

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 benutzen, 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).

2. Die Ersatzschaltung der Zelle. Die Kombination von Messzelle und Schwingkreis kann durch ein Ersatzschema dargestellt werden, das aus einer Parallelschaltung der Kapazität C und der Leitfähigkeit G besteht. Folgende Gleichung kann als Relation zwischen der Admittanz der Schaltung, der DK und der spezifischen Leitfähigkeit aufgestellt werden:

$$Y = j \omega C + G = j \omega (C_p + \varepsilon C_1) + \alpha C_1 \kappa, \quad \alpha = 11,3 \cdot 10^{12} \text{ cm/pF}. \quad (1)$$

Dabei ist:	Y	Admittanz der Schaltung
	C	Totale Kapazität der Schaltung
	G	Totale Leitfähigkeit der Schaltung
	C_p	Parallelkapazität
	C_1	Zellen-Leerkapazität
	ε	DK der Flüssigkeit
	κ	Spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit

Es wird angenommen, dass die Zelle so gut angefertigt sei, dass die OHM'sche Leitung ihrer Isolation vernachlässigt werden kann.

In Gleichung (1) steckt die Voraussetzung, dass das gesamte Feld zwischen den Kondensatorplatten der Messzelle im zu messenden Medium verläuft. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Messzellen für kleinere Flüssigkeitsmengen zu bauen, welche diese Voraussetzung erfüllen. Zellen, welche eine definierte Kapazitätsmessung zulassen⁵⁾, kommen für eine Direktmessung nicht in Frage. Sie benötigen zu viel Substanz (ca. 80 ml) und sind schwer zugänglich für Bürette, Rührer usw. Die Eichung der Messzelle ist daher immer mit einer Substanz durchzuführen, deren DK der zu messenden DK benachbart ist. Es sind eine Reihe solcher Eichsubstanzen bekannt^{6a) 6b)}.

Die Zelle ist eine Parallelschaltung von Admittanzen; der in I beschriebene CLAPP-GOURIET-Oscillator hingegen ist ein Serieschwingkreis, bestehend aus I' , R' und C' . Um die stabilen Eigenschaften dieser Schaltung voll auszunützen, sollte der Verlustwinkel δ der Gesamtkapazität C 0,01 nicht überschreiten. Die Kapazität C' der Serieschaltung wird dann mit C durch die folgende Gleichung verknüpft:

$$C' = C (1 + \text{tg}^2 \delta). \quad (2)$$

Diese Gleichung zeigt, dass eine Kapazitätsänderung und damit eine Frequenzänderung auch dann auftritt, wenn nur die Leitfähigkeit geändert wird. Eine Änderung des Verlustfaktors um nur 0,1% hat bereits eine merkliche Frequenzänderung zur Folge. Aus (1) kann die dazugehörige spezifische Leitfähigkeit berechnet werden. Die Auswechselbarkeit von Zelle und Schwingkreis gestattet, die Apparatur den vorkommenden Leitfähigkeiten anzupassen.

3. Fragen der Eichung. Im folgenden wird angenommen, dass der Verlustwinkel so klein sei, dass er entweder vernachlässigbar oder dass dafür linear korrigiert werden kann. Das Messen der DK besteht in der Messung zweier oder mehrerer Frequenzen. Der Zusammenhang zwischen der Kapazität und damit der DK und der Frequenz ist nicht linear. Es gilt

$$\omega^2 L = 1/(C_p + \varepsilon C_1) + 2/C'' \quad [\text{vgl. Gl. (1) in I}], \quad (3)$$

wobei $C_a = C_g = C''$ angenommen wird, und $R/G_g, R/r_1 \ll 2$.

Da die Differenzfrequenz gemessen wird, müssen die Gleichungen so umgeformt werden, dass die Absolutfrequenz des Oscillators nur als Korrektur auftritt. Die Frequenzänderungen $\Delta\nu$, die gemessen werden, sind gegenüber der Absolutfrequenz

⁵⁾ R. MECKE & R. ROSSWOG, *Archiv Techn. Messen*, **1955**, 185, 229.

^{6a)} A. A. MARYOTT & E. R. SMITH, *N.B.S. Circular* 514 (1951).

^{6b)} F. E. CRITCHFIELD, J. A. GIBSON & J. L. HALL, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1991 (1953); J. H. ALBRIGHT & L. J. GOSTING, *ibid.* **68**, 1061 (1946).

immer klein. In der Gleichung 3 kann die Frequenz für kleine $\Delta\nu$ entwickelt werden. Das Einsetzen der Daten für die Referenzsubstanz ergibt bis zur zweiten Näherung das folgende Resultat für $k \ll 1$:

$$\varepsilon - 1 = (\varepsilon_1 - 1) (\Delta\nu/\Delta\nu_1) [1 + (3/2) (\Delta\nu_1 - \Delta\nu)/\nu_0] [1 + k(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)]^{-1}, \quad (4)$$

$k = (2 C_1^*/C'') (1 + 2 C_p^*/C'')^{-1}$, $\nu_0 =$ Oscillatorfrequenz mit leerer Zelle
 $C_1^* = C_1 (1 + 2 C_p/C'')^{-1}$, $\Delta\nu_1 =$ Frequenzzuwachs beim Füllen der Zelle mit Eichlösung
 $C_p^* = C_p (1 + 2 C_p/C'')^{-1}$. $\Delta\nu =$ Frequenzzuwachs beim Füllen der Zelle mit Messlösung

In der Gleichung (4) sind das 2. Glied der Klammer und der letzte Faktor der rechten Seite lediglich Korrekturterme, die in der Regel höchstens wenige Prozent ausmachen. Für ihre Berechnung ist daher eine nur ungefähre Kenntnis der Oscillatorfrequenz und der DK notwendig.

Die Kapazität der Messzelle muss demzufolge nicht bekannt sein. Sie kann aber so auch nicht bestimmt werden. Für praktische Zwecke ist es aber von Vorteil, die Kapazitäten in pF zu kennen; die Bestimmung der Zellkapazität kann mit einer Kapazitätsmessbrücke sehr genau und reproduzierbar mit Hilfe einer Eichsubstanz gemacht werden, ohne dass die Streukapazität des Anschlusses eine Rolle spielt.

Die Messung der Veränderung der DK als Funktion eines Parameters, zum Beispiel der Konzentration oder der Temperatur, $\partial\varepsilon/\partial x$, beruht auf der Messung der Differenzfrequenz als Funktion dieses Parameters, $\partial\nu/\partial x$. Zwischen diesen beiden Grössen besteht folgender Zusammenhang:

$$(\partial\varepsilon/\partial x) = (\partial\nu/\partial x)(\partial\varepsilon/\partial\nu),$$

und für die Messung muss der Faktor $(\partial\varepsilon/\partial\nu)$ bekannt sein. Solange die Änderungen klein bleiben, können die Ableitungen an der Stelle für den Parameterwert Null genommen werden. Aus der Gleichung (4) ergibt sich, unter Vernachlässigung quadratisch kleiner Terme:

$$(\partial\varepsilon/\partial\nu)_{x=0} = [(\varepsilon_1 - 1)/\Delta\nu_1] [1 + (3/2) (\Delta\nu_1/\nu_0) - 3(\Delta\nu/\nu_0) + k(1 + \varepsilon_1 - \varepsilon)]. \quad (5)$$

Wird das Lösungsmittel direkt als Eichsubstanz verwendet, so vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$(\partial\varepsilon/\partial\nu)_{x=0} = [(\varepsilon - 1)/\Delta\nu] [1 - (3/2)(\Delta\nu/\nu_0) + k]. \quad (6)$$

Der 2. und 3. Ausdruck in der Klammer sind nur kleine Korrekturterme, für die eine ungefähre Kenntnis der Absolutfrequenz und der DK genügt.

4. Messung des dielektrischen Inkrements. Für DK-metrische Untersuchungen ist die Genauigkeit der zwei Messdaten ε (DK des reinen Lösungsmittels) und $\partial\varepsilon/\partial x = b_\varepsilon$ (Anstieg der DK als Funktion der Zugabe eines zweiten Stoffes) wesentlich. In Tab. 1 sind verschiedene Eichmessungen für ε , die während eines Monats ausgeführt wurden, zusammengestellt.

In der dritten Kolonne sind die mittleren Frequenzverschiebungen angegeben, wie sie sich für eine Oscillatorfrequenz von 3,7 MHz (bzw. 5,8 MHz), eine Schwingkreis-kapazität von 280 pF (1500 pF) und eine Leerkapazität der Zelle von 0,6 pF ergeben. Die verwendete Zelle war die in I beschriebene Eintauchzelle. In der vierten Kolonne sind die Streuungen und in Klammern die dazugehörigen Freiheitsgrade aufgeführt. Die Reproduzierbarkeit einer Einzelmessung ist demzufolge in der Grössenordnung von 0,1%. Sie ist unabhängig von der DK der Substanz. Als Eichwert für die Zelle diente Äthanol. Die für Aceton bestimmte DK ist kleiner als der Literaturwert⁶⁾. Kontrollmessungen mit einer Zwillings-T-Brücke⁷⁾ ergaben ebenfalls tiefere Werte.

⁷⁾ T. GÄUMANN & HS. H. GÜNTARD, Helv. **36**, 1736 (1953).

Tabelle 1. *Reproduzierbarkeit von Einzelmessungen*

Substanz	Schwing- kreis Freq. MHz	Diff. Freq. kHz	Streuung %	DK	
				gemessen	Literatur
Äthanol.	3,7	106	0,14 (9)	(24,30)	24,30
Aceton	3,7	88	0,08 (7)	—	20,7
Methylcellosolve .	3,7	73	0,08 (9)	16,83	16 ⁹⁾
Heptan	3,7	4,3	0,16 (9)	1,906	1,917 ^{6a)}
Äthanol.	5,8	19,2	0,36 (9)	(24,30)	24,30
Aceton	5,8	16,1	0,25 (13)	20,53	20,7

Die Reproduzierbarkeit von Inkrementen geht aus Tab. 2 hervor.

Tabelle 2. *Bestimmung des Inkrements von Heptan in Äthanol*

Ver- suchs- gruppe	Osc.-Fre- quenz MHz	Zell- konst. kHz	Freq.- Bereich Hz	Vorlage g	Titrand		Streu- ung %
					Zugabe mm ³	Konz.	
A	3,7	1,6	360	23	0-250	1	0,5
B	3,7	1,6	120	23	0-250	1/3	2,0
C	3,7	1,6	40	23	0-250	1/10	6,9
D	7,5	12	230	23	0-250	1/10	1,5
E	7,5	12	230	23	0-25	1	1,9
F	3,7	5,8	2200	23	0-250	1	0,5
G	3,7	2,6	600	1,9	0-25	1	0,9

Die Versuche wurden mit einer wie in I beschriebenen Anordnung durchgeführt, wobei die Referenzzelle mit Ausnahme von Versuch G mit Äthanol gefüllt war. Zum vorgelegten Äthanol der Messzelle wurde Heptan gegeben, das in den Versuchen B-D mit Äthanol verdünnt war und mit Hilfe von Gleichung (6) die Steigung b_e bestimmt. Der mittlere Wert beträgt $28,0 \pm 0,3$ g/g. Die zweite Kolonne enthält die Oscillatorfrequenz, die dritte die Zellkonstante, d. h. die Frequenzänderung für eine DK-Änderung um eine Einheit. Für die Bestimmung der Steigungen wurden bei 11 äquidistanten Punkten mit dem Zähler die Frequenzen gemessen, die Differenzen zweier aufeinanderfolgender Punkte genommen und der Mittelwert und die Streuung bestimmt. Die graphische Auswertung der auf dem Schreiber erhaltenen Geraden ergab eine mittlere Streuung von derselben Grössenordnung.

In der vierten Spalte ist die gesamte Frequenzänderung für eine Messreihe angegeben. Die Änderungen sind in der Grössenordnung von 1% der DK von Äthanol. Die Zahlen zeigen, dass während einer Messreihe die Temperaturkonstanz besser als $0,05^\circ$ und die Frequenzkonstanz besser als $1:10^{-6}$ war. Die letzte Kolonne ergibt die Streuung, wie sie sich aus vier Versuchen berechnet. Es zeigt sich, dass eine Reproduzierbarkeit von 0,5% erreicht werden kann, wenn die oben angegebenen Grenzen der Temperatur- und Frequenzkonstanz durch die Wahl der Apparatur und Systemparameter berücksichtigt werden. Die absolute Genauigkeit ergibt sich aus allen Versuchen zu 1,1%⁸⁾.

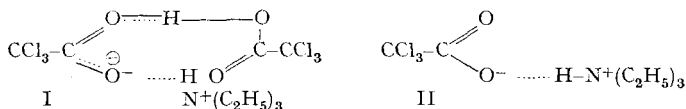
⁸⁾ Für die Reproduzierbarkeit anderer Inkrementmessungen s. J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1933 (1958).

⁹⁾ S. R. PHADKE, S. D. GOKHALE, N. L. PHALNIKER, N. V. BHIDE, *J. Indian chem. Soc.* **22**, 239 (1945).

5. DK-metrische Bestimmung von Äquivalenzpunkten. Da Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln steigende Bedeutung erlangen, stellt sich die Frage, ob nicht eine rein dielektrische Titration in unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln möglich wäre. Die DK-metrische Titration verwendete man bereits zur Bestimmung des Assoziationsgrades¹⁰⁾¹¹⁾, und es wurden auf dieser Basis Versuche zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten¹²⁾¹³⁾ ausgeführt. Es scheint dabei ein gewisser Zusammenhang zwischen der Grösse des Dipolmoments, d. h. des Betrages der Ladungstrennung, und der Assoziationskonstanten zu bestehen. Das Dipolmoment des Dioxan-Anilin-Komplexes beträgt z. B. 1,88 D, und bei unendlicher Verdünnung liegen 85% des Anilins in gebundener Form vor¹³⁾. Ähnliche Verhältnisse trifft man beim Benzoesäure-Pyridin-Komplex an. Andererseits konnte SOBČYK¹⁴⁾ für das Trichloressigsäure-Pyridinsalz, das ein Dipolmoment von 7,78 besitzt, in Benzol keine Dissoziation feststellen.

Eigene Versuche zeigten, dass in Chlorbenzol als Lösungsmittel und Zinntrichlorid als Säure die Komplexe $\text{SnCl}_4(\text{Aceton})_2$, $\text{SnCl}_4(\text{Äthanol})_2$, $\text{SnCl}_4(\text{Pyridin})_2$ brauchbare Umschlagspunkte ergeben, während Diäthyläther eine langsame Nebenreaktion eingeht²⁾. Besonders schöne DK-metrische Äquivalenzpunkte werden z. B. bei Titrationen von Aminen mit starken Carbonsäuren oder namentlich mit Pikrinsäure in Benzol oder Dioxan als Lösungsmittel erhalten. Schwache Carbonsäuren weisen mit den Aminen in Dioxan und Benzol eine allzu schwache Assoziation auf, als dass eine präzise Äquivalenzpunktbestimmung gewährleistet würde. In n-Heptan sind die Assoziationskonstanten günstiger. Da die Komplexe in diesem Lösungsmittel aber viel schlechter löslich sind und bei Titrationen eine Fällung auftritt, wird zur Beobachtung der DK eine besondere Zellkonstruktion benötigt.

Zur Prüfung der Apparatur verwendeten wir Trichloressigsäure und Pikrinsäure als saure, Triäthylamin als basische Komponenten und Benzol und Dioxan als Lösungsmittel. BARROW & YERGER¹⁵⁾ postulierten auf Grund infrarotspektroskopischer Messungen in Tetrachlorkohlenstoff für das System Trichloressigsäure-Triäthylamin zwei Umschlagspunkte, bei denen die folgenden zwei Komplexe auftreten sollten:



Die konduktometrischen Messungen von MARYOTT¹⁶⁾ und BRYANT & WARDROP¹⁷⁾ an solchen Systemen weisen ebenfalls auf diese Komplexbildung hin. In Fig. 1 a und

¹⁰⁾ F. OEHME, Z. Naturforsch. **12b**, 370 (1957); C. H. GILES, T. J. ROSE & D. G. M. VALLANCE, J. chem. Soc. **1952**, 3799.

¹¹⁾ NGUYEN QUANG TRINH, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Paris **226**, 403 (1948); M. P. LAURET & M. G. URBAIN, *ibid.* **201**, 554 (1935); A. CHRÉTIEN, M. P. LAURET & M. G. URBAIN, *ibid.* **199**, 639 (1934); **195**, 792 (1932).

¹²⁾ M. M. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3544 (1949); J. A. MOEDE & C. CURRAN, *ibid.* **71**, 852 (1949); A. A. MARYOTT, J. Res. N.B.S. **41**, 7 (1948); D. L. HAMMICK, A. NORRIS & L. E. SUTTON, J. chem. Soc. **1938**, 1755; D. P. EARP & S. GLASSTONE, J. chem. Soc. **1935**, 1709, 1720.

¹³⁾ A. V. FEW & J. W. SMITH, J. chem. Soc. **1949**, 2781.

¹⁴⁾ L. SOBČYK & J. K. SYRKIN, Roczniki Chemii **30**, 881, 893 (1956); **31**, 197, 1245 (1957).

¹⁵⁾ G. M. BARROW & E. A. YERGER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5211, 5248 (1954); **77**, 4474, 6206 (1955).

¹⁶⁾ A. A. MARYOTT, J. Res. N.B.S. **38**, 527 (1947).

¹⁷⁾ P. J. R. BRYANT & A. W. H. WARDROP, J. chem. Soc. **1957**, 895.

1b sind die entsprechenden dielektrischen Titrations dargestellt. Der erste Umschlagspunkt tritt in Benzol sehr deutlich, in Dioxan weniger ausgeprägt auf (s. Fig. 1a und 1b). Der Komplex ist in *n*-Heptan unlöslich und kann als Fällung bestimmt werden. Eine Zwischenform I wird für das System Triäthylamin-Pikrinsäure nicht festgestellt, wie aus Fig. 1c hervorgeht.

Zur Bestimmung der Streuung der Äquivalenzpunktbestimmung wurde neunmal Trichloressigsäure (2–6 mMol in 30 ml Benzol) mit reinem Triäthylamin titriert und ein quadratischer Fehler von 1,7% erhalten. Die verwendeten Konzentrationen sind höher als bei konduktometrischen Titrations, während je nach dem System die Genauigkeit in der gleichen Größenordnung liegt.

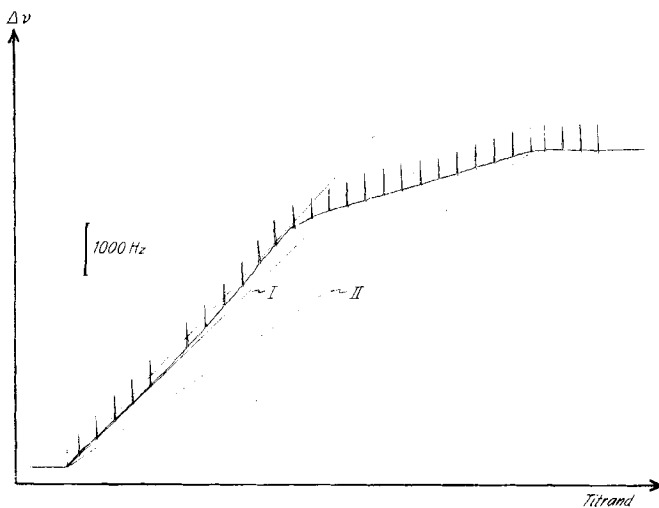


Fig. 1a

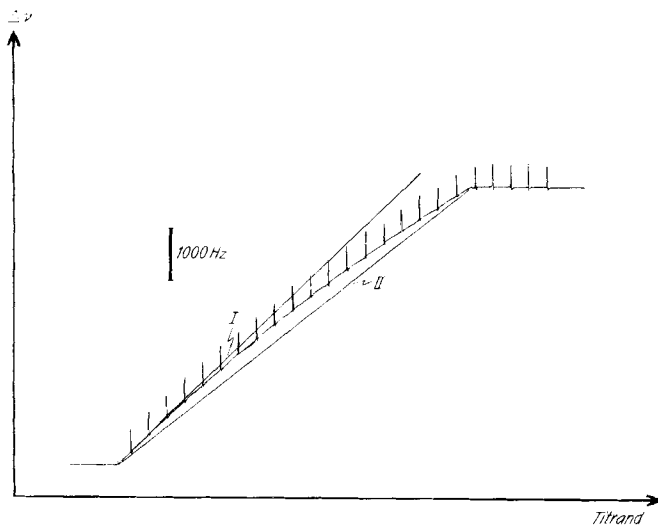


Fig. 1b

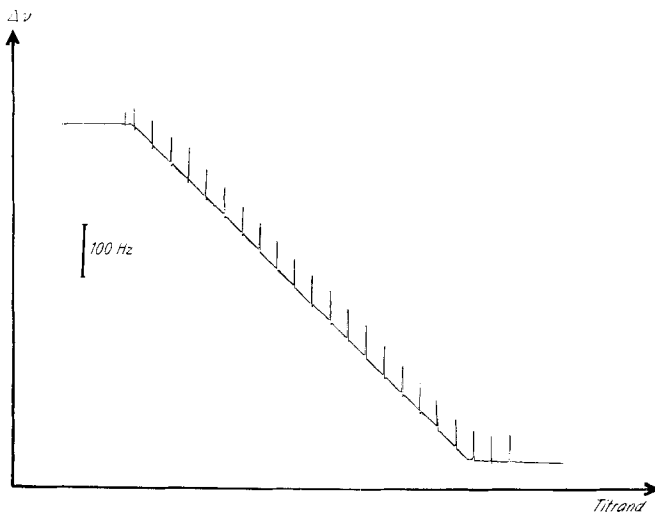


Fig. 1c

Fig. 1 Beispiele für kontinuierliche dielektrische Titrationen
Trichloressigsäure (TCE.) und Pikrinsäure (Pi.), titriert mit Triäthylamin

	1 a	1 b	1 c
Vorlage	4,60 m Mol TCE.	3,45 mMol TCE.	0,38 mMol Pi.
Lösungsmittel	29,6 g Benzol	33,4 g Dioxan	2,05 g Dioxan
	3,7 MHz	3,7 MHz	5,8 MHz
	6500	6500	301
Markenabstand	25 mm ³	25 mm ³	2,5 mm ³
Vorschubgeschwindigkeit .	100 mm ³ /Min.	100 mm ³ /Min.	10 mm ³ /Min.
Dosimeter	1 ml	1 ml	0,1 ml

Eine weitere Information lässt sich aus dem Anstieg der DK als Funktion der Basenzugabe herauslesen. Aus der totalen Zunahme der DK vom Nullpunkt bis zum 1:1-Äquivalenzpunkt (Tangente II in Fig. 1) lässt sich das Dipolmoment des Komplexes II bestimmen. Die entsprechenden Zahlen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Bestimmung der Polarisation des Trichloressigsäure-Triäthylamin-Salzes

Lösungsmittel	Anzahl der Versuche	Konz.-Bereich mMol/l	b _ε Mol/Mol	b _d g/cm ³ Mol/Mol	P _D cm ³ /Mol
Benzol	8	14–200	76 ± 2%	0,2	1480
Dioxan	5	14–200	89 ± 2%	0,08	1680

Die Steigung der Dichte ist geschätzt. Dieser Wert beeinflusst das Resultat nur unwesentlich. Da während der Titration die vorgelegte Säurekonzentration abnimmt, ist zum berechneten Polarisationswert noch die Molpolarisation der Trichloressigsäure von 140 cm³ 13) zu addieren. Der von SOBZYK in Benzol bestimmte Wert beträgt 1520 cm³/Mol. Unter Vernachlässigung der kleinen Molrefraktion erhält man

nach HEDESTRAND ein Dipolmoment für II von 8,51 D in Benzol und 8,86 D in Dioxan. Für das Pikrinsäuresalz in Dioxan berechnet sich eine Polarisation von etwa $2800 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ und daraus ein Dipolmoment von 11,7 D. Dieses Moment stimmt mit dem von MARYOTT¹⁸⁾ in Benzol bestimmten Wert überein. Diese ausgesprochen polaren Salze können in diesen Lösungsmitteln schon bei kleinen Konzentrationen Assoziationen eingehen¹⁹⁾, so dass die so bestimmten, nicht auf die Konzentration Null extrapolierten Dipolmomente, mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Liegt die Gleichgewichtskonstante günstig, was aus der Krümmung am Äquivalenzpunkt abgeschätzt werden kann, so darf die Molpolarisation der Form I in analoger Art aus dem Anstieg der Titrationskurve am Nullpunkt abgeschätzt werden (Tangente I der Fig. 1). Dabei ist wiederum der Abnahme des vorgelegten Stoffes Rechnung zu tragen. Für kleine Gleichgewichtskonstanten K (Vorlagekonzentration/ $K < 100$) ist der Anstieg der Kurve auch im Nullpunkt verfälscht. Aus dem Anstieg der Titrationskurve wird in Benzol ein b_e von 96 Mol/Mol gefunden, mit einem quadratischen Fehler von 0,8% in sechs Versuchen. Das ergibt für den 2:1-Komplex eine Polarisation von 1820 cm^3 und ein Dipolmoment von 9,43 D. Ein solches Moment ist mit der von BARROW¹⁵⁾ vorgeschlagenen Struktur vereinbar.

6. Experimentelles

61. *Reagenzien.* – Äthanol: Ein puriss. Ph.H.V.-Produkt, in einer Umlaufapparatur über Sikkon destilliert.

Aceton: Handelsprodukt puriss. in einer Umlaufapparatur über LINDE A. Molecular Sieves destilliert.

Methylcellosolve: Handelsprodukt, über Bariumoxyd vordestilliert und mit Toluol in einer PODBIELNIAK-Kolonnen (Kolonnenlänge 150 cm, \varnothing 13 mm, Durchsatz 250 ml/Std., theoretische Bodenzahl ca. 80, Rücklaufverhältnis 1:50–1:80) bei 210 Torr oder mit Benzol in einer Labor-kolonnen (Kolonnenlänge 30 cm, \varnothing 10 mm, Durchsatz 120 ml/Std., theoretische Bodenzahl ca. 8, Rücklaufverhältnis 1:10) destilliert und bis zur Messung in Ampullen aufbewahrt. Anhand der DK konnte zwischen den beiden Produkten kein Unterschied festgestellt werden. Eine Prüfung mit IR.-Spektren und Gaschromatographie schliesst einen höheren Wassergehalt als 0,3% aus. Für die letztere Reinigungsart war der Benzolgehalt kleiner als 0,01%.

Benzol: Thiophenfreies Produkt, in oben erwähnter Laborkolonnen über Natrium destilliert.

Dioxan: Handelsprodukt puriss., gereinigt nach HESS und FRAHM. Vor der Verwendung über Natrium destilliert.

Trichloressigsäure: Handelsprodukt puriss.

Triäthylamin: Handelsprodukt puriss. über Molecular Sieve destilliert.

Pikrinsäure: Handelsprodukt, umkristallisiert.

62. *Apparatur.* Die Anordnung der Apparatur war dieselbe wie in I. Bei den Titrationen war die Oscillatorfrequenz 3,7 MHz, die Gesamtkapazität 280 pF und die Zell-Leerkapazität 1 pF.

63. *Messzelle.* Die Versuchsreihe G und ein Teil der Titrationen wurden mit einer Tauchzelle aus rostfreiem Stahl durchgeführt, die speziell für Messungen in kleinen Proben (Minimum 1,2 ml) hergestellt wurde. Sie besteht aus einem 5 cm langen Metallrohr von 4 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke. Unten ist dieses Rohr zur Bildung eines Käfigs viermal eingeschlitzt; die erhaltenen Metallspitzen sind so gegen die Achse abgebogen, dass die Flüssigkeit noch leicht durch die Schlitze strömen kann und trotzdem eine gute kapazitative Abschirmung zwischen dem Innen- und Aussenraum erhalten wird. Die Gegenelektrode wird durch die vorderen 4 mm eines 2 mm dicken Metallstabes gebildet, der koaxial durch das Rohr in den Käfig hinunterführt. Er wird durch eingepresste Teflonringe zentriert und mit Araldit abgedichtet. Oben endet das Rohr in einem würfelförmigen Gehäuse, das den Anschlussstecker (Typ UHF) aufnimmt.

¹⁸⁾ A. A. MARYOTT, J. Res. N.B.S. **41**, 1 (1948).

¹⁹⁾ M. M. DAVIS & E. A. DONALD, J. Res. N.B.S. **42**, 595 (1949).

Die Innenelektrode kann direkt oder über einen Seriendensator mit dem Innenleiter des Steckers verbunden werden. Die Zell-Leerkapazität kann durch die Eintauchtiefe des Innenleiters verändert werden und beträgt 0,3 pF. Thermostatierung, Umwälzung und Titrandzugabe erfolgen wie für die in I beschriebene Zelle. Das Messgefäß wird oben mit einem Gummi, durch den Tauchzelle und Dosimeterkapillare führen, abgeschlossen.

Herrn Prof. GÜNTARD sind wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Die 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

It is shown that with a heterodyne beat apparatus a continuous measurement of the dielectric constant can be made. An electrode arrangement, suitable for measurements in small quantities of solution (1 ml) is described. The corrections that have to be applied are given. Examples illustrate the accuracy that can be obtained for measurements of the dielectric constant and increment, and for dielectric titrations.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

43. Prooxydative Wirkung von Äthylendiamin-tetraessigsäure¹⁾ und anderen Chelatbildnern auf metallkatalysierte Oxydationen

von E. Tanner, W. Schuler und R. Meier

(13. I. 59)

In unseren Laboratorien hat E. TANNER²⁾ die Autoxydation chemisch verschiedener Substrate, die durch Metallzugabe ausgelöste oder katalysierte Oxydation verschiedener Substrate, sowie die Wirkung bestimmter Chelatbildner auf diese Autoxydationen bzw. Metallkatalysen untersucht und gezeigt, dass sich je nach Art, Menge und Mengenverhältnis von Substrat, Metall, Chelatbildner und Milieustoff überraschend verschiedenartige Resultate ergeben.

Bei Autoxydationen spielen die Art und besonders die Konzentration der Pufferlösung bei konstantem pH eine bestimmende Rolle. Auch die Wirkung von Chelatbildnern auf Autoxydationen ist, ausser von ihrer Konzentration im Verhältnis zum Substrat, von der Art und Konzentration der Pufferlösung abhängig.

Bei der durch verschiedene zugesetzte Metalle ausgelösten oder katalysierten Oxydation verschiedener Substrate wurden, bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen, allein durch Änderung der Pufferkonzentration oder, bei deren Konstanz,

¹⁾ = E.D.T.A.; als Dinatriumsalz-Dihydrat = Komplexon III (SIEGFRIED).

²⁾ E. TANNER, Die Differenzierung der Metallwirkung bei der metallkatalysierten Oxydation verschiedener Typen autoxydabler Verbindungen und die Spezifität von Hemmwirkungen. (Aus d. Forschungslaboratorien der CIBA, Basel.) Diss. Bern 1958.