei etwa $10^8 \dots 10^{10}$ Hz: | Hohlraum-Resonatoren |
| bei etwa $10^8 \dots 10^{11}$ Hz: | Koaxiale Leitung und Wellenleiter (Hohlwellenleiter) |
| ab etwa 10^{11} Hz: | «free space»-Methoden |

Brücken- und Resonanzmethoden bieten keine besonderen Schwierigkeiten. Einzig die Technik der Beläge und der Messzellen verlangt Beachtung. Bei Resonanzkreisen wird die obere Grenze durch die möglichst verlustfreie und in kleinsten Dimensionen noch herstellbare Spule bestimmt, da die Abstimmkapazität etwas grösser als die des Prüflings sein muss. Nach oben wird die Messfrequenz begrenzt durch das Verhältnis der Elektrodendimensionen zur Wellenlänge.

In Resonatoren, welche bei sorgfältiger Ausführung und Bearbeitung mit einem Q -Faktor bis 10^4 und höher (unter Umständen bis 10^6) gebaut werden können, lassen sich Materialien mit sehr kleinem $tg \delta$ messen.

So wie die Dimensionen des Resonators die Schwingfrequenz bestimmen, so hat das zu untersuchende Dielektrikum genau definierte geometrische Formen und Abmessungen aufzuweisen. Über die möglichen Anordnungen der zu prüfenden Materialien in Resonatoren sind in Fig. 4 einige Beispiele aufgeführt.

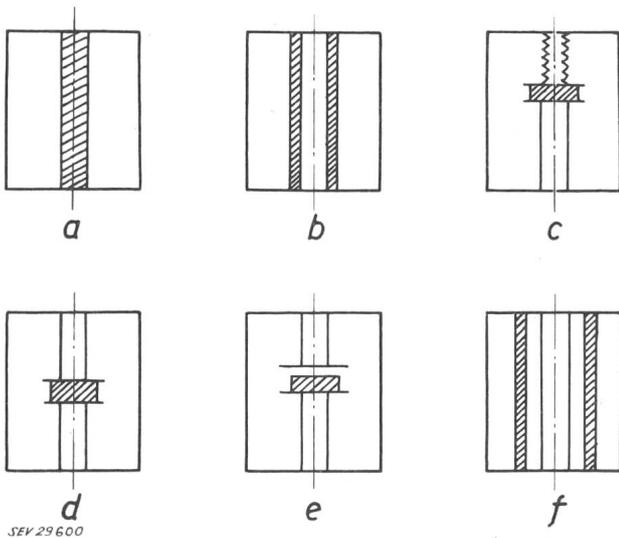


Fig. 4

Dielektrische Messungen in Resonatoren

a...f Beispiele der möglichen Anordnung der zu messenden Substanzen

Aus den geometrischen Dimensionen und bei Kenntnis der Schwingungsform lassen sich aus Dämpfungs- und Verstimmungsmessungen $\text{tg } \delta$ und ϵ errechnen.

Als Generatoren verwendet man Quarzoszillatoren mit Vervielfachungsschaltungen, Magnetrons oder Klystrons. Temperatureinflüsse sind von der Messung fernzuhalten. Die zur Einbringung des Materials notwendigen Vorrichtungen müssen ausserordentlich genau und sauber gearbeitet und die Ankopplungen sehr lose sein. Bei Beachtung dieser Vorsichtsmassnahmen können für ϵ und $\text{tg } \delta$ sehr hohe Genauigkeiten, d. h. für $\epsilon = 2...6$ etwa $\pm 1\%$, für $\text{tg } \delta = 5...100 \cdot 10^{-4}$ etwa $\pm 2\%$ erreicht werden. Die Empfindlichkeit kann so hoch gesteigert werden, dass auch unpolare Stoffe noch gemessen werden können.

Dielektrische Messmethoden mit Resonatoren gemäss Fig. 4e konnten vom Autor in den Nachkriegsjahren am Institut für Hochfrequenz-Technik der ETH dank dem Entgegenkommen von Prof. Tank entwickelt und ausgearbeitet werden. Diese wurden anschliessend für Forschungszwecke weiterentwickelt.

In koaxialen Hochwellenleitern werden nach der Resonanzmethode oder der Methode mit stehenden Wellen ϵ und $\text{tg } \delta$ aus Impedanzmessungen und Wellenverteilung ermittelt.

In homogenen Hochfrequenz-Leitungen bestimmt man rein optisch: Brechung, Absorption und Reflexion. Die sog. «free space»-Methode, bei welcher über einen «freien Zwischenraum» das zu untersuchende Dielektrikum bestrahlt wird, verwendet in Analogie zum optischen Spektrometer an Stelle von Kollimator und Linse elektromagnetische Hörner und dielektrische Linsen. Reflexionsmessungen in Funktion des Einfallswinkels ergeben als Interferenz der Reflexion an der Vorder- und Rückseite der zu prüfenden

Dielektrikumsschicht scharfe Minima, woraus ϵ sich berechnen lässt [14] (Fig. 5). Der $\text{tg } \delta$ kann aus Ausbreitungsmessungen ermittelt werden.

Es lassen sich mit dieser Methode Genauigkeiten von $\pm 1\%$ für ϵ und von $\pm 2...3\%$ für $\text{tg } \delta$ erreichen.

Die «free space»-Methode ist ausserordentlich wertvoll, beispielsweise bei Messungen der Reflexion von schaumförmigen Dielektrika, wie sie z. B. für sog. «Radomes» oder Antennenfenster in Flugzeugnasen und für militärische Zwecke, für Mikrowellenlinsen usw. in immer grösserer Zahl verwendet werden [4; 6; 8; 9; 14; 15; 16].

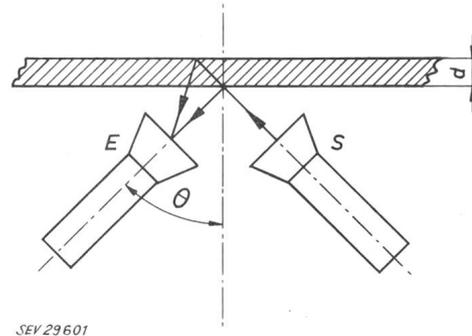


Fig. 5

Prinzip der dielektrischen Messungen im Gebiete der Millimeterwellen S Sender; E Empfänger; θ Reflexionswinkel; d Dicke des Prüflings

Die Mikrowellen-Spektroskopie — welche in jüngster Zeit stark an Bedeutung gewonnen hat — beruht auf den Absorptionsspektren frei schwingender, permanenter oder induzierter Dipolmomente. Sie hat gegenüber der reinen Optik den grossen Vorteil, dass die Wellenausbreitung sowohl durch dielektrische als auch durch geometrische Massnahmen beeinflusst werden kann. Sie eignet sich daher besonders gut für Molekülstruktur-Untersuchungen.

Mikrowellen-Spektroskopie wird hauptsächlich da eingesetzt, wo optische Methoden nicht mehr angewandt werden können, d. h. also für schwere Moleküle. Nur diese haben Rotationslinien in diesem Spektralbereich, da die Mikrowellenabsorption im allgemeinen schwach ist. Die Absorptionslinien der Moleküle sind im mm-Bereich am stärksten, so dass hier auch die interessantesten Resultate zu erwarten sind. Bekannt ist ja die Verwendung der Spektrallinie von NH_3 bei 23870 MHz als Frequenz- und damit Zeitnormal in der «Atom-Uhr».

Mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie ist eine überraschende Vielfalt von Resultaten zu erreichen. Hier seien nur die Möglichkeiten des Studiums, bzw. der Bestimmung von

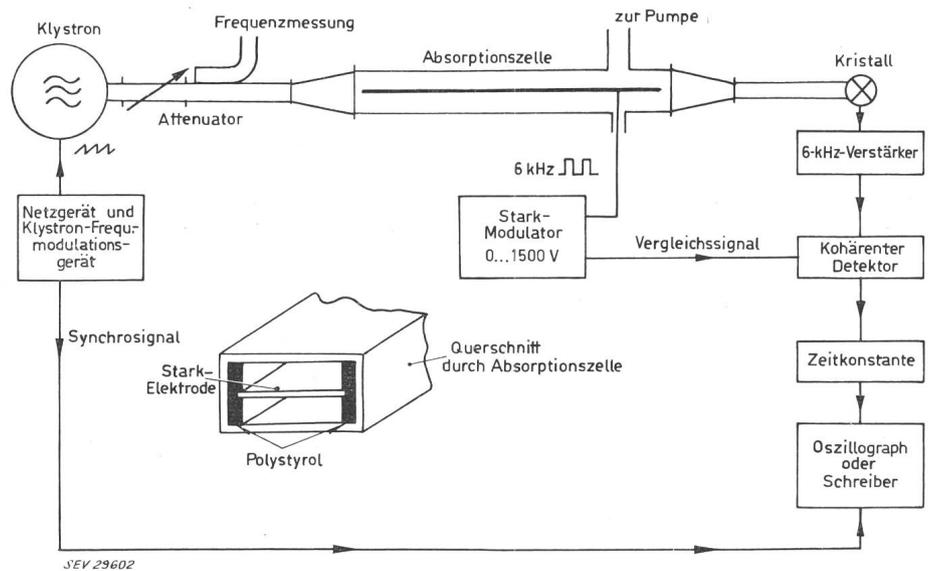
- a) Kern, Spin- und Quadrupolmomenten,
 - b) Bindungsdistanzen und Winkel,
 - c) Dipolmomente,
 - d) Kollisionsfrequenzen und
 - e) inneren elektrischen Felder der Moleküle
- erwähnt.

Bei der Spektroskopie wird die Genauigkeit der Unterscheidung feiner Strukturen durch die Bandbreite der verwendeten Strahlung bestimmt. Da die Mikrowellen-Strahlungsquelle z. B. ein Klystron, annähernd «monochromatisch» schwingt (besser als $1 : 10^7$ ist möglich), besteht praktisch keine Grenze für das Auflösungsvermögen der Methoden. Ausserdem hat die Hochfrequenz-Industrie

ausserordentlich empfindliche Empfangsapparaturen entwickelt, so dass heute Mikrowellen-Spektroskopie dank hohem Auflösungsvermögen mit hoher Genauigkeit betrieben werden kann (Fig. 6).

Frequenzmässig gesehen, stellt die Mikrowellen-Spektroskopie den Übergang zu den optischen Spektralverfahren her. Geht man zu höheren Frequenzen über, so gelangt man in den Bereich der Infrarot-(IR)-Spektrographie [17; 18; 19]. Diese beruht auf den Rotations- und Schwingungsspektren der Moleküle. Reine Rotationspektren liegen vorwiegend im fernen IR (oberhalb etwa 25 μm), Grundschwingungs-

Fig. 6
Blochschemata eines Mikrowellen-Spektrographen [4]



spektren im mittleren IR (etwa 5...25 μm) und Oberschwingungsspektren im nahen IR (unterhalb 5 μm).

Im Gegensatz zur Mikrowellen-Spektroskopie und der Spektroskopie im sichtbaren und UV-Bereich des Lichtes, wo man Spektrallinien erhält, erzielt man im IR-Bereich bei flüssigen und festen Substanzen nur Anhäufungen vieler Linien, sog. Bande.

Infolge der unter bestimmten Bedingungen für alle drei Aggregatzustände erfolgenden Änderung der molekularen Rotations- und Schwingungsenergie als Folge der Wechselwirkung von IR-Strahlung mit der Materie vermitteln die aus der IR-Spektroskopie gewonnenen Bande Zugang zur Kenntnis des Molekülbaues. So können z. B. an Hand der Lage der Bande gewisse Verbindungen eindeutig identifiziert und damit

- der Nachweis von Verunreinigungen,
- die quantitative Analyse schwer trennbarer, chemisch ähnlicher Stoffe,
- die Untersuchung zwischenmolekularer Kräfte, die Verfolgung chemischer Reaktionen, und
- Strukturuntersuchungen

durchgeführt werden.

Die IR-Spektroskopie hat deshalb rasch allgemeine Verbreitung gefunden. Die einschlägige Industrie bringt vollautomatische, registrierende Geräte in den Handel. Die IR-Bande praktisch aller organischer Verbindungen sind katalogisiert [17; 18] und es sind Anwendungen bekannt, wobei die Auswertung der Spektren mittels Lochkarten durchgeführt wird.

Als Ergänzung zu diesen Ausführungen können einige Resultate eigener IR-Messungen auf dem Gebiete der chemischen Faserumwandlung vorgelegt werden. Es handelt sich um IR-Spektrogramme an Cellulose und einigen Celluloseabkömmlingen. Ohne auf alle Details, die aus den Spektrogrammen vom Analytiker herausgelesen werden können, näher einzugehen, seien die durch die Umwandlung verursachten Änderungen in grossen Zügen besprochen.

In den IR-Spektrophotogrammen von Fig. 7a...d, welche an Cellulose und deren Derivaten, nämlich an

- Kondensatorenpapier «Napakon» 8 μm dick (im wesentlichen also unmodifizierte Cellulose).

- Triacetat mit 56% gebundener Essigsäure (der theoretisch maximale Wert beträgt 62,5% gebundene Essigsäure).

- Acctobutyrat mit 43% gebundener Essigsäure und 17% gebundener Buttersäure und

- Benzylcellulose

aufgenommen wurden, treten einige ausgeprägte Absorptionsbande besonders hervor. Diese sind erfahrungsgemäss [17; 18; 19] bestimmten Bindungen zugeordnet:

- 2,9 μm : Bande der freien und gebundenen OH (Hydroxyl)-Gruppe.
- 3,4 μm : C-H-Bande, charakteristisch für alle Cellulosen, ob modifiziert oder nicht.
- 5,7 μm : C-O (Carbonyl)-Bande, charakteristisch für acetylierte Cellulose. Sie kann zum Nachweis der Acetylierung — und zwar auch in quantitativer Weise — verwendet werden, indem zwischen dem Grad der Acetylierung und der Absorption ein linearer Zusammenhang besteht.
- 6,9 μm : C-C-Bande, herrührend vom aromatischen Ring. Diese Absorptionsbande gestatten die Differenzierung z. B. zwischen der Acetylierung gegenüber der Benzylierung.
- 7,3 μm : CH₃-Bande, charakteristisch für alle Cellulosen.
- 8,2 μm : Bande der COOR-(Ester)-Gruppe. Diese muss also beispielsweise zusammen mit der für die Acetylierung typischen 5,7 μm -Bande auftreten.
- 8,6 μm : C-O-Bande und/oder Bande der C-OH-Deformation, charakteristisch für nicht oder teilweise modifizierte Cellulose.
- 9-10 μm : a) Bande der CHOH und der CH₂OH-Gruppen
b) Bande der Äther- und Acetalgruppierung. Im allgemeinen sehr breit und um so breiter je ausgeprägter die OH-Bande ist.
- 14,3 μm : Bande der C-H-Deformation um den aromatischen Ring. Charakteristisch für monosubstituierte Benzol-

derivate; diese erlaubt die Identifizierung der mit aromatischen Verbindungen modifizierten — beispielsweise benzylierten — Cellulose.

Im besonderen kann aus Fig. 7a...d folgendes herausgelesen werden:

Alle Spektrophotogramme zeigen die CH-Bande bei $3,4 \mu\text{m}$.

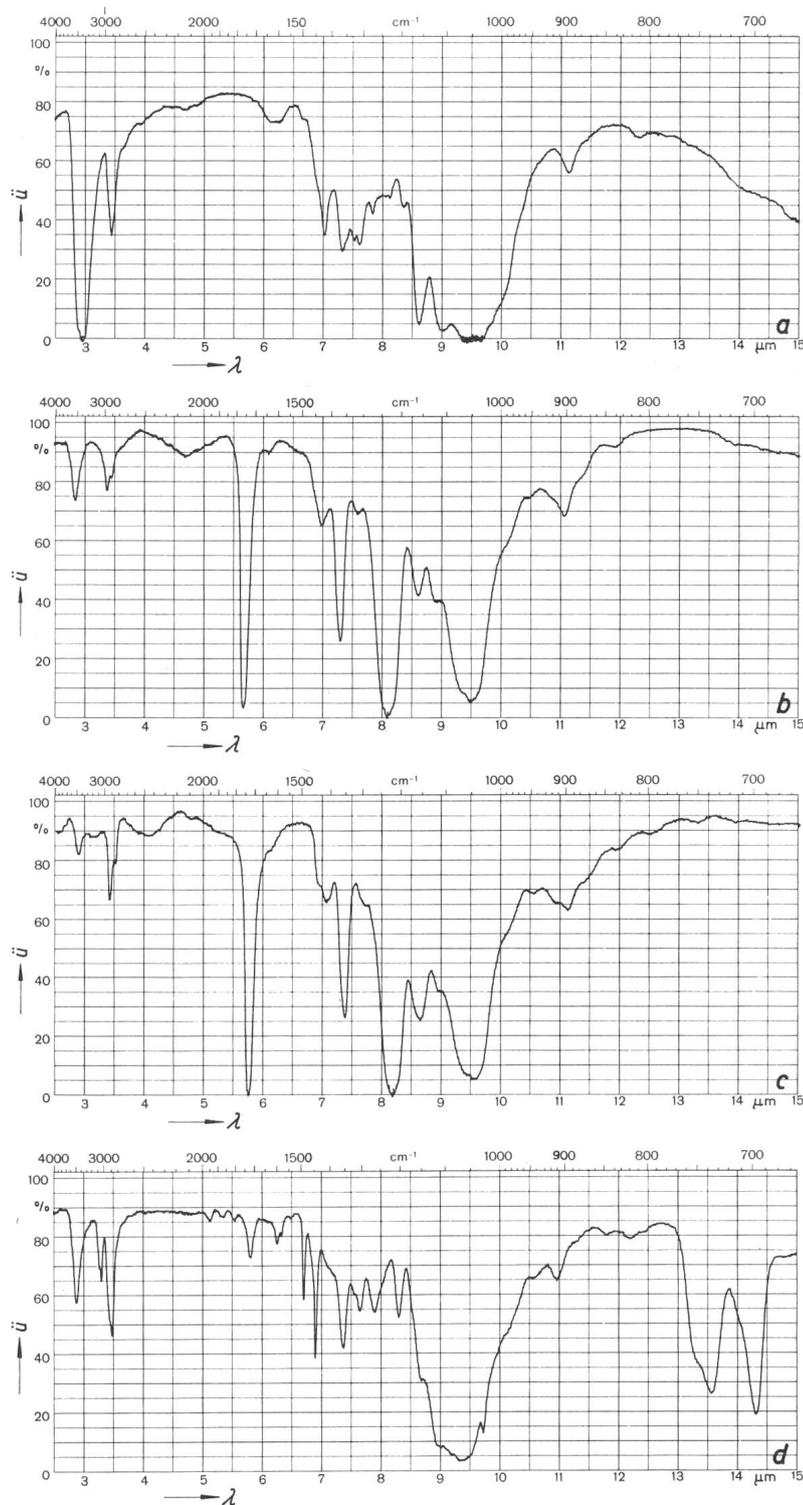


Fig. 7a (Cellulose) zeigt die sehr starke CH-Bande, welche in den Fig. b, c und d entsprechend der mehr oder weniger starken Blockierung der Hydroxylgruppen deutlich zurückgebildet ist.

Fig. 7b und c zeigen entsprechend dem Anteil der Acetylierung das Auftreten der C-O-Bande bei $5,7 \mu\text{m}$.

Fig. 7c Da praktisch alle OH-Gruppen blockiert sind, verschwindet die den Hydroxylgruppen zugeordnete Bande bei $2,9 \mu\text{m}$ fast vollständig.

Fig. 7d In dieser Figur treten die für die Benzylierung charakteristischen Bande, kleinere zwischen 6 und $7 \mu\text{m}$ und ganz scharf ausgeprägte bei $13,6$ und $14,3 \mu\text{m}$, auf.

Diese Spektrophotogramme wurden an ausserordentlich dünnen Proben, die, mit Ausnahme des Kondensatorpapiers, das im angelieferten Zustand verwendet wurde, aus der Lösung zu dünnen Filmen gegossen wurden, gemessen. Die Geräteindustrie stellt vorzügliche, meist vollständig automatisierte IR-Spektrographen her, die die Aufnahme eines solchen Spektrophotogrammes in wenigen Minuten gestatten.

Damit dürfte an Hand weniger Beispiele die ausserordentliche Nützlichkeit dieser relativ neuen Untersuchungsmethode gezeigt sein.

Eine weitere Anwendung findet die Hochfrequenz-Technik in der mit Hochfrequenz-Titration bezeichneten Analysenmethode [20; 21; 22; 23]. Diese ist den beschriebenen dielektrischen Untersuchungsmethoden verwandt, auch aus ihnen entwickelt worden und seit etwa 10 Jahren bekannt und angewandt. Die Hochfrequenz-Titration beruht auf der Beobachtung von Schwingkreis-Eigenschaften mit Proben, die in Form von Lösungen ohne galvanischen Kontakt in das elektrische Feld eines Kondensators oder in das magnetische Feld einer Spule gebracht werden.

Die Methode ist aber nicht nur für Titrations, sondern viel allgemeiner für chemische Analysen brauchbar, weshalb die Bezeichnung eigentlich nicht richtig, bzw. zu eng ist. Die Hochfrequenz-Titration erlaubt eine weitgehende Anpassung der Messtechnik an die zu untersuchende Substanz durch Wahl der geeigneten Messzelle, der geeigneten Messfrequenz usw. Da kein galvanischer Kontakt vorhanden ist, werden Polarisierungseffekte, chemischer Elektrodenangriff und Adsorptionseffekte ausgeschaltet.

Weil in verschlossenen Gefässen, wie Ampullen und dergleichen, gemessen werden kann, besteht z. B. die Möglichkeit, dieses Verfahren zur Kontrolle bei oder nach der Abfüllung pharmazeutischer und/oder biochemischer Präparate auf Reinheit und Gleichmässigkeit zu prüfen.

Fig. 7
Infrarot-Spektrophotogramme von Cellulose und ihrer Derivate

$\bar{\nu}$ Transmission; λ Wellenlänge

a Kondensatorpapier «Napakon»; b Triacetat mit 56% gebundener Essigsäure; c Acctobutyrat mit 43% gebundener Essigsäure und 17% gebundener Butter-säure; d Benzylcellulose

Eine andere Anwendung liegt in der Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten sowie in der Verfolgung von Kristallisations-, Auflösungs- und Diffusionsvorgängen.

Das Messgut wird in «Kapazitäts»- oder «Induktions»-Zellen gebracht und in Brückenschaltungen oder in Resonanzkreisen untersucht. Um gute Empfindlichkeit der Messung zu erhalten, ist man natürlich an bestimmte Kapazitäts- bzw. Induktivitätsbereiche gebunden (Fig. 8).

Die Messfrequenzen liegen im allgemeinen bei einigen 10 MHz, jedoch sind auch Messungen bis 500 MHz bekannt, wobei dann auch Topfzellen verwendet werden.

Als Kriterium für die Hochfrequenz-Titration, welche ja nichts anderes darstellt als die messtechnische Verfolgung von Reaktionen, bei deren Verlauf

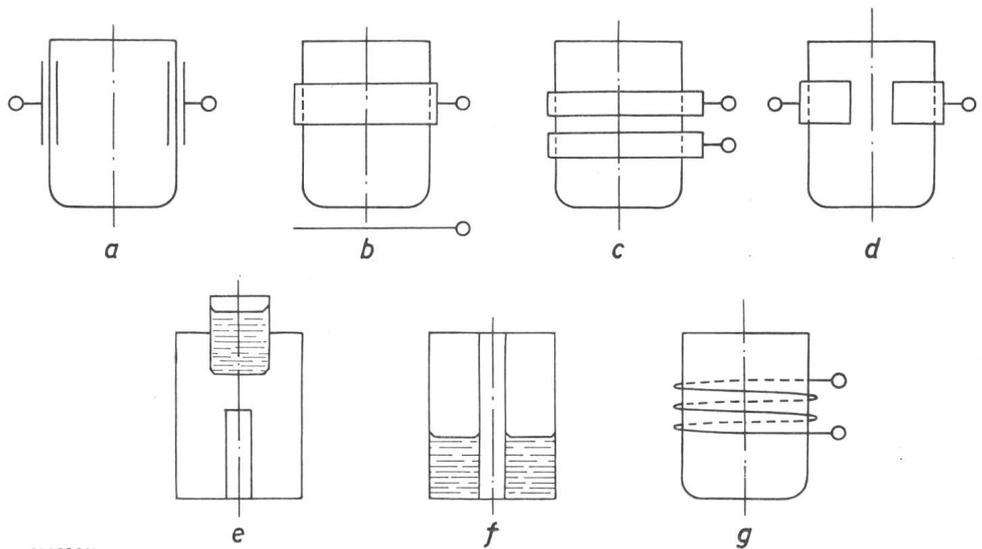


Fig. 8
Beispiele von Zellen für HF-Titrationsmessungen [20]

a...d Kapazitätscellen; e, f Topfzellen; g Induktionszelle

SEV 29604

- Ionen verschwinden, bzw. entstehen, können
- Leitfähigkeit (Konduktometrie),
- Erwärmung der Elektrolyten als Mass für die Verluste in elektrischen oder magnetischen Feldern,
- Absorption,
- Q-Wert,
- Resonanz-Frequenz,
- Röhrenstrom oder Spannung, bzw. deren Veränderung mit dem Ablauf der Reaktion,
- DK (Dekametrie) und
- Permeabilität

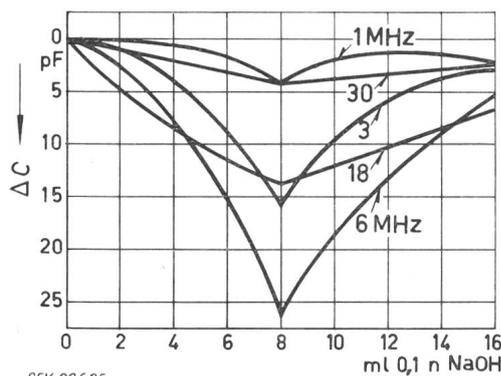


Fig. 9

Beispiel der Änderung des Titrationskurvenbildes mit der Frequenz [20]
ΔC Änderung der Abstimmkapazität; n NaOH Titrationsflüssigkeit, Normal-Natronlauge

herangezogen werden. Im allgemeinen erhält man bei der Überwachung eines Reaktionsablaufes Knickpunkte im Titrationskurvenbild. Fig. 9 und 10 geben zwei typische Kurvenbilder wieder.

Die IR wie auch die UV-Spektroskopie werden durch die magnetische Kernresonanz wertvoll ergänzt [24...31]. Die

Spektren der magnetischen Kernresonanz dienen zur chemischen, insbesondere quantitativen Analyse und zur Strukturbestimmung. Auch hier spielt die Hochfrequenz eine wichtige Rolle.

Die Kernresonanz beruht auf der folgenden Tatsache:

a) Bahn- und Eigendrehimpulse der Protonen und Neutronen eines Kerns bilden den Gesamtdrehimpuls des Kerns

oder den Kern-Spin. Dieser Spin kann nur diskrete Werte annehmen.

b) Der Atomkern hat auch eine Ladung; damit ist der mechanische Spin gleichzeitig Ursache eines magnetischen Feldes. Man kann somit den Kern-Spin als einen Elementarmagneten auffassen; seine Axe fällt mit der des Spins zusammen.

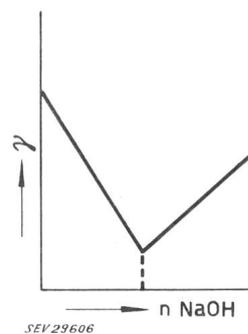


Fig. 10
Beispiel eines konduktometrischen Titrationsverlaufes [20]
γ Leitfähigkeit; n NaOH Titrationsflüssigkeit, Normal-Natronlauge

c) Bringt man einen solchen Kern (als Kreisel) in ein Magnetfeld, dann beginnt er mit der sog. Larmorfrequenz zu präzessieren. Diese ist proportional der magnetischen Feldstärke und dem sog. gyromagnetischen Verhalten, worunter man den Quotienten aus magnetischem Kernmoment und Kernspin versteht.

Je nach Magnetfeld und Kern liegt z. B. die Larmorfrequenz bei einer Feldstärke von 10000 Gs, im allgemeinen zwischen 1 und 50 MHz.

Kern-Spin und Kern-Magnet-Moment definieren Zahl und Energie der möglichen Spin-Zustände. Wird nun eine Substanz, deren Atomkern ein magnetisches Moment hat, im Magnetfeld einer Strahlung der Larmorfrequenz ausgesetzt, so «springt» der Kern zum nächsten Energieniveau bei gleichzeitiger Absorption oder Emission eines bestehenden Energiequantums (Resonanzabsorption).

Bei Erreichung der Resonanzfrequenz kippen die magnetischen Kernmomente ihre Winkel gegen das magnetische Feld. Dieses Kippen kann durch Induktionswirkung in einer Spule festgestellt und gemessen werden. Praktisch verfährt man so, dass die Hochfrequenz konstant gehalten und das magnetische Feld verändert, beispielsweise mit 50 Hz über Zusatzspulen moduliert wird.

Für den organischen Chemiker ist es nun ausserordentlich wichtig zu wissen, dass die für einen Kern charakteristische Absorptionsfrequenz für ein bestimmtes, bekanntes magnetisches Feld in kleinem aber messbarem Masse von der Umgebung des Kernes abhängt. Dies dank der verschieden abschirmenden Wirkung der Elektronen. Daraus resultiert eine verschiedene Resonanzfrequenz. Diese Erscheinung wird mit «chemical shift» bezeichnet.

Für den Nachweis sind ausserordentlich homogene und konstante Felder und ebenso genaue wie konstante Hochfrequenzgeneratoren erforderlich. Die jüngsten Entwicklungen und der derzeitige Stand der Hochfrequenz-Technik auf dem Gebiet der in Frage stehenden Frequenzen haben diese Bedingungen zu erfüllen vermocht, so dass dank der Feinstruktur des magnetischen Kernresonanzspektrums diese Methoden für Untersuchungen der Molekularstruktur denkbar geeignet sind. So ist es z. B. gelungen, dank der Erscheinung des «chemical shift» den Einfluss der Acetylierung von Cellulose nachzuweisen [24].

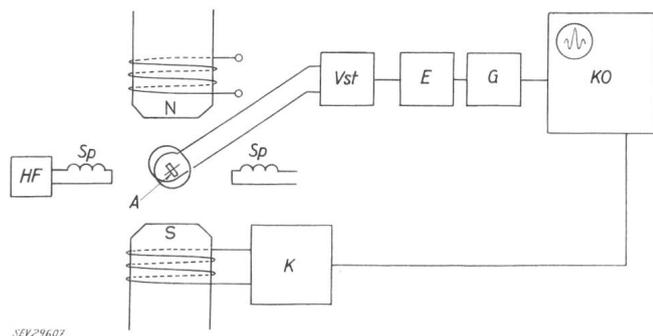


Fig. 11

Generelles Schema eines Kerninduktions-Spektrographen [27]

HF HF-Sender (im allgemeinen 1...50 MHz); Sp HF-Sendespulen; A Atomkern (als Kreiselsymbolisch gezeichnet); Vst Verstärker; E Empfänger; G Gleichrichter; KO Kathodenstrahlzillograph; K Kippgerät für die Magnetfeldmodulation

Die Apparatur (Fig. 11) zur Aufnahme von Kern-Resonanz-Spektren umfasst im wesentlichen:

- Den Magneten zur Erzeugung eines starken, homogenen Feldes. (Je höher die Feldstärke, um so besser das Auflösungsvermögen).
- Eine zusätzliche Einrichtung, um dieses Feld kontinuierlich über einen sehr kleinen Bereich zu verändern («sweepen»).
- Einen Hochfrequenz-Oszillator als Strahlungsquelle mit ausserordentlich hohen Anforderungen bezüglich Frequenzkonstanz.
- Einen Hochfrequenz-Empfänger als Detektor für Absorptionserscheinungen.

Die magnetische Komponente des rotierenden Hochfrequenzfeldes muss in einer Ebene vertikal zum magnetischen Feld stehen. Praktisch lässt man es auf eine Spule wirken, in deren Mitte sich die Probe befindet. Der Vorteil dieser

Methode liegt im wesentlichen darin, dass die Aufnahme von Spektren auf Frequenzmessungen zurückgeführt werden kann. Man erhält Signale vom Absorptions- als auch vom Dispersionstypus.

Die Absorptionsbänder liegen nahe zusammen, bei Toluol nur 197 Hz und bei Aethylalkohol (Fig. 12) nur etwa 130 Hz bei einer Larmorfrequenz von 40 MHz, so dass besondere Techniken zu deren Auseinanderhalten notwendig sind.

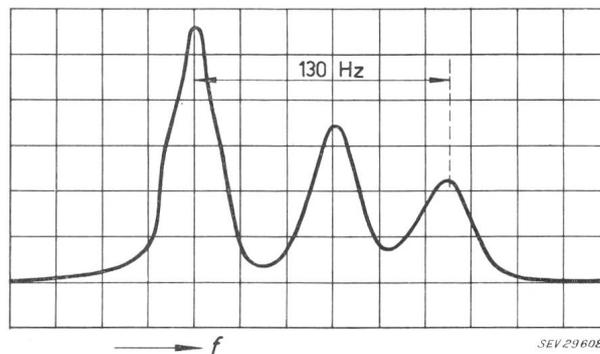


Fig. 12

Kerninduktions-Spektrogramm gezeigt am Beispiel von Aethylalkohol [30]

links: Resonanz der CH₃-Gruppe; mitte: Resonanz der CH₂-Gruppe; rechts: Resonanz der OH-Gruppe
f Frequenz;

Die Intensität eines Absorptionssignals im Spektrum ist unter gewissen Bedingungen proportional der Anzahl Kerne, welche das Signal verursachen. Dies erlaubt wiederum, aus der relativen Intensität auf die Struktur zu schliessen.

Auch bei der Prüfung von Dielektrika im Hochspannungsfeld für Ionisationsmessungen haben sich Hochfrequenz-Methoden eingebürgert [32]. Innere und äussere Glimmentladungen vermögen mit der Zeit organische Isolierstoffe zu zerstören. Dies hauptsächlich als Folge von Ozon und/oder Stikoxydbildung, wobei vor allem die Anwesenheit von Feuchtigkeit schädlich ist. Besonders gewöhnliche Kabelpapiere, Baumwolle, Hartplatten, Preßspan, Öle usw. werden in einem schädlichen Masse angegriffen. Das Glimmen entsteht als Folge von Stoss-Ionisation der Gasmoleküle in Hohlräumen und macht sich als impulsförmige Hochfrequenz-Störschwingung bemerkbar. Sie tritt in jeder Halbperiode der erregenden Frequenz auf. Der Energieinhalt des Frequenzspektrums ist umgekehrt proportional der erregenden Frequenz.

Als Glimmindikatoren, d. h. zur Bestimmung der Glimmeinsatz-Spannung wird ein bestimmtes Band des Störspektrums ausgesiebt und zur Messung und Anzeige verwendet. Ionisationsmessungen bezwecken:

- Beurteilung des Dielektrikums auf seine Brauchbarkeit im Hochspannungsfeld und
- Ermittlung möglicher Störungen des Rundfunkempfanges durch Glimmentladungen.

In praktischer Anwendung werden z. B. die Bänder 0,1...3 MHz oder in einem anderen Gerät 2 MHz ± 5 kHz als Messfrequenz ausgesiebt und über mehrstufige, abgestimmte Bandfilter der Verstärker dem Anzeigegerät zugeführt.

Schliesslich, und der Vollständigkeit halber seien noch einige Anwendungen der Hochfrequenz erwähnt, die wohl nicht als physikalisch chemische Untersuchungsmethoden gelten, hingegen in der Chemie und in der Verarbeitung chemischer Produkte eingesetzt werden.

Hochfrequenz wird zur Durchführung von Polymerisationsprozessen und bei der Vulkanisation — besonders bei grossen Stücken — zur Erzeugung dielektrischer Verlustwärme (Hochfrequenz-Heizung) und über die Technik des Ultraschalles zur Durchführung von Depolymerisationen gewisser Stoffe eingesetzt. Aber auch die Möglichkeit des Einsatzes von Television bei gefährlichen chemischen Prozessen muss in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

Eine weitere praktische Anwendung der Hochfrequenz bildet die kontinuierliche Überwachung einer Papier- oder Faserbahn bezüglich Gleichmässigkeit der Struktur, der Dicke und des Feuchtigkeitsgehaltes. Dabei haben sich die Resultate der dielektrischen Forschung und Messtechnik wertvoll ergänzt.

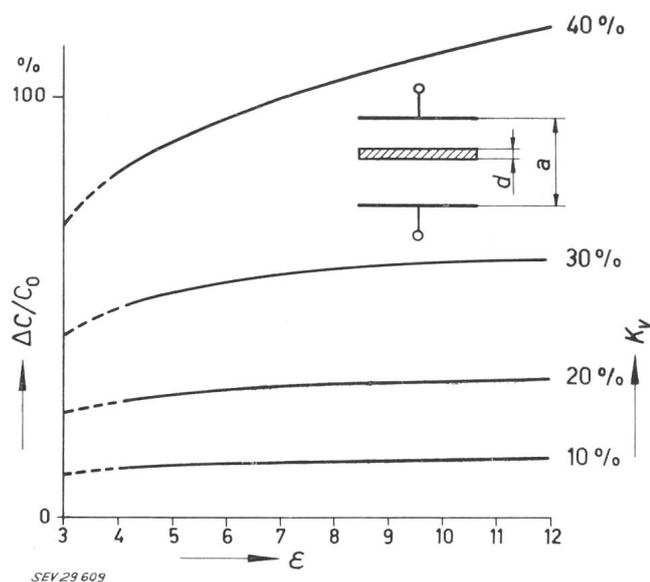


Fig. 13

Genereller Verlauf der Kapazitätsänderung $\Delta C/C_0$ eines nur teilweise, locker gefüllten Einschiebe-Luft-Kondensators bei Einfluss von Feuchtigkeit auf das Messgut

Füllungsgrad als Parameter

$$\text{Der Füllungsgrad ist definiert durch } K_v = \frac{d}{a} \cdot \frac{\gamma_{12}}{\gamma_1} \cdot k$$

d Dicke des Faserblattes; a Elektrodenabstand des Messkondensators; γ_{12} Raumgewicht des Faserblattes; γ_1 Raumgewicht der Faser; k Korrekturfaktor, berücksichtigt Streuung des Kondensators; ϵ Dielektrizitätskonstante der Faser

In einem nur teilweise mit Messgut gefüllten Messkondensator (Präzisions-Einschiebe-Luftkondensator) können sowohl die Schwankungen der Dielektrizitätskonstante (als Folge verschiedener Einflüsse) als auch der Ungleichmässigkeit der Struktur des Blattes über die Veränderung des Kapazitätswertes zur Anzeige und Regelung verwendet werden. Die Beeinflussung der Kapazität des derart locker «gefüllten» Messkondensators erfolgt für das Messgut Papier z. B. gemäss Fig. 13. Man ersieht daraus, dass bei geringem Füllungsgrad (worunter das Verhältnis des sich im Kondensator zwischen den Messelektroden befindenden Volumenanteils an Fasermaterial zum gesamten zwischen dem Messelektroden liegenden Luftvolumen zu verstehen

ist) beispielsweise von $10\% \Delta C/C_0$, d. h. die relative Kapazitätsänderung praktisch verschwindet. Somit kann in diesem Bereich sozusagen unter Ausschaltung des Feuchtigkeitseinflusses eine Änderung der Dicke oder der Struktur gemessen werden. Unter Berücksichtigung des in Fig. 2 bereits wiedergegebenen Verlaufs der Dielektrizitätskonstante von Wasser mit der Messfrequenz, ist dann ohne weiteres ersichtlich, dass man durch richtige Wahl der Messfrequenz den Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes des Messgutes weiter reduzieren kann. Soll hingegen umgekehrt der Feuchtigkeitsgehalt der Papierbahn gemessen oder geregelt werden, dann ist aus dem Verlauf der Fig. 2 und 13 zu entnehmen, dass man dann vorteilhaft mit grösserem Füllungsgrad und möglichst auch bei niederen Frequenzen zu messen hat. Der Messkondensator kann — je nach Messfrequenz — in einer der üblichen Schaltungen mit Hand oder Selbstableich zur Messung, Registrierung und Regelung verwendet werden.

Diese auf Grund der derzeitigen Tätigkeit des Autors erworbenen Erfahrungen und Kenntnisse auf dem Gebiet elektronischer Messtechnik, dielektrischer und physikalisch-chemischer Forschung erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es ist dennoch zu hoffen, dass sie auch für den Hochfrequenz-Ingenieur von Interesse sind.

Literatur

- [1] Birks, J. B. und J. H. Schulman: Progress in Dielectrics, Bd. 1. London: Heywood 1959.
- [2] Fröhlich, H.: Theory of Dielectrics. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford: Clarendon Press 1949.
- [3] Lovell, B.: Electronics and their Application in Industry and Research. London: Pilot Press 1947.
- [4] Hippel, A. R. von: Dielectric Materials and Applications. New York: Wiley 1954.
- [5] Annual Report of the Conference on Electrical Insulation, Meeting 1955. NAS/NRC Publ. Nr. 396. Washington: National Academy of Sciences; National Research Council 1956.
- [6] Digest of Literature on Dielectrics, Bd. 21(1957); Hg. v. J. Hart und R. A. Soderman. NAS/NRC Publ. Nr. 599. Washington: National Academy of Sciences; National Research Council 1958.
- [7] Digest of Literature on Dielectrics, Bd. 22(1958); Hg. v. R. A. Soderman und L. J. Frisco. NAS/NRC Publ. Nr. 713. Washington: National Academy of Sciences; National Research Council 1959.
- [8] Hippel, A. R. von: Dielectrics and Waves. New York: Wiley 1954.
- [9] Hippel, A. R. von: Molecular Science and Molecular Engineering. New York: Wiley 1959.
- [10] Smyth, C. P.: Dielectric Behaviour and Structure. International Chemical Series. New York: McGraw-Hill 1955.
- [11] Hartshorn, L., J. V. L. Parry und E. Rushton: The Dielectric Losses in Some Representative Insulating Materials. Symposium of Papers on Insulating Materials. Proc. IEE Bd. 100(1953), Part IIA, Nr. 3, S. 23...37.
- [12] Murphy, E. J. und S. O. Morgan: The Dielectric Properties of Insulating Materials. Bell Syst. techn. J. Bd. 16 (1937), Nr. 4, S. 493...512.
- [13] Oehme, F.: Dielektrische Messmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik» Nr. 70. Weinheim: Verlag Chemie 1958.
- [14] Culshaw, W.: A Spectrometer for Millimeter Wavelengths. Symposium of Papers on Insulating Materials. Proc. IEE Bd. 100 (1953), Part IIA, Nr. 3, S. 5...14.
- [15] McLean, W. R.: A Microwave Dielectric Loss Measuring Technique. J. appl. Phys. Bd. 17 (1946), Nr. 7, S. 558...566.
- [16] Gordy, W.: Microwave Spectroscopy. Rev. mod. Phys. Bd. 20 (1948), Nr. 4, S. 668...717.

- [17] *Brügel, W.*: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. 2. Aufl. Wiss. Forsch.-Ber. Bd. 62. Darmstadt: Steinkopff 1957.
- [18] *Hummel, D.*: Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse. 2 Bde. München: Hauser 1958.
- [19] *O'Connor, R. T., E. F. du Pré* und *E. R. McCall*: Infrared Spectrophotometric Procedure for Analysis of Cellulose and Modified Cellulose. *Analyt. Chem.* Bd. 29 (1957), Nr. 7, S. 998...1005.
- [20] *Cruse, K.* und *R. Huber*: HF-Titration. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik» Bd. 69. Weinheim: Verlag Chemie 1957.
- [21] *Cruse, K.*: Die Hochfrequenztitration. *Chem. Rdsch.* Bd. 11 (1958), Nr. 18, S. 441...443.
- [22] *Cruse, K.*: Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration. *Chimia* Bd. 14 (1960), Nr. 4, S. 97...106.
- [23] *Oehme, F.*: Dielektrische Messmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik» Nr. 70. Weinheim: Verlag Chemie 1958.
- [24] *Jackman, L. M.*: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. International Series of Monographs on Organic Chemistry Bd. 5. London: Pergamon Press 1959.
- [25] *Brügel, W.*: Magnetische Kern- und Elektronenresonanz. *Kunststoffe* Bd. 46 (1956), Nr. 8, S. 366...371.
- [26] *High Resolution n-m-r* (Nuclear Magnetic Resonance). Technical Information from the Laboratories of Varian Associates, Juli 1953, Nr. 1.
- [27] *Wegmann, L.*: Kerninduktionsspektrometrie. *Technik NZZ* Jg. 177 (1956), Nr. 1627, Bl. 7, 6. Juni.
- [28] *Primas, H.*: Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung, Teil I. *Helv. Phys. Acta* Bd. 30 (1957), Nr. 4, S. 297...314.
- [29] *Primas, H.* und *Hs. H. Günthard*: Field Stabilizer for High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. *Rev. sci. Instrum.* Bd. 28 (1957), Nr. 7, S. 510...514.
- [30] *Huber, P., H. Primas* und *L. Wegmann*: Magnetische Kernresonanz in der Chemie. *Chimia* Bd. 13 (1959), Nr. 1, S. 1...30.
- [31] *Arndt, R.*: Kernresonanz. *STZ* Bd. 56 (1959), Nr. 33, S. 661...671; Nr. 34, S. 681...686.
- [32] *Mole, G.*: Improved Methods of Test for the Insulation of Electrical Equipment. Symposium of Papers on Insulating Materials. *Proc. IEE* Bd. 100 (1953), Part IIA, Nr. 3, S. 276...283.

Adresse des Autors:

Dr. sc. tech. *W. Dieterle*, Wissenschaftliche Laboratorien der Abteilung für chemische Faserumwandlung der Sandoz AG, Basel.

Materials Research — Key to Progress in Electronics

By *R. W. Peter*, Princeton

621.315.5/6:621.38

1. Introduction

The aim of technology has been through past centuries, and will be in the future, to enlarge man's capabilities by increasing his control over "nature" for his purposes. Progress in technology has provided him with means to see and hear farther, travel faster, and produce more goods and services per man hour. Simplifying reality grossly, one can attribute this progress primarily to the fact that man has learned to build more "intelligence" into machines which have available increasing amounts of power for performing useful functions.

Many branches of industry are involved in furthering "machine intelligence"—through mechanization and automation—and in increasing power production. Of all industries, however, electronics possesses the highest inherent potential to become the major factor in future technological development. It is not astonishing in this light that the electronics industry today is the fastest growing major industry. Fiftieth in rank before the last world war, electronics is now in the fifth place among American industries in value of goods and services sold¹). More and more industries and businesses are adding electronics laboratories, departments and divisions to their engineering activities and product lines. The newer dynamic industries, such as the aviation industry, are beginning to compete with established electronics firms in their technical and business areas; but also the older and more conservative industries—such as steel and food producers—are looking to electronics as the way to accelerate progress.

2. Spotlight on Materials Research

In this unparalleled, almost explosive, expansion and invasion of electronics during the past two decades, mate-

rials research has come into a key position. The basis of this lies in the recognition that the key to man's control over nature's unlimited resources rests in his ability to control matter on the atomic and molecular scale. Evidence proving this proposition surrounds us in our daily life. The most impressive and awesome illustration is the development of nuclear power generation, clearly a feat which depended upon man's control of matter on the atomic level. Less conspicuous evidence is provided by television and radio. Color television would not be a reality had it not been possible to create phosphors with adequate luminescent brightness in the three primary colors. Portable radios would not yet fit into a shirt pocket, had not tiny transistors been developed to perform the function of vacuum tubes.

Research programs in many leading electronics laboratories reflect this shift in emphasis since the last world war: materials research activities have expanded more than other branches of research and have more than kept pace with the growth of the industry.

Why has the need for new materials and research in this field so suddenly gained this pre-eminent importance? Dr. *A. B. Kinzel* in his opening address at the 1959 Navy Materials Symposium²) pointed to the core of the situation: The cry for better materials is as old as engineering itself. However, in earlier times, the engineer who cried didn't know how far materials, such as steel, might be improved and, therefore, didn't wait for any improvements which in time came along. Today, by virtue of a better scientific training in engineering education and also due to the influx of scientists into the sophisticated engineering areas, the engineer knows of the potentialities of materials, requests improvements, and waits for them. This puts an unprecedented pressure on the respective materials research groups.

The progress, and often the success, of a whole engineering project thus may become dependent upon the advances in

¹) According to statistical information obtained from the Electronic Industries Association and the Statistical Abstracts of the United States, 1959.

²) *A. B. Kinzel*: "Research and Materials". *Proc. Symposium on Materials Research in the Navy, ONR-5, Vol. I, March 1959.*