

41. Hochfrequenztitration

1. Mitteilung

Apparatur zur Ausführung von Hochfrequenztitrationen

von T. Gäumann, J. Hoigné und Hs. H. Günthard

(14. I. 59)

1. Einleitung

Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes von Titrationsen mit Hilfe hochfrequenter elektrischer Schwingungen hat in neuerer Zeit unter der Bezeichnung «Hochfrequenztitration» Eingang in die analytische Chemie gefunden. Durch geeignete elektrische Schaltungen werden Änderungen der Leitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstanten in elektrische Messgrößen, z. B. Frequenzänderungen, verwandelt. Die optimale Anpassung der verschiedenen Parameter der Apparatur an ein spezielles Problem wurde bis jetzt meist empirisch ermittelt, was die Methode nur für Routineanalysen verwendbar machte¹).

Wir stellten uns die Aufgabe, eine an verschiedene Probleme leicht anpassbare Apparatur mit möglichst hoher Messgenauigkeit zu bauen. Als Frequenzgebiet schien der Bereich der Kurzwellen am günstigsten, da nur quasistationäre Zustände gemessen werden. In der folgenden Liste stellen wir die Anforderungen an das Messgerät zusammen, wie sie sich aus verschiedenen Anwendungszwecken ergeben:

1. Frequenzbereich von 0,5–30 MHz.
2. Frequenzstabilität so hoch, als sich mit einfachen Schaltungen erreichen lässt.
3. Das Meßsystem soll die Messung verschiedener elektrischer Größen erlauben (Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, Verlustwinkel).
4. Die Apparatur soll über weite Messbereiche kontinuierliche oder punktweise Anzeige liefern.
5. Die Konstruktion soll im Baukastenprinzip aus leicht auswechselbaren Bestandteilen bestehen.
5. Messungen mit Mikromengen sollen möglich sein.

Sowohl Messbrücken wie Schwebungsapparaturen können diesen Anforderungen gerecht werden. Aus Gründen der leichteren Automatisierung wählten wir eine Schwebungsapparatur. Sie besteht im Prinzip aus einem Messoscillator, einem Referenzoscillator, einer Mischstufe zur Bildung der Differenzschwingung der beiden Oscillatoren und einem Frequenzmeter. Die Messung besteht dann in der Beobachtung der Differenzfrequenz als Funktion einer unabhängigen Variablen (Konzentration, Volumen eines Titranden u. ä.).

2. Apparatur

2.11. *Auswahl des Oscillators.* Von der Vielzahl der bekannten Oscillatorschaltungen schien der CLAPP-GOURIET-Oscillator am günstigsten²). Wie sich zeigen lässt³),

¹ Vgl. K. CRUSE & R. HUBER, Hochfrequenztitration, Verlag Chemie, 1957.

² J. K. CLAPP, Proc. IRE **36**, 356 (1948); **42**, 1295 (1954); G. G. GOURIET, Wireless Eng. **27**, 105 (1950).

³ W. A. EDSON, Vacuum Tube Oscillators, Chapman & Hall, 1953; T. GÄUMANN, Hab. Schrift ETH 1957.

gibt es prinzipiell mehrere Schaltungen, die ähnlich günstige Stabilitätseigenschaften aufweisen (z. B. COLPITTS- und VACKAR-Schaltung und ihre dualen Analoga). Der CLAPP-GOURIET-Oscillator lässt sich im Kurzwellengebiet in einfacher Weise an die obigen Bedingungen und praktischen Messzellen anpassen. Das Schema des Oscillators ist in Fig. 1 gezeigt. Das Filterglied des Oscillators, d. i. der eigentliche Schwingkreis hat die in Fig. 2 dargestellte Form. Die Frequenz des Oscillators ergibt sich aus

$$\omega^2 L = (1 + \text{tg}^2 \delta) C^{-1} + C_g^{-1} + C_a^{-1} + G_g R C_g^{-1} + (C_g R + G_g L) (C_a C_g r_i)^{-1}.$$

Im Unterschied zum häufig verwendeten COLPITTS-Oscillator ist zur Hauptsache der Längswiderstand des π -Gliedes des Schwingkreises frequenzbestimmend, der Einfluss der Röhrenkapazitäten ist in die weniger wichtigen Seitenarme verlegt. Es ist jedoch wesentlich, dass die Frequenzabhängigkeit von den Kapazitäten nicht verkleinert wird. Lediglich die Kapazitäten C_a, C_g können gegenüber den Röhrenkapazitäten gross gewählt werden, ohne dass deswegen der Schwingkreis niederohmig gemacht werden müsste.

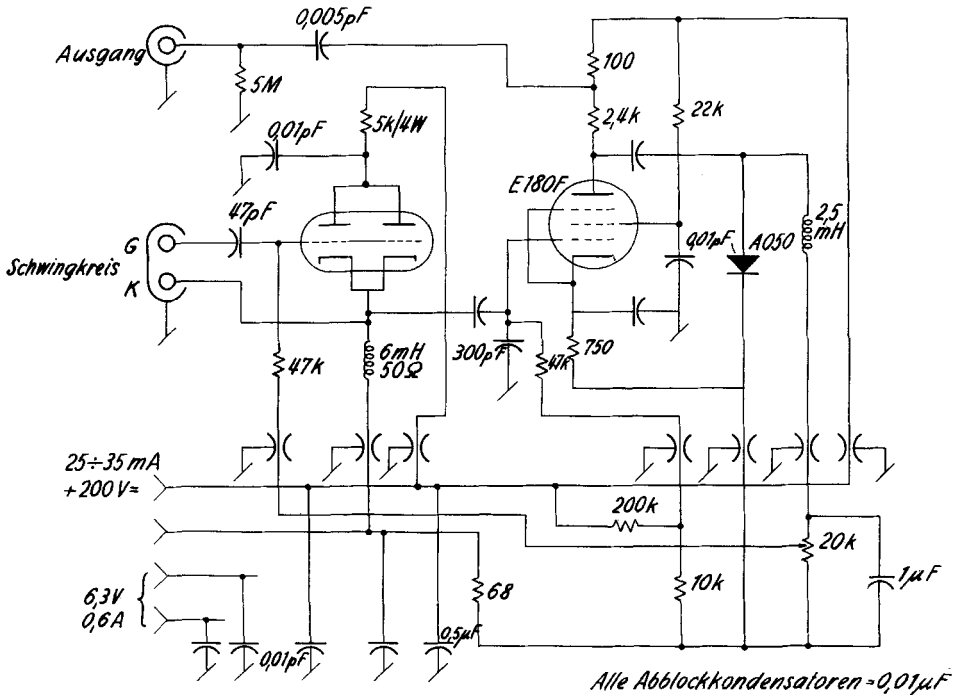


Fig. 1. Schema des Oscillators

2.12. *Praktische Ausführung des Oscillators.* Für Hochfrequenztitrationen genügen wenige feste Frequenzen. Zur Vermeidung von Drifts oder Instabilitäten der Schwingkreise müssen deren Schaltelemente auf konstanter Temperatur gehalten werden. Die Zuleitungen zu den Messzellen sollten möglichst kurz sein, da die Schwingkreise hochohmig sind. Daher wurden Schwingkreise und Röhren räumlich getrennt und beide Schwingkreise in einem thermostatierten Gehäuse nahe bei den Messzellen untergebracht. Die dadurch bedingten Verbindungen zu den Oscillatorröhren (HF-Kabel, JAN-Code RG 22/U) führten erfahrungsgemäss keine merklichen Instabilitäten ein.

Als Oscillatorröhre wurde eine 2C51 (beide Trioden parallel geschaltet) benützt. In dieser Schaltung besitzt eine Pentode gegenüber einer Triode keine Vorteile. Um eine möglichst grosse Steilheit zu erhalten, ist eine niedrige Anodenspannung und ein hoher Anodenstrom günstig. Andererseits ist es für die Regelung der Amplitude vorteilhaft, den «cut-off»-Punkt der Röhre möglichst weit ins negative Gitterspannungsgebiet zu schieben. Dies setzt eine hohe Anodenspannung voraus. Man erzielt einen guten Kompromiss zwischen diesen zwei Forderungen mittels eines Anodenwiderstandes von ungefähr dem Betrag r_1 (innerer Widerstand der Röhre). Die grösste erreichbare Steilheit beträgt 12–14 mA/V.

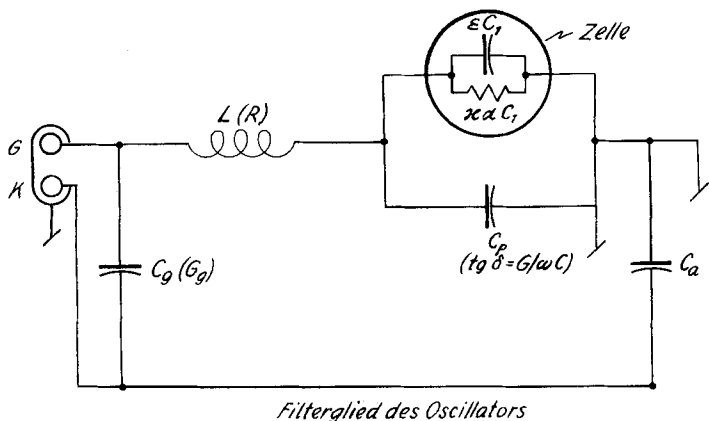


Fig. 2. Schwingkreise

Freq. MHz	L				C _p pF	Trimmer C _p pF	C _a , C _g pF
	μHy	Wdg.	∅ mm	l mm			
3,7	8				200 (SG)	0–10 (Q)	2000 (SG)
5,8		11	27	18	1500 (SG)	0–100	2200 (SG)
7,3		31	30	22	94 (SG)	0–10 (Q)	300 (SG)
29		6	30	18	68 (SG)	0–10 (Q)	200 (SG)

Wdg.: Zahl der Windungen; SG: Silberglimmer; Q: Quarz

Für die Begrenzerstufe beschränkten wir uns auf einen einstufigen Verstärker. Um keine Schwingkreise auswechseln zu müssen, wurde er als Breitbandverstärker mit kleinem Anodenwiderstand ausgelegt⁴⁾. Die Daten sind:

Röhre E180F ($g_m = 15 \text{ mA/V}$)
 Verstärkung 20fach
 Bandbreite 0,5–30 MHz

Wie von AGRAIN & WILLIAMS⁵⁾ und EDSON³⁾ gezeigt wurde, besteht bei Amplitudenregelung neben der Erhöhung der Frequenzstabilität ein weiterer Vorteil darin,

⁴⁾ Falls die Verstärkungsstufen nicht sehr gut abgeschirmt sind, kann sich eine zu hohe Verstärkung im Regelverstärker leicht gegenteilig auswirken. So zeigte CLAPP²⁾, dass eine Quadraturkomponente von 60 db unter der Oscillatorspannung eine Frequenzverschiebung von $1 \cdot 10^{-6}$ zur Folge hat.

⁵⁾ P. R. AGRAIN & W. M. WILLIAMS, Proc. IRE 36, 16 (1948).

das der Synchronisierungsvorgang für zwei amplitudengeregelte Oscillatoren anders als bei unregulierten Oscillatoren verläuft. Während bei unregulierten Oscillatoren ein Mitnehmen auftreten kann, das unter Umständen einen erheblichen Messfehler verursacht, hat eine Amplitudenstabilisierung zur Folge, dass die Amplitude des schwächeren Oscillators abnimmt, bis dieser schliesslich als reiner Verstärker für die Frequenz des andern Oscillators arbeitet. Merkliche Synchronisierung zweier amplitudengeregelter Oscillatoren führt also zur Unterdrückung der Eigenschwingung des einen der beiden. Dadurch wird die Synchronisierung beobachtbar, sobald die Differenzfrequenz als Observable benützt wird (Schwebungsmethode). In unserer Anwendung ist dies wesentlich, da Schwingkreise und Messzellen von Referenz- und Messoscillator räumlich nahe beieinander angeordnet sind.

2.2. *Mischstufe.* Die Schwingungen von Referenz- und Messoscillator werden in einem Heptodenmischer gemischt und die Differenzfrequenz in einem Niederfrequenzverstärker weiterverarbeitet. Ein Teil des Ausgangssignals wird zur Amplitudenregelung verwendet. Die Daten sind:

Regelfaktor	100
Aussteuerbereich	40 db
Obere Frequenzgrenze	150 kHz: 3 db (175 kHz: 20 db)
Untere Frequenzgrenze	600 Hz, dann 15 db/Okt.

Die Messung der Differenzfrequenz erfolgte entweder mit einem dekadischen Zähler⁶⁾ oder mit einem direktanzeigenden Frequenzmeter⁷⁾ und einem Schreiber⁸⁾).

2.3 *Frequenzstabilität der Oscillatoren.* Es ist nicht einfach, die grösstmögliche Frequenzstabilität theoretisch abzuleiten. Da ein Oscillator als eine spezielle Art Rauschgenerator aufgefasst werden kann, ist naheliegend, das Röhrenrauschen als begrenzend für die Frequenzstabilität anzunehmen. Um diesen Rauscheffekt zu bestimmen, sind verschiedene Berechnungsverfahren bekannt¹⁰⁾. Sie stimmen darin überein, dass die Frequenzschwankung (rms-Wert) infolge Röhrenrauschens kleiner als 10^{-2} Hz für LC-Oscillatoren im Megahertzgebiet sein sollten. Die bisher höchste erzielte Stabilität betrug $0,6 \cdot 10^{-8}$ Hz/Hz/min¹¹⁾.

Zur experimentellen Prüfung der Frequenzstabilität schien uns am besten, den Oscillator so zu vermessen, wie er tatsächlich gebraucht wird. Für die Durchführung einer Titration ist kurzzeitige Stabilität wichtig. Ein langsames Wandern der Frequenz (einige Hz/min) dagegen ist weniger von Bedeutung. Wenn die Dielektrizitätskonstante oder die Leitfähigkeit einer Lösung als Funktion der Zugabe eines Stoffes gemessen werden soll, sind kurzfristige Schwankungen um den Mittelwert von geringem Einfluss, hingegen verursacht ein langsames Abwandern einen systematischen Fehler. Demzufolge sind für uns die folgenden zwei Schwankungsdefinitionen wichtig:

1. Kurzfristige Schwankungen: Die Frequenz ν wird über 10 sec gezählt, hierauf wird 10 sec gewartet, wiederum über 10 sec gemessen usw. Die Veränderung von ν

⁶⁾ HEWLETT-PACKARD Typ 524 B.

⁷⁾ HEWLETT-PACKARD Typ 500 B.

⁸⁾ BROWN-Recorder, Empfindlichkeit für Vollausschlag 10 mV, Zeitkonstante 1 sec, austauschbare Zahnräder für verschiedene Papiergeschwindigkeiten.

⁹⁾ Über weitere Möglichkeiten der Frequenzmessung vgl. Hab.-Schrift T. GÄUMANN³⁾.

¹⁰⁾ W. A. EDSON, *loc. cit.*³⁾; O. S. RICE, Bell System Techn. J. **23**, 282 (1944); J. R. PIERCE, *ibid.* **27**, 158 (1948); J. L. STEWART, Proc. IRE **42**, 1539 (1954).

¹¹⁾ H. G. EFFEMY, D. F. PARSON & J. O'M. BOCKRIS, J. sci. Instr. **32**, 99 (1955).

zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen wird als kurzfristige Schwankung $\Delta_{i,i+1}$ bezeichnet und als Mass für die kurzfristige Instabilität betrachtet.

$$s_k = \left[\sum_{i=1}^n \Delta_{i,i+1}^2 / (n-1) \right]^{1/2}$$

2. Langfristige Instabilität definierten wir als

$$s_1 = \left[\sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2 / (n-1) \right]^{1/2}, \quad \text{wobei } \bar{v} = \sum v_i / n, \quad n = 180.$$

Die Messperiode von 10 sec war bedingt durch die Eigenschaften des verwendeten Zählers. Da die Schwankungen in der Grössenordnung Hz waren, musste die Frequenz auf 0,1 Hz genau gemessen werden, wofür eine Messzeit von 10 sec benötigt wurde.

Bei einer Oscillatorfrequenz von 5,8 MHz ergab die Analyse der Instabilität folgende Einflüsse:

1. Die Thermostatierung der leeren Zellen und der Schwingkreise hatte keinen Einfluss auf die kurzfristige Stabilität. Die Schwankungen der Differenzfrequenz, wenn an jedem Schwingkreis eine mit Aceton oder Benzol gefüllte thermostatierte Zelle angeschlossen war, entsprach Temperaturdifferenzen von 0,05°.

2. Die Amplitudenregelung brachte keine signifikante Verringerung der Schwankungen.

3. Sechs verschiedene Röhren 2C51 zeigten nach einer Einbrenndauer von 100 h ähnliche Schwankungen.

4. Gleichstromheizung der Oscillatoren aus einem Akkumulator verringerte die Streuung gegenüber Wechselstromheizung (auf 1% stabilisiert) um weniger als einen Faktor zwei.

5. Die Abhängigkeit der Differenz der Oscillatorfrequenzen betrug $0,6 \cdot 10^{-6}$ pro 1% Anodenspannungsänderung und $1,2 \cdot 10^{-6}$ pro 1% Heizspannungsänderung. Letzterer Wert wurde durch Aufhebung der Amplitudenregelung verschlechtert. Für die Oscillatorfrequenz lauten die entsprechenden Zahlen $1 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-6}$.

Tab. 1 enthält die Resultate von drei Messreihen an 5,8 MHz-Oscillatoren. Sie zeigen:

1. Die kurzfristigen Schwankungen s_k eines einzelnen Oscillators waren nicht signifikant von jenen der Differenzfrequenz verschieden.

2. Die langfristigen Schwankungen eines einzelnen Oscillators waren grösser als die der Differenzfrequenz¹²⁾.

Tabelle 1. Schwankungen eines 5,8 MHz-Oscillators

Messreihe	Schwankungen um Mittelwert			kurzfristige Schwankungen		
	1	2	3	1	2	3
1. Oscillator . . .	29 Hz	6 Hz	31 Hz	3,4 Hz	0,5 Hz	1,6 Hz
2. Oscillator . . .	27 Hz	6 Hz	32 Hz	3,9 Hz	0,4 Hz	1,4 Hz
Differenzfrequenz	4,8 Hz	1,3 Hz	3,5 Hz	1,4 Hz	0,2 Hz	1,2 Hz

¹²⁾ Schwingkreise nicht thermostatiert, Temperaturkoeffizient der Oscillatorfrequenz ca. $20 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, der Differenzfrequenz ca. $5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Tab. 2 enthält die an der Differenzfrequenz beobachteten Schwankungen von auf verschiedenen Frequenzen arbeitenden Oscillatorpaaren. Man sieht daraus:

1. Bei tiefen Frequenzen sind s_k und s_l nicht signifikant von der Frequenz abhängig, obgleich die wirksame Kapazität¹³⁾ dabei in einem weiten Bereich variiert¹⁴⁾.
2. Die Differenzfrequenz weist kurzfristige Schwankungen von $s_k \approx 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_0$ und langfristige von $s_l \approx 2 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_0$ pro h auf.

Tabelle 2. Schwankungen der Differenzfrequenz für verschiedene Oscillatorfrequenzen

Frequenz	3,7 MHz	5,8 MHz	7,4 MHz	29 MHz
wirksame Kapazität	280 pF	2000 pF	60 pF	60 pF
langfristige Schwankung s_l	6,9 Hz	3,2 Hz	6,3 Hz	42 Hz
kurzfristige Schwankung s_k	1,3 Hz	0,95 Hz	1,00 Hz	14 Hz

3. Titrationsapparatur

In Fig. 3 ist die Apparatur dargestellt, welche wir für Leitfähigkeits- und DK-Titrations und für die Messung von dielektrischen Inkrementen verwenden.

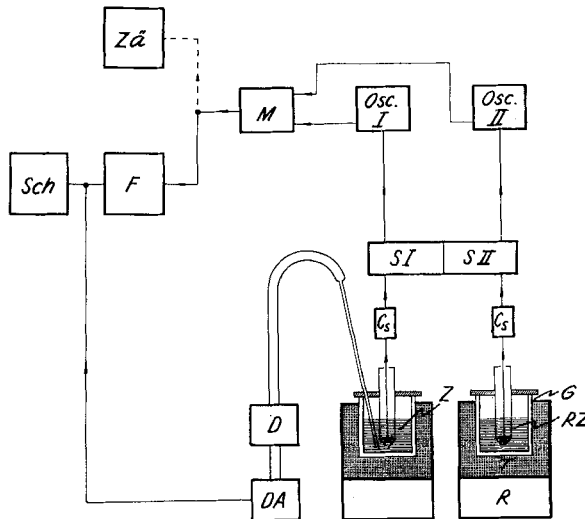


Fig. 3. Titrationsapparatur

Z: Zelle; RZ: Referenzzelle; G: Titrationsgefäß; T: Thermostatiermantel; C_s : Serienskondensator; S: Schwingkreis; Osc: Oscillator; M: Mischstufe; F: Frequenzmeter; Sch: Schreiber; Zä: Zähler; D: Dosimeter; DA: Dosimeterantrieb

3.1. *Messzellen.* Für Referenz- und Messoscillator verwendeten wir möglichst gleichgebaute Zellen aus rostfreiem Stahl, Fig. 4, deren Elektroden direkt in die Messlösung eintauchen¹⁵⁾.

¹³⁾ Als wirksame Kapazität bezeichnen wir die (zusammen mit der Induktivität) frequenzbestimmende Kapazität $\omega^2 CL = 1$. C setzt sich aus den Kapazitäten des Schwingkreiskondensators, der Zuleitungen u. a. m. zusammen.

¹⁴⁾ Dies zeigt, dass die beobachteten Schwankungen nicht nur mit der wirksamen Kapazität zusammenhängen. Nach CLAPP²⁾ wird nämlich die Frequenzstabilität für einen Schwingkreiskondensator von ca. $-j70$ Ohm optimal.

¹⁵⁾ In der Hochfrequentztitration werden Messlösungen und Elektroden meist voneinander elektrisch isoliert durch die Gefäßwandung. Die letztere übernimmt dann die Funktion eines Serienskondensators, welcher Leitfähigkeitsänderungen in Frequenzänderungen transformiert.

Die Elektroden sind konzentrisch angeordnet. Die äussere Elektrode, welche als Abschirmung wirkt, ist aufgeschnitten, um die Durchmischung der Lösung zu erleichtern. Mittels auswechselbarer innerer Elektroden kann die Kapazität der Zellen variiert werden (0,1–1,5 pF Leerkapazität). Für die Erzielung einer optimalen Empfindlichkeit mit gegebenen Zellen und gegebenen Meßsystemen¹⁶⁾ wurden die Zellen über Seriendensatoren an die Zuleitungskabel (Koaxialkabel, JAN-Code RG 9/U, UHF-Stecker) angeschlossen. Beide Messzellen sind thermostatierbar konstruiert. Infolge der dadurch bedingten längeren Zuleitung vom Koaxialstecker zur inneren Elektrode erhält man eine relativ grosse Parallelkapazität zur Messzelle (ca. 10 pF)¹⁷⁾.

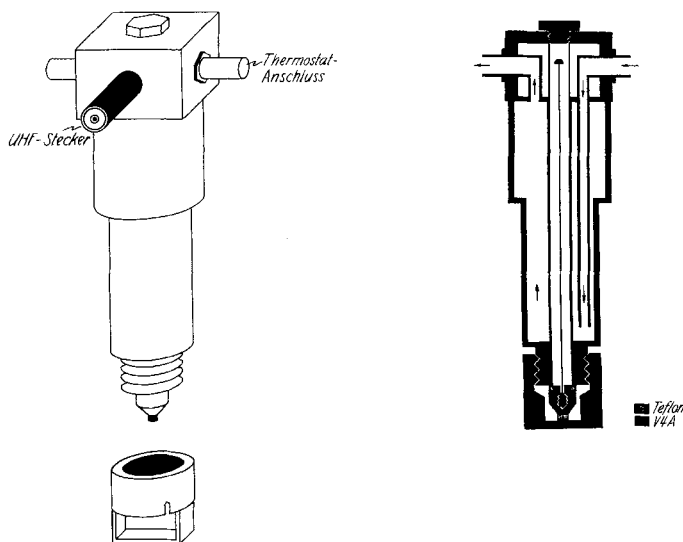


Fig. 4. Tauchzelle

3.2. *Ausführung von Hochfrequenztitrationen.* Zur Ausführung von Titrationen wurden die Zellen in Bechergläser mit 20–30 ml Lösung eingetaucht¹⁸⁾, welche mittels eines Magnetrührers durchmischt wurde. Der Titrand wurde mit einem Mikrodosimeter¹⁹⁾ kontinuierlich zugeführt; der Antrieb des Dosimeters erfolgte mit einem Synchronmotor. Mittels einer auf der Antriebschraube des Dosimeters angebrachten Lochscheibe wurde photoelektrisch pro 25 mm³ eine Marke auf den Schreiber gegeben. Dies erleichterte und verbesserte die Bestimmung des Endpunktes anhand der aufgezeichneten Kurven (s. Fig. 5).

3.3. *Prüfung der Titrationsapparatur.* Mittels eines statistischen Versuchsplans wurde der Einfluss verschiedener Variablen auf die Titrationsgenauigkeit studiert²⁰⁾²¹⁾. Aus praktischen Gründen sind diese Prüfungen in kleinere Versuchsgruppen wie folgt unterteilt worden:

Versuchsgruppe A: Papiervorschubsgeschwindigkeit des Schreibers;

Dehnung des Bereichs des Frequenzmeters;

Lage des Äquivalenzpunktes.

¹⁶⁾ Die Bedingungen für die Erzielung einer optimalen Empfindlichkeit werden von einem von uns (T. G.) in einer späteren Mitteilung dieser Reihe behandelt.

¹⁷⁾ Diese Parallelkapazität zur Zelle hat den Vorteil, dass die optimale Empfindlichkeit der Messung weniger von der Dielektrizitätskonstante der Messlösung beeinflusst wird. Dafür kann nicht immer die maximal erreichbare Empfindlichkeit erreicht werden.

¹⁸⁾ Über eine Mikroversion dieser Zelle für 1 ml Messlösung berichten wir in der zweiten Mitteilung dieser Reihe.

¹⁹⁾ Mikrodosimeter Typ INGOLD, 1 ml Inhalt, nicht thermostatiert.

²⁰⁾ A. LINDER, Planen und Auswerten von Versuchen, Verlag Birkhäuser, 1953. – K. A. BROWNLEE, Industrial Experimentation, Her Majesty's Stationery Office, London 1949.

²¹⁾ Über Einzelheiten der Auswertung s. J. HOIGNÉ, Diss. ETH Zürich.

- Versuchsgruppe B: Konzentration von Säure und Base;
 Konzentration des Leitelektrolytes.
 Versuchsgruppe C: Titrationsgeschwindigkeit;
 Rührgeschwindigkeit;
 Leitelektrolytzusatz.

Da Leitfähigkeitsmessungen leichter ausführbar sind als dielektrische Titrationsen, wurden in allen angeführten Versuchsgruppen Leitfähigkeiten beobachtet.

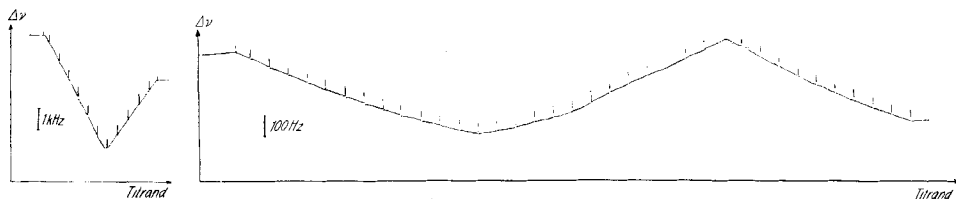


Fig. 5. Beispiele für Leitfähigkeitstitrationen

	a)	b)
Vorlage	44 · 10 ⁻⁶ Mol HCl in 30 ml H ₂ O	84 · 10 ⁻⁶ Mol Phtalsäure in 25 ml Äthanol
Titrand	NaOH	NaOH in Äthanol
Elektrolyt.	1 ml 0,05 n. KJ	
ν ₀	5,8 MHz	3,7 MHz
C _s	47 pF	5 pF
C _p	2000 pF	280 pF
C _l	0,2 pF	0,2 pF
Markenabstand	25 mm ³	25 mm ³
Titrationsgeschwindigkeit	100 mm ³ /Min	200 mm ³ /Min

3.31. *Versuchsgruppe A.* Die drei Variablen (Papiergeschwindigkeit, Frequenzmeterbereich, Äquivalenzpt.) wurden in lateinischen Quadraten zu 16 Versuchen angeordnet, wobei die Ausführung vier ähnlicher, zueinander orthogonaler Quadrate auch einen Anhaltspunkt über die Streuung bei verschiedenen Variationsmöglichkeiten ergab. Als Meßsystem wurde Salzsäure-Natronlauge-Wasser gewählt. Die Titrationskurven verlaufen hier besonders günstig (siehe Fig. 5), denn die Wanderungsgeschwindigkeiten der Hydroxylionen und Protonen sind sehr verschieden von denjenigen der Natrium- und Chlorionen und die Elektrolyte liegen stark dissoziiert vor.

3.311. *Reagenzien.* – *Wasser:* Durch Ionenaustauscher elektrolytfrei gemacht und durch zwei-stündiges Durchleiten von Stickstoff von CO₂ befreit.

Salzsäure: Käufliches analytisches Produkt. Teile einer 0,022-n. Lösung wurden eingewogen.

Natronlauge: Eine gesättigte wässrige Lösung von Natronlauge wurde vom ungelösten Ätznatron abpipettiert und unter Stickstoff mit Wasser verdünnt. Konzentration der Lösung: 0,18-n.

3.312. *Einstellung der Apparatur:*

Oscillatorfrequenz: 5,8 MHz.

Zellkapazität: 0,27 pF im Vakuum. Dies entspricht bei einer unendlich grossen Seri kapazität einer Frequenzverschiebung von 213 Hz pro Einheit der Dielektrizitätskonstanten.

Seri kapazität: 47,5 pF.

Temperatur: 25,0° ± 0,1°.

Dosimeter: 1 ml.

Titrationsgeschwindigkeit: 10 min pro ml Dosimeterzugabe.

Papiergeschwindigkeit: 25, 38, 47 und 94 mm pro 100 mm³.

Parallel zum 1. Schreiber wurde ein 2. gleichgebauter betrieben, bei dem die Geschwindigkeit nicht variiert wurde.

3.313. *Zusammenstellung der Resultate.* Das Ergebnis der Varianzanalyse ist in Tab. 3 zusammengestellt. Ausserdem wurden die Werte gemäss vorgelegter Menge, Schreibergeschwindigkeit, Expand und Schnittwinkel der Kurvenäste gruppiert und die Streuungen verglichen.

Tabelle 3. *Varianzanalyse der Versuchsgruppe A*

Streuung	F	Summe der Quadrate (mm ⁶)	Varianz (mm ⁶)	
				*
Zwischen S.	3	5,71	1,9	3,7
Zwischen E.	3	34,57	11,5	12,7
Zwischen V.	3	5011250,99	—	—
S. . E-Wechselwirkung .	9	6,58	0,7	1,8
E. . V-Wechselwirkung .	9	15,40	1,7	3,4
V. . S-Wechselwirkung .	9	18,12	2,1	3,5
Rest	27	53,23	2,0	2,7
Total	63	5011384,62		

S.: Papiervorschubgeschwindigkeit (Variable 1)
 E.: Expand des Frequenzmeters (Variable 2)
 V.: Vorlagsmenge (Variable 3)
 *: Auswertungen durch eine weniger geübte Person

Es ergab sich, dass die Fehler nicht mit der vorgelegten Säuremenge zunehmen, sondern einen konstanten Wert haben. Daher ist es gegeben, die absoluten Fehler zu vergleichen.

1. Variable: Aus der Tab. 3 geht hervor, dass die *Papiergeschwindigkeiten* den Umschlagspunkt nicht beeinflussen. Zudem gab es beim kleinsten Vorschub keine grössere Streuung.

2. Variable: Das verwendete *Frequenzmeter* gestattet einen beliebigen Bereich von 10 oder 30% des Vollausschlags (hier 30 kHz) auf die ganze Skalenbreite zu dehnen (Expand).

Da die Titrationen einen Frequenzbereich von weniger als 10 kHz bestrichen, wurden mit dem nicht expandierten 30 kHz-Bereich oft sehr flache Kurven erhalten, und die Papierbreite war schlecht ausgenützt. Mit dem zehnmal expandierten Bereich muss der Nullpunkt während der Messung verschoben werden. Dafür erhält man beim Äquivalenzpunkt einen sehr spitzen Winkel der Kurvenäste. Im Versuchsplan wurde von diesen drei Expandmöglichkeiten Gebrauch gemacht, wobei die dreifache Dehnung je zweimal verwendet wurde.

Die Regressionsgerade, welche die Säureeinwaage als Funktion des Endpunktes darstellt, ergab für alle drei Frequenzmeterbereiche innerhalb 0,07% dieselbe Steigung, hingegen war der 0-Punkt der Geraden für 30 kHz bei 0,8 mm³, für 10 kHz bei 1,1 mm³ und für 3 kHz bei 2,6 mm³. Demzufolge reicht die Bandbreite des Schreibers bei den gewählten Geschwindigkeiten für sehr steile Titrationskurven nicht aus.

3. Variable: Die *Säurevorlage* haben wir so variiert, dass der Äquivalenzpunkt bei 800, 320, 160, 80 und 40 mm³ auftrat. Die 40 mm³-Punkte wurden in demselben Feld wie die 160 mm³-Punkte ausgeführt und für die Varianzanalysen nicht verwendet. Nach Berücksichtigung der 2. Variablen ergab sich eine Streuung s² von 0,9 mm⁶ (30 Punkte), 1,9 mm⁶ (14 Punkte) und 1,1 mm⁶ (15 Punkte) um die Regression.

Zwischen den Variablen tritt keine signifikante Wechselwirkung auf. Ausser den Streuungen zwischen den vorgelegten Mengen und der Dehnung des Frequenzbereichs ist keine wesentlich grösser als die Reststreuung, und sie können deshalb mit dieser zusammengefasst werden. Daraus resultiert ein s^2 von $1,74 \text{ mm}^6$ mit 57 Freiheitsgraden. Aus der Reststreuung errechnet sich ein Fehler von $3,4 \text{ mm}^3$ für eine Sicherheitsschwelle von 99%. Falls im optimalen Gebiet gearbeitet und die entsprechenden Korrekturen verwendet werden, können somit Milligramm-Mengen einer starken Säure in 25 ml Wasser mit einer Titration auf genauer als 0,5% bestimmt werden.

Eine Abhängigkeit des Fehlers vom Schnittwinkel im untersuchten Gebiet von $20\text{--}150^\circ$ konnte nicht beobachtet werden.

3.32. *Versuchsgruppe B1*. Hier wurde abgeklärt, wie sich der Titrationsfehler verändert, wenn die Konzentrationen von Säure und Base zugleich verändert werden. Für jedes Konzentrationspaar wurden 5–7 Titrations direkt nacheinander ausgeführt, wobei die andern Variablen optimal eingestellt waren.

3.321. *Reagenzien*. Analog 3.311. Die Basenkonzentration wurde so gewählt, dass der Endpunkt bei 450 mm^3 Titrant auftrat.

3.322. *Einstellung der Apparatur*. Papiervorschubgeschwindigkeit $38 \text{ mm}/100 \text{ mm}^3$ Titrant. Restliche Einstellungen analog 3.312.

3.323. *Zusammenstellung der Resultate*. In Tab. 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Der Fehler wächst etwa proportional der Verdünnung. Auch bei sehr grossen Verdünnungen werden durch Verkleinerung des Frequenzmehrbereichs auswertbare Kurven erhalten. Der Fehler wird bei der Verwendung kleiner Konzentrationen durch folgende Faktoren beeinflusst:

1. Der Frequenzbereich einer Titration wird im Verhältnis zur Unstabilität kleiner.

2. Die Interpolationsstücke zwischen den Kurvenästen werden grösser.

Tabelle 4. Zusammenstellung aus der Versuchsgruppe B1

Konz. Base n.	Konz. Säure n.	mittlerer Fehler		Frequenz- bereich kHz	Schnitt- winkel °
		absolut mm^3	relativ %		
2,5	0,06*	0,5	0,11	3	50
0,24	0,004	0,7	0,19	10	70
0,08	0,001 3	3,2	0,71	3	90
0,024	0,000 4	7,0	1,6	1	120
0,008	0,000 13	11,8	2,6	0,3	120

* ohne Leitelektrolytzusatz, da Maximum der Empfindlichkeit bereits überschritten.

3.33. *Versuchsgruppe B2*. Um Störungen der Temperaturschwankung und der übrigen Unstabilitäten festzustellen, wurde der *Leitelektrolytzusatz* bei einer 0,0013-n. Säurevorlage bis auf eine Konzentration von 0,06-n. variiert. Dadurch wurde ein auf Leitfähigkeit bereits wieder weniger empfindliches Gebiet erreicht. Der für eine Titration ausnützbarer Frequenzbereich betrug nur noch 100 Hz. Dennoch hat die Streuung nicht signifikant zugenommen. Dies zeigt, dass in den Versuchen B1 nicht die Unstabilität der Apparatur für die Streuung ausschlaggebend ist.

3.34. *Versuchsgruppe C.* Es darf angenommen werden, dass die drei hier betrachteten Variablen (Titrationsgeschwindigkeit, Rührgeschwindigkeit, Leitelektrolytkonzentration) keine Wechselwirkung aufeinander haben. Die Versuche wurden deshalb in lateinischen Quadraten zu 4^2 Feldern angeordnet, wobei verschiedene Quadrate mit verschiedenen Konzentrationen und Frequenzbereichen durchgeführt wurden.

Für diese Versuchsgruppen wählten wir ein weniger ideales, der Praxis eher entsprechendes System. Aus einer Arbeit von FURTER²²⁾ über die konduktometrische Bestimmung von Polycarbonsäuren geht hervor, dass sich Alkohol, eventuell mit Wasserzusatz, als Lösungsmittel für solche Untersuchungen eignet. Die Viskosität von Wasser-Alkohol-Gemischen ist grösser als diejenige von Wasser, die Leitfähigkeiten sind kleiner und nicht so genau bekannt, so dass dem Leitelektrolytzusatz erhöhte Bedeutung zukommt.

3.341. *Reagenzien.* – Alkohol: FLUKA *puriss.*, vor dem Versuch mit reinem Stickstoff (Natronasbesturm) entlüftet.

Phtalsäure: Mehrfach umkristallisiertes Handelsprodukt, durch Mikroanalyse und Titration geprüft.

Natronlauge: Eine wässrige, gesättigte Lösung von NaOH wurde von ungelöstem Ätznatron abpipettiert und unter Stickstoff in absoluten Alkohol gegeben. Herstellung der Lösung einen Tag vor der Versuchsreihe.

3.342. *Daten der Apparatur:* Oscillatorfrequenz: 3,7 MHz; Zellkapazität: 0,2 pF im Vakuum; Seriekapazität: 5 pF. Dieser Wert ist kleiner, als dem optimalen Wert entsprechen würde. Er wurde gewählt, damit der grösste zulässige Verlustwinkel von 0,1 nicht überschritten werden konnte. Temperatur: $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$.

3.343. *Zusammenstellung der Resultate.* Für Dicarbonsäure-Titrationsen sind verschiedene Auswertungen des Endpunktes möglich. Er kann auf die übliche Weise zwischen den nächstgelegenen Marken interpoliert werden, oder es kann der Abstand vom Anfangspunkt oder zwischen den beiden Umschlagspunkten gemessen werden. Die verschiedenen Möglichkeiten ergaben innerhalb der Streuung keine Unterschiede. In Fig. 5b ist eine Titrationskurve dargestellt.

1. Variable: Die *Titrationsgeschwindigkeit* betrug 0,5, 1 und 2 Min. pro 100 mm³ Titrandzugabe, was zur Erreichung des Umschlagspunktes 1,3–7,2 Min. ausmachte. Der Papiervorschub wurde etwa proportional dieser Geschwindigkeiten variiert. Zur Ergänzung des Versuchsplanes wurde die mittlere Geschwindigkeit je zweimal verwendet. Es erwies sich, dass diese Variable keinen Einfluss auf die Messgenauigkeit und Lage des Äquivalenzpunktes hatte.

2. Variable: Durch Veränderung der Rührmotorspannung konnten 4 *Rührgeschwindigkeiten* erreicht werden. Als grösste Geschwindigkeit wurde diejenige gewählt, bei welcher der Rührer eben noch mitgenommen wurde. Die Rührwirkung ist naturgemäss von der Form der Zelle, des Rührers (20 mm langer Eisendraht von 2 mm Durchmesser in Glasrohr eingeschmolzen) und der Viskosität der Lösung abhängig. Die Rührgeschwindigkeit besass keinen Einfluss auf die Lage des Äquivalenzpunktes.

3. Variable: Als *Leitelektrolyt* wurden 1, 2, 4 und 6 ml einer 0,05-n. Lösung KJ(aq) pro 25 ml Titrationslösung zugefügt. Mit der kleinsten Konzentration war das günstigste Empfindlichkeitsgebiet noch nicht erreicht, mit der grössten aber bereits überschritten. Diese Leitelektrolytkonzentrationen beeinflussten den Umschlagspunkt nicht nachweisbar.

²²⁾ M. FURTER & H. GUBSER, *Helv.* **21**, 1725 (1938).

Die Konzentration der Säure betrug in einem Quadrat 3 mMol/l, im andern 1 mMol/l. Die Versuche zeigten keinen Unterschied in ihrer Präzision. Die Säurekonzentration war etwa zehnmal grösser als in 331. Der mittlere (relative) Fehler von 1,1% für den 1. und 0,6% für den 2. Äquivalenzpunkt fiel etwas grösser aus als in jenen Versuchen.

Diese Arbeit wurde aus *Krediten zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung des Eidg. Volkswirtschaftsdepartementes* (Projekt Nr. 572) und Mitteln des *Schweiz. Nationalfonds* unterstützt, was hier bestens verdankt sei.

SUMMARY

The construction of a beat frequency apparatus for high frequency titrations and for measurements of dielectric constants is described. The stability of the system is discussed and the accuracy of the device for conductivity titrations is statistically tested.

Organ.-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

42. Hochfrequenztitration

2. Mitteilung ¹⁾

Dielektrische Messungen

von **Jürg Hoigné** und **Tino Gäumann** ²⁾

1. Einleitung. In der 1. Mitteilung beschrieben wir eine Schwebungsapparatur, die zur kontinuierlichen Messung von Dielektrizitätskonstanten (DK) und Leitfähigkeiten von Flüssigkeiten geeignet ist. Die Genauigkeit dieser Apparatur zur Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen wurde statistisch geprüft. Dabei musste die Messzelle über einen Seriendensator an die Schwingkreise angeschlossen werden, um Leitfähigkeitsänderungen der Messzelle in Frequenzänderungen des Oszillators zu transformieren. Wird nun dieser Kondensator weggelassen, so wirkt die Zelle in erster Linie als Parallelkondensator zur Schwingkreis Kapazität und ist für Messungen der DK geeignet. In der vorliegenden Arbeit werden solche Messungen, die bei diesem direkten Anschluss der Zelle durchgeführt werden, beschrieben. Die Eichung ist bei einem kontinuierlichen Registrieren der Messgrösse komplizierter als bei dem punktweisen Vorgehen, bei dem mit einem Messkondensator abgeglichen wird ³⁾, und muss speziell berücksichtigt werden. Die kontinuierliche Messung hat sich in neuerer Zeit in steigendem Masse in der Überwachung von Destillationen, Chromatogrammen, in der Automatisierung von Fabrikationsprozessen und für Titrationen eingebürgert ⁴⁾.

¹⁾ 1. Mitt. Helv. **42**, 426 (1958), im folgenden mit I bezeichnet.

²⁾ Ausschnitt aus der Habilitationsschrift von T. GÄUMANN.

³⁾ Es ist möglich, die Ausgangsspannung dazu zu benützen, um die Frequenz automatisch auf ihren Sollwert abzugleichen, sei es mit Hilfe eines Servomotors oder einer Hilfsspannung. Diese Anordnung wird aber für die gleiche Messgenauigkeit immer komplizierter als die Frequenzmessung, da sie noch einen Rückführungskreis enthalten muss. Ausserdem geht die leichte Austauschbarkeit der Bestandteile verloren.

⁴⁾ F. OEHME, Dielektrische Messmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Monographie 70, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1958. – R. C. McMILLEN, Transactions Profess. Group on Industrial Electronics, Inst. of Radio Eng. **5**, 45 (1958). – W. H. HOWE, *ibid.* **5**, 56 (1958).