

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER  
66. Jahrgang · Nr. 20 · Seite 625–656 · 21. Oktober 1954  
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Die Hochfrequenztitration

Von Prof. Dr. K. CRUSE und Dipl.-phys. R. HUBER \*)

Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der T. H. Aachen

Die Grundlagen der Hochfrequenztitration und speziell die Eigenschaften von Meßzellen „ohne Elektroden-Kontakt“ werden erörtert sowie die in der Praxis verwendeten Gerätetypen klassifiziert. An Meßergebnissen mit einem Überlagerungsgerät, dessen Bau beschrieben ist, wird die Ausführung von Hochfrequenztitrationen und ihre Bewertung, die Bedeutung des optimalen Konzentrationsbereichs und die Verwendung der Geräte zu DK- und Leitfähigkeitsmessungen beschrieben.

Dem Analytiker ist durch die Hochfrequenztechnik ein neues Titrationsverfahren, die „Hochfrequenztitration“, an die Hand gegeben worden, das trotz einfacherem Aufbau und einfacher Handhabung große Präzision besitzt und darüber hinaus interessante neue Anwendungsmöglichkeiten bietet. Eine auf Hochfrequenztechnik aufgebaute Methode stellt den Chemiker je nach elektrotechnischer Vorbildung vor neue fremdartige Zusammenhänge, deren Kenntnis Voraussetzung zur erfolgreichen Verwendung der Methode ist. Sucht aber der unvoreingenommene Chemiker sich das Verständnis für die Methodik aus der Literatur zu erwerben, so muß er feststellen, daß die Mehrzahl der auf diesem Gebiet bisher bekannt gewordenen Arbeiten zwar zahlreiche Schalttypen und Anwendungsbeispiele demonstriert, daß das eigentliche Meßprinzip aber wenig klar herausgestellt ist. Es wird daher im folgenden versucht, in einer zusammenfassenden Darstellung das verwendete Prinzip und an neuen Übersichtsversuchen auch den Wert der Methode zu erläutern.

### Das Prinzip der HF-Titration

Für Hochfrequenztitrationen ist kennzeichnend, daß das Titrationsgefäß Elektroden enthält, die mit der Lösung keinen galvanischen Kontakt besitzen, d. h. es wird an „Elektroden ohne Kontakt“ bzw. „kontaktlos“ titriert, und eine Störung der Titration durch eine „Vergiftung“ von Elektroden kann nicht auftreten (die vielfach verwendete Bezeichnung „elektrodenlos“ ist unzutreffend). Das Titrationsgefäß ist bei den meisten Geräten in einen Schwingkreis eingeschaltet, dessen Eigenschaftsänderungen im Verlauf der Titration als Indikator dienen. Für diese Änderungen der Schwingkreiseigenschaften aber sind folgende Überlegungen maßgebend:

Jeder Schwingkreis ist durch eine bestimmte Güte  $Q$  gekennzeichnet, die der sog. „Dämpfung“ umgekehrt proportional ist. Die Güte des Schwingkreises ist um so größer, je geringer die Verluste an elektrischer Energie sind, die innerhalb des Schwingkreises auftreten und deren Ursache stets Ohmsche Widerstände sind. Wird also ein Ohmscher Widerstand, beispielsweise eine leitende Lösung, in einen Schwingkreis gelegt, so wird dieser „bedämpft“, d. h. seine Güte sinkt in einem Maße, welches von der Größe

dieses Widerstands abhängt. Wird dieser Widerstand infolge eines Titrationsvorgangs geändert, so folgt dieser Änderung des Ohmschen Widerstands also auch eine solche der Bedämpfung bzw. der Güte des Schwingkreises. Diese Bedämpfungsänderung wird bei Hochfrequenztitrationen analytisch ausgenutzt. Natürlich hängen die Schwingkreiseigenschaften nicht allein von den bedämpfenden Wirkungen Ohmscher Widerstände ab. Auch Änderungen der Dielektrizitätskonstanten des in dem Titrationsgefäß befindlichen Mediums wirken sich auf die Eigenschaften des Schwingkreises (z. B. Resonanzfrequenz) aus und können daher ebenfalls festgestellt werden, wie im folgenden noch erläutert werden soll.

Für die kontaktlose Einschaltung eines Bedämpfungswiderstandes, in diesem Falle des Titrationsgefäßes mit der Lösung, in einen Schwingkreis bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten. Wie in den Ersatzschaltbildern, Bild 1, wiedergegeben ist, kann die Lösung als Ohmscher Widerstand  $R$  entweder nach a) in die Induktivität eingesetzt

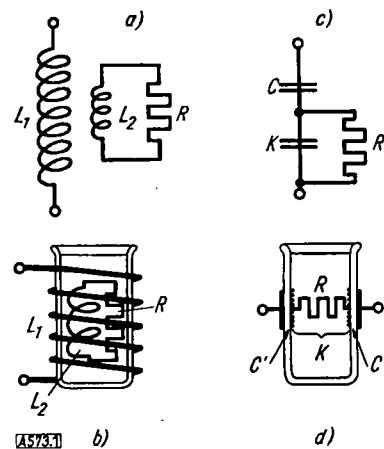


Bild 1  
Schaltung induktiver (b) und kapazitiver (d) Meßzellen und deren Ersatzschaltbilder (a) bzw. (c)

werden — wodurch die Induktionsspule  $L_1$  bedämpft wird — oder es wird, wie im Falle c), die Güte der Schwingkreiskapazität herabgesetzt. Sinngemäß wird daher von „Induktions“- oder „Spulenzelle“ bzw. „Kapazitätszelle“ gesprochen. Eine Spule, in deren Kern sich eine Meßlösung befindet, die mit den Windungen der Spule keinen galvanischen Kontakt besitzt, z. B. also durch eine Glaswand getrennt ist, stellt eine solche Induktionszelle der

\*) Als Monographie Nr. 69 zur Angewandten Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik wird unter dem Titel „Hochfrequenztitration“ aus der Feder von K. Cruse und R. Huber, Aachen, ein Buch im Umfang von etwa 230 Seiten, 100 Abb. im Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., herauskommen.

Praxis dar. Eine Kapazitätszelle liegt dann vor, wenn die Meßlösung zwischen zwei Kondensatorbelegen eingebracht und von diesen isoliert ist, d. h., wenn die Meßlösung sich z. B. in einem Glasgefäß mit außen aufgebrachten Elektroden befindet. Die Zelle enthält dann praktisch drei in Reihe liegende Kapazitäten mit den Dielektrika Glas-Lösung-Glas, wie in Bild 1d dargestellt ist. (Die Kapazitäten C' mit Glas als Dielektrikum sind in Ersatzbild 1c zur Serienkapazität C zusammengefaßt.) Mit K ist die Kapazität der Lösung bezeichnet, die der Dielektrizitätskonstanten (DK) der Lösung direkt proportional ist. In der Induktionszelle kann die Meßlösung als eine hypothetische Induktion  $L_2$  aufgefaßt werden, die durch den Widerstand R der Lösung überbrückt ist, Bild 1a und b. Durchläuft der Widerstand R in der Zelle die Werte 0 bis  $\infty$ , so werden die Energieverluste für alle Zelltypen in den Grenzfällen  $R = 0$  und  $R = \infty$  gleich Null, da entweder am Widerstand keine Spannung anliegt oder aber kein Stromfluß möglich ist. Für jeden von diesen Grenzwerten abweichenden Betrag von R treten jedoch Wärmeverluste auf, welche die Güte der Zelle herabsetzen. Wird also R von 0 bis  $\infty$  verändert, so muß die Güte der Zelle ein Minimum durchlaufen, und wird R gegen die Güte der Zelle aufgetragen, so erhält man eine Glockenkurve.

Beobachtet man nicht die Abhängigkeit der Verluste, sondern z. B. die Änderung der wirksamen Zellkapazität in Abhängigkeit vom Widerstand, dann ist bei  $R=0$  nur C wirksam, für  $R=\infty$  dagegen  $CK/(C+K)$ , und bei Änderung des Widerstandes von 0 bis  $\infty$  durchläuft die wirksame Kapazität stetig die Werte C bis  $CK/(C+K)$ . Trägt man die Kapazität gegen R auf, so resultiert eine S-förmige Kurve. Die gleiche Kurvenform wird bei Induktionszellen erhalten, wenn die Abhängigkeit der wirksamen Induktion vom Ohmschen Widerstand untersucht wird. Wie sich theoretisch beweisen läßt, fallen das Maximum der glockenförmigen Dämpfungskurve und der Wendepunkt der S-förmigen Kurve zusammen, d. h., die Extremalstellen treten bei dem gleichen R-Wert auf. Berücksichtigt man schließlich, daß eine Meßzelle einen komplexen Widerstand darstellt, dessen Wirkkomponente der glockenförmigen und dessen Blindkomponente der S-förmigen Kurve entspricht, so läßt sich leicht ersehen, daß Hochfrequenztitrationsgeräte zwei prinzipiell verschiedenen Gruppen zugeordnet werden können, je nachdem ob (wie es praktisch geschieht) vorwiegend die Blind- oder Wirkkomponente zur Anzeige des Titrationsvorganges herangezogen wird.

### Meßanordnungen und ihre Wirkungsweise

Tabelle 1 enthält eine systematische Zusammenstellung der bisher bekannten Meßanordnungen sowie eine Reihe weiterer, die sich aus der Systematik ergeben, ohne daß damit alle denkbaren Typen erfaßt sein sollen. Es ist historisch interessant, daß Justi<sup>1)</sup> bereits vor langer Zeit über Versuche berichtet hat, in denen die Erwärmung einer Elektrolytlösung im Wechselfeld als Indikator für deren Leitwert verwendet wurde (vgl. Tabelle 1, Schalttyp K). Auch Malsch<sup>2)</sup> und Deubner<sup>3)</sup> haben die Dämpfung kalorisch gemessen. Forman und Crisp<sup>4)</sup> haben in analogen Messungen die Frequenzabhängigkeit des Maximums der Dämpfungskurve untersucht und direkte Proportionalität von Frequenz und Konzentration der Lösung festgestellt (Schalttyp K).

<sup>1)</sup> E. Justi, Ann. Physik. (5) 2, 65 [1929].

<sup>2)</sup> J. Malsch, Physik. Z. 33, 19 [1932].

<sup>3)</sup> A. Deubner, Physik. Z. 33, 223 [1932].

<sup>4)</sup> J. Forman u. D. J. Crisp, Trans. Faraday Soc. 42 A, 186 [1946].

Die bei einer Titration auftretenden Konzentrations- bzw. Leitwertänderungen können auch in einer Brückmethode mit der Zelle allein gemessen werden, wobei es zunächst gleichgültig ist, ob Blind- oder Wirkkomponentenänderungen im Titrationsdiagramm verwendet werden. Hall und Gibson<sup>5)</sup> sowie Reilley und McCurdy<sup>6)</sup> haben dieses Prinzip benutzt (Schalttyp A und J). Mit beiden Verfahren kann allerdings nur innerhalb eines begrenzten Leitwertbereichs (Konzentrationsbereichs) mit ausreichender Empfindlichkeit gemessen werden: Beruht nämlich die Anzeige auf der Änderung der Wirkkomponente, so teilt sich dieser Bereich in einen besonders empfindlichen Bereich am aufsteigenden Ast und einen zweiten, weniger empfindlichen beim Abfall der glockenförmigen Kurve. Beide Bereiche sind in der Umgebung des Kurvenmaximums durch ein Gebiet kleinsten Empfindlichkeits getrennt. Gerade diesen sehr unempfindlichen Bereich erfassen Messungen, die auf der Blindkomponente beruhen, besonders genau. Verfahren, die auf der Messung der Wirkkomponente aufgebaut sind, zeichnen sich also durch zwei Konzentrationsbereiche aus, d. h. ihre Anzeige kann zweideutig sein, da der Meßwert mit steigender Konzentration einmal zu-, zum anderen aber auch abnehmen kann. Legt man der Methode die Veränderung der Blindkomponente zugrunde, so wird die Anzeige hingegen eindeutig. Hier nimmt der Meßwert mit der Konzentration stetig zu. In jedem Falle aber zeigt eine Hochfrequenztitration in einem gewissen Konzentrationsbereich eine optimale Empfindlichkeit.

Wird die Meßzelle zu einem Schwingkreis ergänzt, d. h. werden die Messungen nicht an der Zelle allein ausgeführt, so eröffnen sich für Titrationen viele neue Meßanordnungen, deren Meßanzeige natürlich wiederum je nach Anlage in erster Linie von der Wirk- oder von der Blindkomponente abhängen kann. Wird ein Schwingkreis bedämpft, so ändert sich mit der Dämpfung auch seine Resonanzfrequenz. Verfahren, die diese Abhängigkeit zur Messung benutzen, sind in Tabelle 1 als Schalttypen B, C, D und E bezeichnet. So haben z. B. West, Burkhalter und Broussard<sup>7)</sup> und fast gleichzeitig Blaedel und Malmstadt<sup>8)</sup> Titrimeter erstellt, die auf dem Überlagerungsprinzip beruhen<sup>9)</sup>, wobei die Resonanzfrequenzänderung mit einem Frequenzmesser erfaßt (Schalttyp B) oder in eine ihr proportionale Stromänderung umgesetzt wird<sup>10)</sup>, die, falls erwünscht, auch registriert werden kann (Schalttyp C). Wagner und Kaufmann<sup>11)</sup> stimmen demgegenüber eine zusätzliche variable Schwingkreiskapazität solange nach bis die ursprüngliche Resonanzfrequenz wieder erreicht wird. Als Indikator wird ein magisches Auge verwendet, und die Nachstellung der Kapazität wird auf der Ordinate der Titrationskurven aufgetragen (Schalttyp D).

Befindet sich ein Schwingkreis in Resonanz, so nimmt die Schwingkreisspannung  $U_k$  (oder der Schwingkreisstrom  $J_k$ ) bekanntlich einen Extremwert an. Auch dieser kann als Indikator verwendet werden (Schalttyp E)<sup>12)</sup>. Als Ordinate in Titrationsdiagrammen wird hierbei die Änderung der Kapazitätsnachregelung verwendet.

<sup>5)</sup> J. L. Hall u. J. A. Gibson, Analytic. Chem. 23, 966 [1951]; ref. in Chem.-Ing.-Techn. 24, 636 [1952].

<sup>6)</sup> Ch. N. Reilley u. W. H. McCurdy, ebenda 25, 86 [1953].

<sup>7)</sup> P. W. West, T. S. Burkhalter u. L. Broussard, ebenda 22, 469 [1950].

<sup>8)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, Analytic. Chem. 22, 734 [1950]; vgl. auch O. A. Nance, T. S. Burkhalter u. P. H. Monaghan, ebenda 24, 214 [1952] sowie P. H. Monaghan, P. B. Moseley, T. S. Burkhalter u. O. A. Nance, ebenda 24, 193 [1952].

<sup>9)</sup> Das Titrimeter von Blaedel und Malmstadt wird im folgenden noch eingehend beschrieben.

<sup>10)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, Analytic. Chem. 24, 450 [1952].

<sup>11)</sup> W. F. Wagner u. W. B. Kaufman, Analytic. Chem. 25, 538 [1953].

<sup>12)</sup> Nach einer privaten Mitteilung wird die  $U_k$ -Messung von S. Wolf (Chemnitz) verwendet.

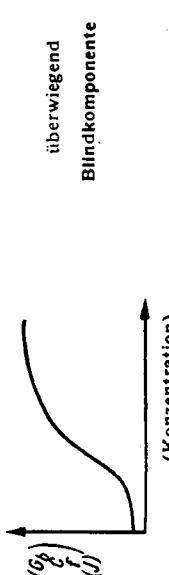
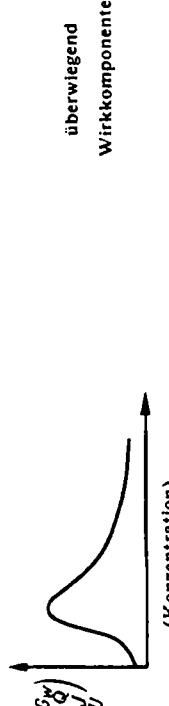
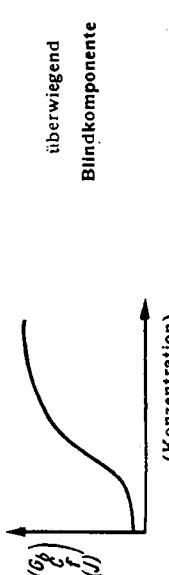
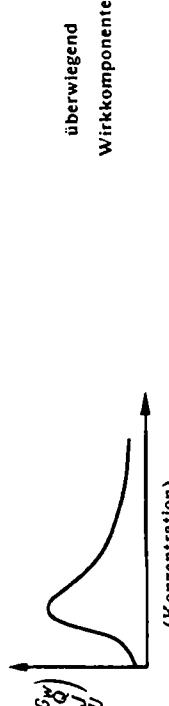
Typ der Konzentrationskurve	Zellen-schaltung	Prinzip	Nach-regelung	Anzeige	Ab-lesung	Schalt-Typ*)	Literatur, verw. Freq. (MHz) Zellenart; Bemerkungen; (L, C, Topf)
überwiegend Blindkomponente 	Zelle allein 	G <sub>b</sub> -Messung	Brückennmethode				A *) 0,5-30 MHz; C } ΔC-Best. *) 1-30 MHz; C }
			Resonanz-frequenz-messg.	Δ f	Δ f	Δ f	B *) 4 MHz; L; *) 5-30 MHz; C; *) 5 MHz; C; *) 5 MHz; C;
		Nachstimmg. auf die Resonanzfrequenz	keine	Δ f (J)	J	Mit U	C *) 350 MHz; Topfkrs. *) Frequenz-Strom Umwandl.
			C	Nullindikator für Δ f (Mag.-Auge)	C	O	D *) 1 MHz; C;
		Nachstimmg. auf extreme Schwingkreisspannung	C	U <sub>k</sub> extrem	C	U <sub>k</sub>	E *) 5 MHz; C; *) 7 MHz; C <sub>a</sub> , L <sub>a</sub> ;
			C	Dip von J <sub>a</sub>	C	J <sub>a</sub>	F
		(Dip-Meter)	C	Dip von J <sub>g</sub>	C	J <sub>g</sub>	G
			C	Dip von U <sub>g</sub>	C	U <sub>g</sub>	H *) 2 MHz; C <sub>a</sub> ; Quarz im Gitterkrs.
		G <sub>w</sub> -Messung	Brückennmethode				J *) 0,5-30 MHz; C } ΔG-Best. *) 1-30 MHz; C }
			Kalorische Messung	keine	Temp.; Zeit	Temp./Zeit	K *) 2,5-8 MHz; L; *) 27-380 MHz;
überwiegend Wirkkomponente 	Zelle im Schwingkreis 	Schwingkreiseinwirkungen auf eine Röhre	Schwingkreis	in Resonanz	U <sub>k</sub>	J	L *) 7 MHz; L <sub>a</sub> , C <sub>a</sub> ; *) 1-2 MHz; L, C; (ein Kreis);
Die Schalttypen „L, M, P, R und S“ benötigen keine Nachregelung, wenn nur ein Schwingkreis vorhanden ist.						● = Schwingkreis □ = Röhre	

Tabelle 1

\*) Ist der Schwingkreis links unten an der Röhre eingezeichnet, so liegt ein Gitterkreis vor. Ein Schwingkreis, der mit der Anode verbunden ist, wird durch das rechts oben neben der Röhre eingezeichnete Symbol dargestellt. Die Bezeichnungen in den als große Kreise gezeichneten Anzeigegeräten bedeuten: f = Frequenz, J = frequenzproportionaler Strom, O = Nullanzelger, U<sub>k</sub> = Effektivwert der Schwingkreisspannung, J<sub>k</sub> = Effektivwert des Schwingkreisstroms, J<sub>a</sub> = Anodenstrom, J<sub>g</sub> = Gitterstrom, U<sub>g</sub> = Gitterspannung.

Schließlich kann noch ein anderer Indikator verwendet werden, der in Tabelle 1 als „dip“ (Sprung) von Röhrenströmen bzw. Spannungen eingetragen ist, und nach dem derartige Geräte auch als „dip-Meter“ bezeichnet werden. Auch hier wird eine zusätzliche Schwingkreiskapazität so lange nachgeregelt, bis eine Röhre zu schwingen beginnt, wobei sich der Anodenstrom  $J_a$ , der Gitterstrom  $J_g$  und die Gitterspannung  $U_g$  sprunghaft ändern. Hall<sup>13)</sup> hat festgestellt, daß dieser Rückkopplungseinsatzpunkt exakt reproduzierbar ist (Schalttyp H). Weitere Veröffentlichungen über die Verwendung von dip-Metern zu Titrationszwecken liegen allerdings mit Ausnahme der eben erwähnten Arbeit nicht vor.

Die Meßanordnungen A–H beruhen im wesentlichen auf Änderungen der Blindkomponente, d. h., die Abhängigkeit der Anzeigegrößen von der Konzentration folgt – wie bereits erwähnt – der S-förmigen Kurve. Die übrigen Meßanordnungen der Tabelle 1 unterscheiden sich hier von eindeutig durch ihr glockenförmiges Konzentrationsdiagramm.

Vor einer Erläuterung dieser Meßanordnungen und zum besseren Verständnis der Wirkungsweise der Gerätetypen K–V sei zunächst Bild 2 erörtert: Wird die Schwingkreisspannung  $U$  gegen die Frequenz aufgetragen, so erhält

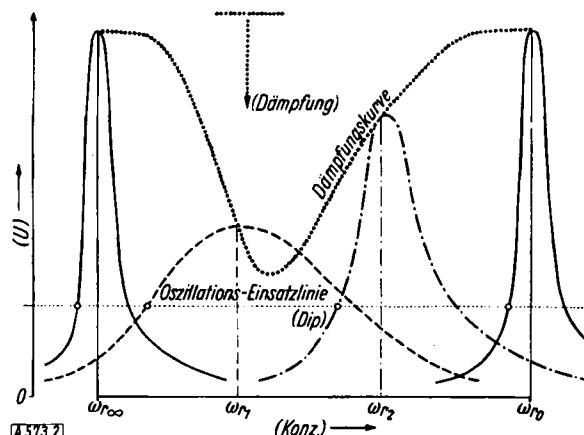


Bild 2

Resonanzkurven in Abhängigkeit von Frequenz und Bedämpfung

man die bekannten Resonanzkurven eines Schwingkreises mit dem Maximum der Schwingkreisspannung bei Resonanzfrequenz. Wird ein Schwingkreis bedämpft, dann sinkt dieses Maximum, und die Resonanzkurve selbst verbreitert sich. So entsprechen in Bild 2 die bei der Frequenz  $\omega_{r\infty}$  (d. h. bei der Konzentration der Lösung gleich Null) und bei  $\omega_{r0}$  (also bei sehr großer Ionenkonzentration der Lösung<sup>14)</sup> eingezeichneten Kurven sehr gering bedämpften Schwingkreisen<sup>15)</sup>. Ändert man die Dämpfung, d. h. also die Konzentration, so ändern sich je nach dem Grad der Bedämpfung auch die Resonanzfrequenz, das Maximum der Schwingkreisspannung und die Breite der Resonanzkurve. Man beobachtet dann Resonanzkurven, wie sie als Beispiele für die Resonanzfrequenzen  $\omega_{r1}$  und  $\omega_{r2}$  gezeichnet sind. Ändert man die Konzentration stetig und verbindet die Maxima der einzelnen Resonanzkurven, miteinander, so entsteht schließlich wiederum die bekannte glockenförmige Dämpfungskurve mit ihrem Minimum der Schwingkreisspannung, das dem Scheitelpunkt der Dämpfungskurve entspricht, der bei Erörterung der Zellcharakteristik bereits erwähnt wurde.

<sup>13)</sup> J. L. Hall, Analytic. Chem. 24, 1244 [1952].

<sup>14)</sup> In Bild 2 ist der Konzentrationsmaßstab verzerrt, d. h. an den Grenzen  $R = 0$  bzw.  $R = \infty$  stark zusammengedrängt.

<sup>15)</sup> Die Eigenbedämpfung eines Schwingkreises läßt sich nicht völlig beseitigen.

Zur Aufrechterhaltung der Oszillation einer Röhre ist eine Mindest-Schwingkreisspannung erforderlich, die in Bild 2 durch die punktierte horizontale „Oszillations-Einsatzlinie“ gekennzeichnet ist. Wird die Linie über- oder unterschritten, so treten die bei dip-Metern eigentümlichen Sprünge der Röhrenspannungen und Röhrenströme auf, die den Betriebszustand der Röhre charakterisieren und als Indikator ausgenutzt werden. Ist nur ein Schwingkreis mit einer Röhre gekoppelt, so schwingt dieser stets in Resonanz, und die Schwingkreisspannung hat ein Maximum. Angenommen, die Dämpfungskurve in Bild 2 würde die Oszillations-Einsatzlinie schneiden, so wäre zwischen den beiden Schnittpunkten eine Oszillation unmöglich, da die Mindestrückkopplungsspannung dann unterschritten wird. Werden aber zwei Schwingkreise mit einer Röhre gekoppelt, d. h., liegt beispielsweise ein Kreis an der Anode, der andere am Gitter, so hat jeder dieser Kreise seine eigene Resonanzfrequenz, und die Röhre wird nur dann oszillieren, wenn beide Resonanzfrequenzen nur wenig verschieden sind. Unterscheiden sich beide Frequenzen nämlich so stark, daß der Schnittpunkt der Resonanzfrequenz des einen Schwingkreises mit der Oszillations-Einsatzlinie außerhalb der Resonanzkurve des anderen Kreises liegt, so setzen die Schwingungen der Röhre aus. Arbeitet man also mit zwei Schwingkreisen „in Resonanznähe“, so bedeutet dies, daß beide Kreise zwar bei verschiedenen Resonanz-Frequenzen schwingen, ihr Frequenzunterschied jedoch den durch die Resonanzkurve begrenzten Teil der Oszillations-Einsatzlinie nicht übersteigt. Wird nun im Verlauf einer Titration die Bedämpfung eines Kreises verändert, so ändert sich dessen Resonanzfrequenz. Überschreitet diese Frequenzänderung den soeben angegebenen Bereich, so läßt sich die Titration dennoch fortsetzen, wenn einer der beiden Kreise derart nachgestimmt wird (bisher stets durch einen Drehkondensator), daß die Oszillation wieder einsetzt. Bei Titrationen mit nur geringen Dämpfungsänderungen ist eine Nachregelung (meist) nicht erforderlich, bei größeren Dämpfungsänderungen aber muß nachgestimmt werden, ein Nachteil, der sich durch Sprünge in den Titrationskurven bemerkbar macht. Werden beide Schwingkreise durch Nachregelung des einen während des gesamten Titrationsverlaufs, d. h. also nach jeder Zugabe von Maßlösung zur Probelösung, auf die gleiche Resonanzfrequenz gebracht, so werden Extrema der Ströme und Spannungen gemessen, und die vorgenannten Sprünge entfallen. Wird nur mit einem Schwingkreis gearbeitet, so ist keine Nachregelung notwendig.

Blake<sup>16)</sup> verwendet z. B. eine Anordnung, in der die Änderung der extremen Schwingkreisspannung  $U_k$  im Verlauf einer Titration abgelesen wird, während Wolf<sup>12)</sup>  $U_k$  mit einem Röhrentestmeter bestimmt und das Extremum jeweils durch Nachregelung mit einem Kondensator einstellt (Schalttyp L). Ähnlich könnten auch die Extremwerte  $J_k$  des Schwingkreisstroms mit bzw. ohne Nachregelung zur Titration herangezogen werden (Schalttyp M).

Verzichtet man auf Nachregelung und arbeitet nur in Resonanznähe, so lassen sich ebenfalls unter den bereits beschriebenen Einschränkungen  $U_k$  (Schalttyp N) oder  $J_k$  (Schalttyp O) zur Anzeige benutzen, wie z. B. in der Anordnung von Klutke<sup>17)</sup>.

Bei den Anordnungen L–O werden direkte Schwingkreiseigenschaften gemessen. Es gibt eine Gruppe weiterer Typen (P–V), die demgegenüber die Rückwirkung

<sup>16)</sup> G. G. Blake: Conductometric Titrations at Radio Frequency, Chapman & Hall, London 1950.

<sup>17)</sup> F. Klutke, ATM V 35/14, Sept. 1950, ferner Dechema-Monographie Nr. 17, Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 1951. Vgl. auch diese Ztschr. 67, 448 [1949].

des Schwingkreises auf den Betriebszustand einer Röhre zur Titration auswerten. In erster Linie sind hierbei die Rückwirkung auf den Anodenstrom  $J_a$ , den Gitterstrom  $J_g$  und die Gitterspannung  $U_g$  zu nennen. Auch hier kann wieder in Resonanznähe oder direkt in Resonanz gemessen werden, wobei Meßanordnungen mit und ohne Nachregelung möglich sind. So verfolgt *Blake*<sup>18)</sup> die Einwirkung der Dämpfung auf den Anodenstrom (Schalttyp P) bzw. *Arditti*<sup>17a)</sup> auf den Gitterstrom (Schalttyp R), *Hall*<sup>19)</sup> auf die Gitterspannung, und zwar mit Nachregelung, und *Anderson*<sup>18)</sup> verwendet den gleichen Schalt-Typ S ohne Nachstimmung. *Jensen* und *Parrack*<sup>19)</sup>, *Milner*<sup>20)</sup> sowie *Flom* und *Elving*<sup>21)</sup> verwenden den Schalttyp T, bei dem die Einwirkungen auf den Anodenstrom in Resonanznähe beobachtet werden, die den Titrationsablauf kennzeichnen. Da es sich bei der Beobachtung von Anodenstromänderungen um kleine Schwankungen handelt, muß dann allerdings das Anzeigegerät in einem Kompensationskreis liegen, der Fehlermöglichkeiten nicht ausschließt.

Aus Tabelle I kann zusammenfassend noch folgendes entnommen werden: Verfahren mit Strom- oder Spannungsanzeige liefern stets eine glockenförmige Konzentrationskurve und basieren überwiegend auf der Wirkkomponente. Auf der Blindkomponente aufgebaute Meßanordnungen haben dagegen eine S-förmige Konzentrationskurve, die stets aus der Ablesung von Frequenz- oder Kapazitätsänderungen ermittelt wird, es sei denn, daß die Frequenzänderung in einen ihr proportionalen Strom umgesetzt und dieser abgelesen wird (Schalttyp C).

Die Diskussion über die Meßzelleigenschaften (vgl. Bild 1) ergab, daß es eigentlich gleichgültig ist, ob Induktions(L)- oder Kapazitäts(C)-Zellen verwendet werden. Wird berücksichtigt, daß eine Spule stets eine Eigenkapazität besitzt, so liegt bei jeder L-Zelle eigentlich auch eine C-Zelle vor, d. h., das Meßergebnis entspricht dem einer Kombination beider Zellenarten. In Tabelle I ist unter den Bemerkungen auch noch die „Topfzelle“ angeführt, die *Blaedel* und *Malmstadt*<sup>22)</sup> benutztten, und die im wesentlichen aus einem  $\lambda/4$ -langen Stabe in einem Resonanz-„Topf“ besteht. An diesem Stab bilden sich stehende Wellen aus, deren Frequenz der elektrisch wirksamen Länge entspricht. Wird einem solchen Topfkreis eine Lösung ohne Elektrodenkontakt eingefügt und ihr Leitwert verändert, so kann diese Änderung als eine solche der elektrisch wirksamen Länge des Stabes aufgefaßt und die Frequenzänderung zur Beobachtung des Titrationsverlaufs verwendet werden. Da es grundsätzlich gleichgültig, im einzelnen jedoch vielleicht interessant ist, welche Zellenart verwendet und an welcher Stelle sie eingeschaltet wird, entweder im Gitter- oder Anodenkreis, enthält Tabelle I die Hinweise  $C_g$  bzw.  $L_g$  oder  $C_a$  bzw.  $L_a$ . In der gleichen Spalte der Tabelle sind die jeweils verwendeten Frequenzen vermerkt und besondere Kennzeichen einzelner Anordnungen angegeben, z. B. „Quarz“-Schwingkreis oder nur „1 Kreis“ an Stelle der im Schalttyp abgebildeten zwei Kreise.

### Ausführung von HF-Titrationen nach dem Überlagerungsprinzip

#### Auswahl des Gerätes

In Bild 3 ist das Blockschaltbild eines Überlagerungstitrimeters wiedergegeben. Dieses Meßverfahren haben zuerst *West*, *Burkhalter* und *Broussard*<sup>7)</sup> und fast gleich-

<sup>17a)</sup> *R. Arditti u. P. Heitzmann, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 44 [1949].*

<sup>18)</sup> *W. K. Anderson, E. S. Bettis u. D. Revinson, Analytic. Chem. 22, 743 [1950].*

<sup>19)</sup> *F. W. Jensen u. A. L. Parrack, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 38, 595 [1946].*

<sup>20)</sup> *O. I. Milner, Analytic. Chem. 24, 1247 [1952].*

<sup>21)</sup> *D. G. Flom u. P. J. Elving, ebenda 25, 541 [1953].*

<sup>22)</sup> *W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, ebenda 22, 1413 [1950].*

zeitig *Blaedel* und *Malmstadt*<sup>23)</sup> beschrieben. Wird die Frequenz zweier gleicher Oszillatoren, von denen der sog. Arbeitsoszillator die Meßzelle enthält, gemischt (Mischer) und die Differenzfrequenz im Frequenzmesser beobachtet,

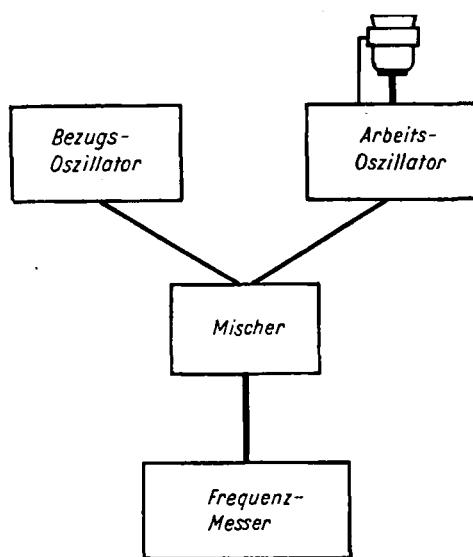


Bild 3  
Blockschaltbild des Überlagerungstitrimeters

so wird für den Fall, daß beide Oszillatoren mit gleicher Frequenz schwingen, die Differenzfrequenz Null sein. Schwingt der Bezugsoszillator infolge einer Bedämpfung mit einer anderen Frequenz  $a$  (beide Oszillatoren schwingen für sich grundsätzlich in Resonanz), so beträgt die Mischfrequenz einmal die Summe  $a+b$ , zum anderen die Differenz  $a-b$ , d. h. also, man erhält eigentlich zwei Meßwerte, von denen die Frequenzdifferenz  $a-b$  (oder  $b-a$ ) aus Gründen der Genauigkeit vorzuziehen ist und daher auch bestimmt wird. Man beobachtet also je nach Größenverhältnis von  $a$  und  $b$  stets zwei Einstellungsmöglichkeiten. In der Praxis kann stets dafür gesorgt werden, daß  $a > b$ , so daß die Meßanzeige dann eindeutig ist.

Wird nach dem Überlagerungsprinzip gemessen, so ist zur Feststellung des Verlaufs einer Titration lediglich ein Frequenzmesser zu bedienen und die Änderung der Differenzfrequenz abzulesen. Bei einem direkt anzeigen den Frequenzmesser fällt auch diese Bedienung weg, und es ist nur die Ablesung erforderlich<sup>10)</sup>. Für einfachste Bedienung und Wartung ist auch die Verwendung einer einfachen Zellanordnung notwendig. Mit Rücksicht auf Temperaturkonstanz, Zellform und Füllhöhe der Zelle sowie auf bequeme Wartung dürfte die Kapazitätszelle den Vorzug vor anderen Typen besitzen. Hinzu kommt, daß allein dieser Zellentyp von der Theorie übersichtlich behandelt werden kann.

Das Überlagerungsprinzip besitzt den besonderen Vorteil, daß die Frequenz mit einfachen Mitteln auf fünf Zahlenstellen sicher bestimmt werden kann. Bei Verwendung zweier gleichartiger Oszillatoren, die den gleichen Frequenz-Schwankungen unterliegen, die aber durch die Differenzbildung weitgehend eliminiert werden, gelingt es ohne besondere Maßnahmen, eine Frequenzkonstanz bis auf die sechste Zahlenstelle zu erzielen. Eindeutigkeit der Meßanzeige ist, wie bereits beschrieben, wegen des S-förmigen Verlaufs der Konzentrationskurve in jedem Fall gegeben. Der zu Titrationen verwendbare Konzentrationsbereich hängt bei gegebener Zelle direkt von der Frequenz ab, und zwar steigt der Bereich — wie bereits

Forman und Crisp<sup>4)</sup> gezeigt haben — mit wachsender Frequenz zu höheren Konzentrationen. Außerdem läßt sich der Meßbereich auch durch geeignete Zellenvariation verschieben (*Klutke*<sup>17)</sup>), was im einzelnen noch erörtert wird. Diese günstigen Eigenschaften des Überlagerungsprinzips haben uns veranlaßt, Hochfrequenztitrationen mit dem Gerät auszuführen, dessen Konstruktion im folgenden beschrieben wird.

### Bau des Titrimeters

Die Konstruktion unseres Gerätes fußt auf den Angaben von Blaedel und Malmstadt<sup>8)</sup> und ist auf bei uns leicht erhältliche Industrieinzelteile abgestimmt. Zugleich haben wir auf Netzbetrieb Wert gelegt. In Bild 4 sind die beiden Clapp-Oszillatoren, der Diodenmischer und der Netzteil wiedergegeben. C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> sind Kondensatoren mit 2 % Toleranz und Temperaturkompensation gegen die Spulen L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>. Für beide Spulen ist höchste Güte erwünscht. Sie sind daher mit 2 mm starkem,

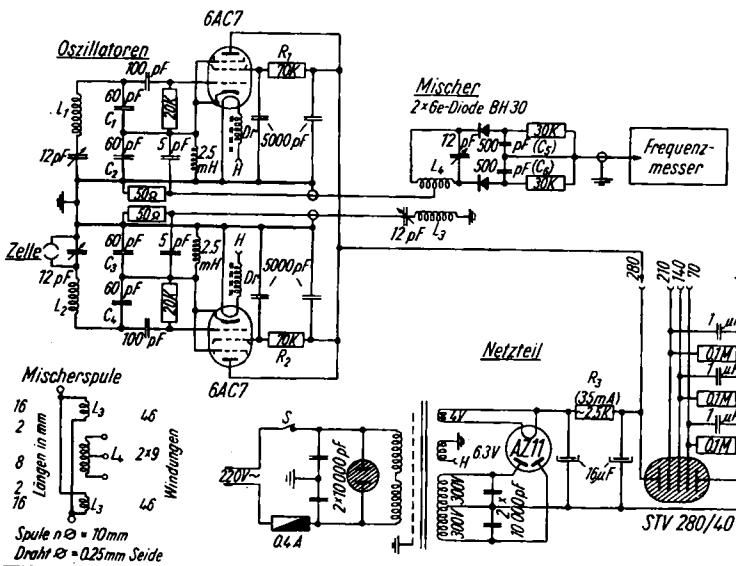


Bild 4  
Schaltbild des Überlagerungstitrimeters

schwer versilbertem Kupfer-Draht (je 6,5 Windungen gleichmäßig verteilt) auf einen steruformigen Amenit-Körper von 25 mm Durchmesser und 30 mm Länge gewickelt. Die Drosseln in den Heizkreisen bestehen aus je 65 Windungen Kupfer-Lackdraht (0,3 mm Durchmesser) in zwei Lagen auf einem keramischen Körper von 10 mm Durchmesser und 55 mm Länge auf einem HF-Eisenkern. Beide Oszillatoren sind gegenseitig gut abgeschirmt aufgebaut und ihre Spannungszuführungen getrennt gegen vagabundierende HF-Ströme abgeblockt. Die Schwingkreisdrehkondensatoren sind mit Feintrüben versehen. Einzelangaben über die Mischerspulen sind gesondert in Bild 4 angegeben. Auch die Kondensatoren C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> haben 2 % Toleranz. Die Drehkondensatoren sind bei Inbetriebnahme des Gerätes so eingestellt, daß der Mischkreis maximale Spannung abgibt. Später wurde an dieser Abstimmung nichts mehr geändert. Alle HF-führenden Leitungen sind abgeschirmt verlegt (konzentrisches Polystyrol-Kabel von 9 mm Durchmesser). Als Netzgerät verwendeten wir ein einfaches gut entstörtes Standardmodell mit Glimmstreckenstabilisierung, bei dem der Widerstand R<sub>3</sub> so bemessen war, daß im unbelasteten Zustand 35 mA fließen. Als Frequenzmesser diente ein Gerät von *Rhode und Schwarz*, Typ WEN 435, das als Absorptionsfrequenzmesser einen Gesamtmeßbereich von 10 bis 30000 kHz umfaßt.

Das so ausgelegte Titrimeter ermöglichte Titrationen bei Grundfrequenzen zwischen 34 und 40 MHz. Da die Röhre 6 AC 7 relativ stoßempfindlich ist, wurden die Oszillatoren-Einheiten durch eine poröse Gummipolsterung geschützt. Bei Neubau des Titrimeters wäre der Röhrentyp EF 42 zu bevorzugen, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> mit je 20 kΩ zu bemessen wären. Die Germanium-Dioden BH 30 des Mischers könnten neuerdings besser durch eine Doppel-Diode des Typs DS 180 ersetzt werden.

Die von uns verwendete Meßzelle, die im wesentlichen nach den Angaben von Blaedel und Malmstadt gebaut wurde, besteht aus einem 100-ml-Becherglas. Es steht auf einer Boden-Elektrode

von 25 mm Durchmesser. In einer Höhe von 25 mm über der Boden-Elektrode ist um das Becherglas ein 10 mm breiter Ring als zweite Elektrode gelegt, die fest angeklemmt werden kann und auf Erdpotential liegt<sup>23)</sup>. Elektroden und Becherglas sind in einem Polystyrol-Block eingebaut, der nach außen hin abgeschirmt ist. Mit dieser Zelle lag der Konzentrationsbereich bei 35 MHz für KCl-Lösungen in Wasser zwischen 5·10<sup>-3</sup> und 6·10<sup>-2</sup>n.

Das gesamte Gerät ist ohne Netzteil in Bild 5 wiedergegeben. Hier ist das Becherglas allerdings durch ein entsprechendes mit Schliff verschließbares Glasgefäß ersetzt, das zu Titrations in wasserfreien Lösungsmitteln unter Feuchtigkeitsabschluß diente.

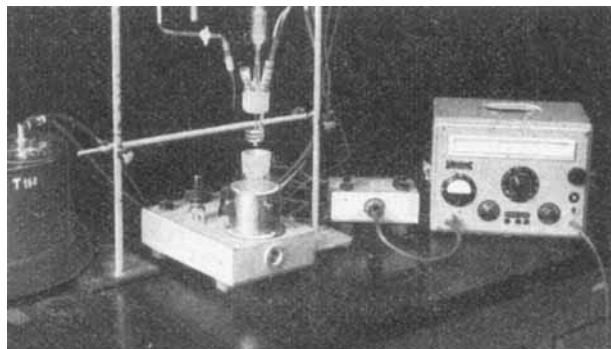


Bild 5  
Ansicht des Titrimeters

Die Meßlösung kann durch eine Temperierschlange aus Glas (bei Bild 5 in die Verschlußkappe eingebaut) auf konstanter Temperatur gehalten werden. Das Titrimeter ist nach einer „Einn Brennzeit“ von etwa 60 min betriebsbereit.

### Meßergebnisse und ihre Bewertung Konzentrationsdiagramme

Verfolgt man die Änderung der Differenzfrequenz mit der des Leitwertes bzw. der Konzentration einer wäßrigen KCl-Lösung, so erhält man den in Bild 6 wiedergegebenen

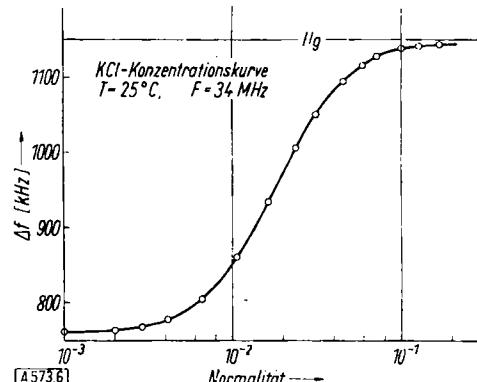


Bild 6  
KCl-Konzentrationskurve, gemessen in einer Becherglaszelle mit aufgeklebten Elektroden

S-förmigen Kurvenverlauf, der bei Angabe der Konzentration als Logarithmus praktisch symmetrisch ist<sup>24)</sup>. Für die Kurve ist charakteristisch, daß die beobachtete Frequenzänderung innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs optimal ist<sup>25)</sup>. Analoge Konzentrationskurven werden auch bei anderen Elektrolytlösungen erhalten, allein mit dem Unterschied, daß der optimale Konzentrationsbereich von der Natur des Elektrolyten abhängt<sup>26)</sup>. Eine Untersuchung dieser Abhängigkeit zeigt,

<sup>23)</sup> Durch Aufkleben von Metallfolien auf das Becherglas läßt sich die Empfindlichkeit der Zelle auf das 4fache steigern.

<sup>24)</sup> Mit der Konzentration als Abszissenmaßstab wird die in Tabelle 1 skizzierter verzerrte S-förmige Kurve erhalten.

<sup>25)</sup> Die zur besseren Wiedergabe logarithmisch angelegte Kurve täuscht allerdings das Optimum der Anzeige bei einem um den Faktor  $\sqrt[3]{3}$  größeren Leitwert vor.

<sup>26)</sup> K. Cruse, diese Ztschr. 65, 232 [1953].

daß neben der Wertigkeit in erster Linie die Ionenbeweglichkeit des Elektrolyten und seine Ionenkonzentration, also der Dissoziationsgrad, maßgebend sind. In allen Fällen ist die Lage des Optimums außerdem temperaturabhängig und verschiebt sich z. B. für eine Cadmiumacetat-Lösung von der Konzentration  $3,6 \cdot 10^{-2}$  auf  $2,4 \cdot 10^{-2}$  n bei Änderung der Temperatur von 20 auf 40 °C, d. h. je Grad um 1,67 %.

Wird die Konzentrationskurve für einen stets gleichen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, so resultieren z. B. für NaJ die in Bild 7 wiedergegebenen Kurven. Die Lage des optimalen Konzentrationsbereichs hängt hier offensichtlich am stärksten

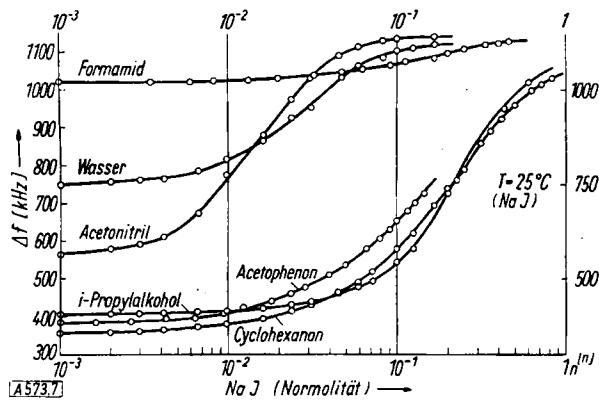


Bild 7

Konzentrationskurven von NaJ in verschiedenen Lösungsmitteln, gemessen in einer Becherglaszelle mit aufgeklebten Metallelektroden

vom Dissoziationsgrad ab, dem sich der Einfluß der von Lösungsmittel zu Lösungsmittel stark veränderten Ionenbeweglichkeit überlagert. Auffällig ist der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten (DK) des Lösungsmittels auf den gesamten Frequenzhub sowie, daß sämtliche Kurven dem gleichen oberen Endwert zustreben. Trägt man die Frequenz für unendliche Verdünnung, d. h. also für reines Lösungsmittel über der DK des Mediums auf, Bild 8, so ergibt sich ein Kurvenverlauf, den man als eine „DK-Eichkurve“ bezeichnen kann, das bedeutet, daß das Gerät auch als DK-Meter verwendet werden kann. Bild 8

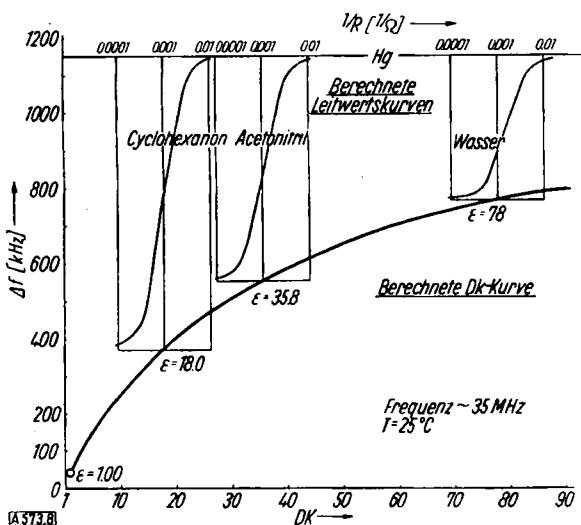


Bild 8  
Abhängigkeit der Anzeige von DK und Leitwert

enthält außerdem Leitwertskurven, die den mit der DK veränderten Frequenzhub verdeutlichen sollen. Der gemeinsame maximale Endleitwert der Kurven kann für sich gemessen werden, indem die Zelle mit Quecksilber

gefüllt wird, so daß dann der Ohmsche Widerstand der Meßzelle annähernd Null beträgt (Hg-Linie in Bild 8). Bei Verwendung des Leitwerts  $1/R$  an Stelle der „Leitfähigkeit“ ist die Darstellung in Bild 8 unabhängig von dem Dissoziationsgrad, der Ionenbeweglichkeit und der Löslichkeit des Elektrolyten. Nach Bild 8 verschiebt sich der optimale Leitwert auch mit der DK des Lösungsmittels<sup>27)</sup>. Werden also Konzentrationsänderungen in organischen Lösungsmitteln verfolgt, so ist folgende Überlegung maßgebend: Die Summe für DK- und  $1/R$ -Frequenzhub ist für eine gegebene Apparatur und Zelle bei gleicher Grundfrequenz stets konstant. Wird in Medien niederer DK gemessen, so steht für  $1/R$  ein entsprechend großer Frequenzhub zur Verfügung, d. h. die Ableseempfindlichkeit ist erhöht.

Die Überlagerung von DK- und  $1/R$ -Einfluß ist in Bild 9 an Mischungen von Essigsäure mit Wasser wiedergegeben. Reiner Eisessig mit einer DK von etwa 6 ist praktisch ein Nichtleiter. Mischt man Wasser hinzu (DK = 78), so nimmt die Mischung eine DK an, die zwischen denen der reinen Komponenten liegt, und diese wird vom Gerät auch angezeigt, solange die Leitfähigkeit der Mischung unbedeutend bleibt. Dies ist bei Mischungen bis zu etwa 25% Wassergehalt noch der Fall. Steigt man den Wassergehalt, so kann die Leitfähigkeit der Mischung nicht mehr

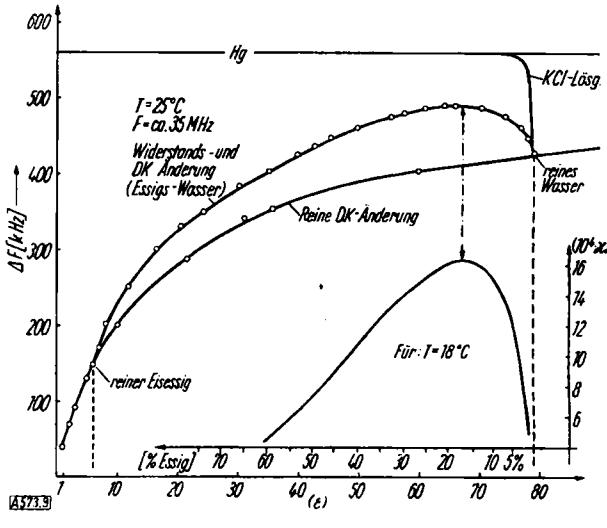


Bild 9  
Differenzfrequenzänderung im System Eisessig-Wasser, gemessen in einer Becherglaszelle mit angedrückten Metallelektroden

vernachlässigt werden, mit Sicherheit dann nicht, wenn sie den optimalen Leitwertsbereich erreicht. In diesem Fall wird die Überlagerung beider Einflüsse in der Differenzfrequenz angezeigt. Dabei kann weder der reine Leitfähigkeiteinfluß noch der der Misch-DK für sich gemessen werden, es sei denn, daß auf der anderen Seite fast reines Wasser vorliegt. In diesem Mischungsbereich liegt auch das bekannte Leitfähigkeitsmaximum, das nach Literaturangaben zusätzlich (für 18 °C) in Bild 9 aufgenommen ist, und das sich etwa auch mit dem Maximum der abgelesenen Zwischenfrequenz bei 25 °C deckt. Bei Lösungen starker Elektrolyte entzieht sich das Maximum der Beobachtung, da die Differenzfrequenz die Hg-Linie als Grenzwert erreicht, wie z. B. für KCl-Lösungen ebenfalls in Bild 9 skizziert ist. Zum Vergleich ist auch eine experimentell bestimmte DK-Eichkurve eingetragen.

Werden Konzentrationsänderungen verfolgt, die mit keinen messbaren DK-Änderungen verbunden sind, so

<sup>27)</sup> Die Berechnung dieser Werte und die Theorie, auf der sie sich aufbaut, werden ausführlich von R. Huber u. K. Cruse, Z. Elektrochem. 58, 156 [1954], behandelt.

entspricht die Anzeige nur noch der Änderung des Leitwertes der Lösung, d. h. eine HF-Titration ist in diesem Fall eine konduktometrische Analyse. Praktisch trifft dies besonders dann zu, wenn in Lösungsmitteln hoher DK (Wasser) gemessen wird, da DK-Unterschiede dann wegen des in diesem Gebiet flachen Verlaufs der Eichkurve kaum ins Gewicht fallen. Eine reine Leitwertsbestimmung liegt auch dann vor, wenn Elektrolytlösungen nicht zu hoher Konzentration untersucht werden, da die DK eines Lösungsmittels durch Auflösen eines Elektrolyten im allgemeinen nur wenig vermindert wird und dieser DK-Verminderung der „DK-Überschub“ nach Falkenhagen<sup>28)</sup> entgegen wirkt.

Man ist darüber hinaus in der Lage, durch Verkleinern der Zellkapazität K den DK-Einfluß fast vollkommen auszuschalten, d. h. in diesem Fall wird die DK-Eichkurve zur annähernd horizontalen Eichgeraden, und die Meßanzeige gibt dementsprechend fast allein einen Leitwert an. Während bei der S. 630 beschriebenen Meßzelle z. B. das Verhältnis des DK- zum Leitwerthub 1:0,5 betrug, ließ sich das gleiche Verhältnis bei Verwendung einer stark veränderten Zellform (Kapillare als Meßraum) auf 1:17 steigern. Mit einer derartigen Änderung der Meßzelle war gleichzeitig eine Verschiebung der Optimalkonzentration auf den 15fachen Wert verknüpft.

#### Titrationsdiagramme

Aus der Diskussion der Leitwert-Abhängigkeit der Meßanzeige des Titrimeters geht hervor, daß ein HF-Titrationsdiagramm mit dem oben erwähnten vernachlässigbaren DK-Einfluß dem einer konduktometrischen Analyse entspricht. Der Äquivalenzpunkt ist damit an einem z. B. bei acidimetrischen Titrationen besonders scharf ausgeprägten Knickpunkt in der Anzeige der Differenzfrequenz erkennbar (vgl. Bild 12 in <sup>26)</sup>). Speziell bei scharfen und sehr spitzen Titrationsdiagrammen läßt sich auch vorteilhaft ein von Blaedel und Malmstadt<sup>9, 10)</sup> angegebenes Differentialverfahren anwenden.

Auch das Bild einer Fällungstitration bietet gegenüber dem aus der Konduktometrie bekannten Diagramm keinerlei Besonderheiten (vgl. Bild 13 in <sup>26)</sup>). Werden HF-Titrationen von Jodiden mit Silbernitrat-Lösung in Acetonitril ausgeführt, dann kann das Titrationsdiagramm sogar zu Aussagen über die Löslichkeit von AgJ in Acetonitril herangezogen werden, je nachdem bei welcher Absolutkonzentration man titriert. Wird bei hinreichend geringer Konzentration titriert, so weist das Diagramm nur einen Knickpunkt auf, bei höherer Konzentration jedoch — wie in Bild 10 dargestellt ist — zwei, deren erster der Beginn der Ausfällung von AgJ anzeigt und aus dem sich

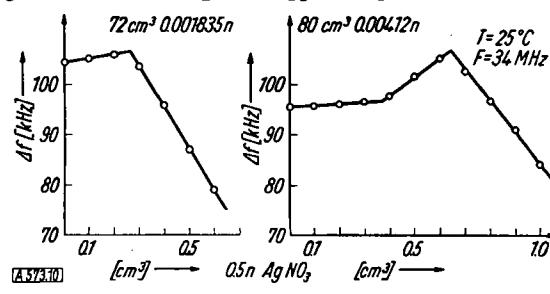


Bild 10

Titrationskurve von Tetraäthylammoniumjodid mit Silbernitrat in Acetonitril bei verschiedenen Absolutkonzentrationen

eine Löslichkeit von 5,09 g/l errechnen läßt. Auch Jensen und Parrack<sup>19)</sup> haben die HF-Titration zu Löslichkeits-Bestimmungen herangezogen und z. B. die HCl-Löslichkeit in Benzol mit ihrem auf der Beobachtung der Wirkkomponente beruhenden Titrimeter exakt bestimmen können.

<sup>28)</sup> H. Falkenhagen: Elektrolyte, Hirzel-Verlag, Leipzig 1932.

Die Zahl der bereits an verschiedenen Stellen beschriebenen HF-Titrationen ist beträchtlich. Eine Zusammenstellung wie in Tabelle 2 läßt die Vielfalt der Anwendungs-

#### Acidimetrische Titrationen:

in wässriger Lösung: in Eisessig:

HCl und NaOH <sup>5, 13, 18, 19, 33, 35)</sup>	HClO <sub>4</sub> und Anilin
HCl und KOH <sup>7)</sup>	p-Toluidin (Pyridin)
HCl und Ba(OH) <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	N,N'-bis-(2-cyanoäthyl)- 2,5-dimethyl-piperazin <sup>11)</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und NaOH <sup>16)</sup>	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> und NaOH <sup>18, 34)</sup>	
HCl und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>5, 18, 34)</sup>	
CH <sub>3</sub> COOH und NH <sub>4</sub> OH <sup>18)</sup>	
CH <sub>3</sub> COOH und Ba(OH) <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	

in Aceton-Methanol:  
o-Phthalsäure und Natrimum-methylat<sup>19)</sup>)

#### Fällungstitrationen und Komplexreaktionen:

NaCl und AgNO <sub>3</sub> <sup>8, 18, 22, 34)</sup>	BeCl <sub>2</sub> und NaOH <sup>36)</sup>
KCl und AgNO <sub>3</sub> <sup>5)</sup>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und NaCl <sup>8)</sup>
KSCN und AgNO <sub>3</sub> <sup>8, 32)</sup>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und KSCN <sup>8, 22)</sup>
NH <sub>4</sub> SCN und AgNO <sub>3</sub> <sup>5)</sup>	Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und NaCl <sup>32, 37)</sup>
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> und H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>15, 22, 35)</sup>	Ni und Co mit KCN <sup>38)</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und BaCl <sub>2</sub> <sup>20)</sup>	Ca, Mg und Seifenlösung <sup>39)</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und BaCl <sub>2</sub> <sup>34)</sup>	

#### Redoxtitrationen:

FeSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und KMnO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>19)</sup>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und KMnO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>19)</sup>
Jodid-Jodat und Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>6)</sup>	

#### Leitfähigkeitsmessung:

in Körperflüssigkeiten<sup>40)</sup>

#### Reaktionskinetische Messungen:

alkalische Verseifung von Äthylacetat<sup>21, 41)</sup>

n-Propylacetat	Äthylchloracetat
n-Butylacetat	Methyldichloracetat
Äthylpropionat	Äthyldichloracetat
n-Propylpropionat	Äthyltrichloracetat
Methylchloracetat	

Veresterg. v. Essigsäureanhydrid m. Alkohol in CCl<sub>4</sub><sup>42)</sup>

Fällungsgeschw. v. Bariumsulfat<sup>43)</sup>

Diffusionsgeschw. in Lösungen<sup>18, 44)</sup>

#### Löslichkeitsbestimmung:

HCl in Benzol<sup>19)</sup>

#### Konzentrationsbest. von Mischungen organ. Medien:

binäre Systeme<sup>7, 45, 46)</sup>

Wassergehalt in Alkoholen<sup>46)</sup>

tern. Systeme<sup>47)</sup>

#### Bestimmung chromatographischer Zonen:

aus der Veränderung des Eluates<sup>29, 49, 50)</sup>

Tabelle 2

Anwendungsbeispiele zur Analyse durch Hochfrequenztitration

- <sup>29)</sup> D. E. Laskowski u. R. E. Putscher, Analytic. Chem. 24, 965 [1952].
- <sup>30)</sup> W. J. Blaedel, H. V. Malmstadt, D. L. Petitjean u. W. K. Anderson, Analytic. Chem. 24, 1240 [1952].
- <sup>31)</sup> Wir verwendeten bei dem beschriebenen Titrimeter mit Erfolg die 1. und 2. Oberweile.
- <sup>32)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, Analytic. Chem. 24, 455 [1952].
- <sup>33)</sup> G. G. Blake, Austral. J. Sci. 14, 93 [1951]; ref. Chem. Zbl. 1952, 7706.
- <sup>34)</sup> M. Ishibashi, T. Fujinaga u. M. Mitamura, Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. 25, 24 [1951]; ref. Chem. Zbl. 1952, 7706.
- <sup>35)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, Analytic. Chem. 23, 471 [1951].
- <sup>36)</sup> W. K. Anderson u. D. Revinson, ebenda 22, 1272 [1950].
- <sup>37)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, ebenda 22, 1410 [1950].
- <sup>38)</sup> E. E. Critchfield, High Frequency Study of the Cyanids of Co and Ni, M. S. Thesis, West Virginia Univers. 1951; zitiert in J. L. Hall, Analytic. Chem. 24, 1236 [1952].
- <sup>39)</sup> F. W. Jensen, G. M. Watson u. L. G. Vela, Analytic. Chem. 23, 1327 [1951].
- <sup>40)</sup> F. Klutke u. H. Woratz, Z. Naturforsch. 5b, 441 [1950].
- <sup>41)</sup> F. W. Jensen, G. M. Watson u. J. B. Beckham, Analytic. Chem. 23, 1770 [1951].
- <sup>42)</sup> R. C. Axtmann, Analytic. Chem. 24, 783 [1952] u. J. Amer. Chem. Soc. 73, 5367 [1951].
- <sup>43)</sup> F. R. Duke, R. J. Brever u. H. Diehl, Iowa State College J. Sci. 23, 297 [1949]; zitiert in <sup>31)</sup>.
- <sup>44)</sup> G. G. Blake, J. sci. Instruments 22, 174 [1945].
- <sup>45)</sup> B. W. Thomas, F. J. Faegin u. G. W. Wilson, Analytic. Chem. 23, 1750 [1951].
- <sup>46)</sup> O. A. Nance, T. S. Burkhalter u. P. H. Monaghan, ebenda 24, 214 [1952].
- <sup>47)</sup> P. W. West, T. Robichaux u. T. S. Burkhalter, ebenda 23, 1625 [1951].
- <sup>48)</sup> P. W. West, P. Senise u. T. S. Burkhalter, Analytic. Chem. 24, 1250 [1952].
- <sup>49)</sup> P. H. Monaghan, P. B. Moseley, T. S. Burkhalter u. O. A. Nance, ebenda 24, 193 [1952].
- <sup>50)</sup> Y. Hashimoto u. J. Mori, J. pharmac. Soc. Jap. [Yakugakuzasshi] 72, 1532 [1952] u. Nature [London] 172, 542 [1953].
- <sup>51)</sup> Sargent & Co., Scientific Apparatus and Methods Nr. 15 [1953].

möglichkeiten deutlich erkennen. Da bei vielen HF-Titrimetern nicht allein Konduktometer sondern gleichzeitig DK-Meter zur Verfügung stehen, eröffnen sich auch neue Wege, wenn beide Eigenschaften ausgenutzt werden. So kann z. B. die Konzentration von Eluierfraktionen laufend beobachtet werden, wenn einmal der Leitanteil der Fraktion, d. h. der Elektrolyt-Gehalt, zum anderen die DK gemessen wird<sup>20</sup>), die über die Zusammensetzung des Eluiergemisches Auskunft gibt. Besonders interessant ist, daß auch bereits Titrationen in nichtwässerigen Medien ausgeführt wurden. Bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel wird nicht allein eine erhöhte Dissoziation schwacher organischer Basen bewirkt, sondern gleichzeitig der Differenzfrequenzhub infolge der niederen DK von Eisessig heraufgesetzt und die Empfindlichkeit der Meßanzeige dementsprechend erhöht.

### Diskussion der Genauigkeit

Unter nimmt man den Versuch einer Diskussion der Genauigkeit von HF-Titrationen, so muß — von den für die Genauigkeit der konduktometrischen Titration maßgebenden Faktoren abgesehen — besonders berücksichtigt werden, wie weit eine zur Diskussion stehende Analyse im optimalen Konzentrationsbereich ausgeführt wurde oder nicht. Ist diese Voraussetzung erfüllt, d. h. liegt die ionale Gesamtkonzentration beim Äquivalenzpunkt der Titration innerhalb des optimalen Konzentrationsgebietes, so hängt die erzielbare Genauigkeit außerdem noch davon ab, wie hoch die DK der Lösung, bzw. wie weit die verwendete Meßzelle dem DK-Einfluß unterliegt<sup>20</sup>). Grundsätzlich sind dann Titrationen z. B. in wässriger Lösung ohne besondere Schwierigkeit mit einer in der Maßanalyse oder Gravimetrie üblichen Genauigkeit von 0,1 % möglich.

Natürlich ist die Genauigkeit innerhalb des optimalen Konzentrationsbereichs stets an die Steilheit der Konzentrationskurve gebunden, die im wesentlichen vom Meßverfahren und der Zellcharakteristik abhängt. Nach Blaedel,

Malmstadt, Petitjean und Anderson<sup>20</sup>) können z. B. im Blindkomponenten-Meßverfahren<sup>8)</sup> NaCl-Konzentrationsänderungen von 0,05%, im Wirkkomponenten-Verfahren nach Anderson<sup>11</sup>) nur solche 0,5% erfaßt werden. Im übrigen kann die Steilheit der Konzentrationskurve durch Vergrößern des Verhältnisses der Zellkapazitäten zur übrigen Kapazität und Induktion des Schwingkreises heraufgesetzt werden. Doch darf bei dieser Vergroßerung die Oszillation durch übergroße Bedämpfung im Optimum nicht zum Erliegen kommen. Die Ablesegenauigkeit kann bei Messung von Differenzfrequenzen noch dadurch gesteigert werden, daß an Stelle der Grundwelle der Differenzfrequenz eine ihrer Oberwellen gemessen wird<sup>21</sup>).

Allgemein kann bei HF-Titration eine Genauigkeit erzielt werden, wie sie auch bei maßanalytischen und gravimetrischen Bestimmungen üblich ist (0,1%). O. I. Miller<sup>20</sup>) konnte zeigen, daß sich die Genauigkeit der Gravimetrie unter gewissen Einschränkungen bei Sulfat-Bestimmungen sogar übertreffen läßt, da bei der HF-Titration adsorbierte Anteile wahrscheinlich nicht ins Gewicht fallen.

Reproduzierbarkeit des Äquivalenzpunktes einer Titration ist in jeder Weise gewährleistet.

Im übrigen kann das beschriebene HF-Titrimeter auch zur Bestimmung der absoluten Leitfähigkeit herangezogen werden, jedoch gelingt eine hinreichend genaue Messung lediglich im steilen Bereich der Konzentrationskurve, wenn die Messungen in üblicher Weise auf Eichkurven aufgebaut oder wenn Zellkonstanten ermittelt werden.

*Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte uns die Mittel zum Bau des Gerätes zur Verfügung, wofür wir an dieser Stelle unseren besonderen Dank aussprechen. Für weitere Unterstützung sind wir dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. E. Jenckel, zu Dank verpflichtet.*

Eingeg. am 9. Februar 1954 [A 573]

## Über Peroxyd-Derivate des Acetaldehyds

Von Prof. Dr.-Ing. J. D'ANS, K. DOSSOW und Dr.-Ing. J. MATTNER, Berlin

Technische Universität Berlin-Charlottenburg

Die Zwischenprodukte der Autoxydation des Acetaldehyds zur Essigsäure sind von verschiedenen Seiten unterschiedlich formuliert worden. Es ist nun gelungen, Additionsverbindungen von Acetaldehyd mit Persäuren zu erhalten, bei denen es sich nicht um Oxyäthyl-acetylperoxyd handelt. Ferner wurde ein Diacetaldehyd-peroxyd nach Einleiten von reinstem Sauerstoff isoliert, für welches verschiedene Strukturen diskutiert werden.

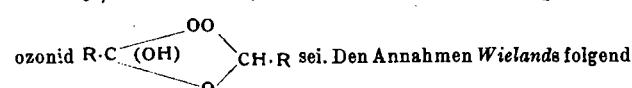
Die Aufklärung der Konstitution von leicht zersetzbaren Verbindungen, die an einer Stelle eine Anhäufung gleicher Atome haben, bereitet meist erhebliche Schwierigkeiten. Darauf dürfte es auch zurückzuführen sein, daß über die Zwischenprodukte der Autoxydation des Acetaldehyds noch recht auseinandergehende Meinungen bestehen.

Schon Liebig hat die Oxydation der Aldehyde durch molekularen Sauerstoff beschrieben<sup>1</sup>). Bach, Engler und Wild<sup>2</sup>) haben dabei peroxydische Verbindungen beobachtet und darauf ihre Moloxyd-Theorie gegründet. Bis heute ist ein solches Moloxyd von Aldehyden nicht mit Sicherheit bekannt geworden. v. Baeyer und Villiger<sup>3</sup>) fanden, daß bei der Autoxydation von Aldehyden in Lösung Persäuren entstehen und daß die Oxydation von Benzaldehyd durch Benzopersäure unter Bildung von zwei Molen Benzoesäure glatt verläuft. D'Ans und Kneip<sup>4</sup>) zeigten, daß viele Aldehyde durch Acetpersäure quantitativ zu den Carbonsäuren

oxydiert werden. H. Wieland<sup>5</sup>) hat 1912 seine Dehydrierungstheorie aufgestellt, aber für die Aldehyde 1921 doch die Annahme zur Diskussion gestellt, daß die gebildete Persäure mit dem Aldehyd eine Zwischenverbindung bildet, die in zwei Molekülen Säure zerfallen kann<sup>6</sup>):



Wittig<sup>7</sup>) nahm 1941 an, daß diese Zwischenverbindung ein Iso-



nehmen Kagan und Lubarsky<sup>8</sup>) an, daß sich bei der Autoxydation des Acetaldehyds das Oxyäthyl-acetyl-peroxyd bilde. Sie erhielten in Toluol-Lösung bei -30 °C aus Aldehyd und Persäure eine Verbindung, die bei -20 °C schmolz und die eine 4,5 mal so große Peroxyd-Konzentration aufwies wie die Mutterlauge.

<sup>1</sup>) Liebigs Ann. Chem. 14, 139 [1835].

<sup>2</sup>) C. R. heb'd. Séances Acad. Sci. 724, 951 [1897].

<sup>3</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1557 [1900]. <sup>4</sup>) Ebenda 48, 1136 [1915].

<sup>5</sup>) Ebenda 45, 2606 [1912]. <sup>6</sup>) Ebenda 54, 2353 [1921].

<sup>7</sup>) Liebigs Ann. Chem. 546, 146 [1941].

<sup>8</sup>) J. physik. Chem. 7935, 837 u. 847.