

phosphonate and amine hydrochloride. A mixture of trimethylammonium and tetramethylammonium chloride has been obtained from methanol, but dimethylammonium chloride only from ethanol. These observations are interpreted by a bimolecular (S_N2) de-alkylation of a trimethoxyphosphonium intermediate in methanol, and a unimolecular (S_N1) de-alkylation of the corresponding triethoxyphosphonium intermediate in ethanol.

Cyanamid European Research Institute,
Cologny-Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ces travaux de MICHAELIS et collaborateurs sont résumés dans G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, Chapter 10, John Wiley & Sons, Inc., New York 1958.
- [2] H. H. SISLER & N. L. SMITH, *J. org. Chemistry* 26, 611 (1961); N. L. SMITH, *ibid.* 28, 863 (1963).
- [3] G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE & A. P. LANE, *J. chem. Soc.* 1962, 3984.
- [4] W. A. HENDERSON & S. A. BUCKLER, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5794 (1960).
- [5] G. WITTIG, H. D. WEIGMANN & M. SCHLOSSER, *Chem. Ber.* 94, 676 (1961).
- [6] F. W. LICHTENTHALER, *Chem. Rev.* 61, 607 (1961).
- [7] S. TRIPPETT, *J. chem. Soc.* 1962, 2337; A. J. SPEZIALE & L. R. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1868 (1962).
- [8] H. HOFFMANN & H. J. DIEHR, *Tetrahedron Letters* 13, 583 (1962); B. MILLER, *J. org. Chemistry* 28, 345 (1963); I. J. BOROWITZ & L. I. GROSSMAN, *Tetrahedron Letters* 71, 471 (1962).
- [9] I. J. BOROWITZ & R. VIRKHAUS, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2183 (1963).
- [10] J. F. ALLEN & O. H. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2871 (1955); M. S. KHARASCH & I. S. BENGELSDORF, *J. org. Chemistry* 20, 1356 (1955).
- [11] L. W. DAASCH & D. C. SMITH, *Analyt. Chemistry* 23, 853 (1951).
- [12] A. MICHAELIS & G. SCHLÜTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1041 (1899).
- [13] A. KÖPPEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 167 (1905).
- [14] F. RAMIREZ & S. DERSHOWITZ, *J. org. Chemistry* 22, 41 (1957).
- [15] J. ARBUZOV, *Ж* 62, 1533 (1930).
- [16] A. N. PUDOVIK, *Ž. obšč. Chim.* 25, 2173 (1955); *Chem. Abstr.* 50, 8486 (1956).

71. Elektrometrische Endpunktsanzeige bei der Kupplungsreaktion

von W. Büchler

Herrn Prof. Dr. D. MONNIER zum 60. Geburtstag gewidmet

(9. I. 64)

Die Kupplungstitration zählt zu den ältesten und zugleich wichtigsten Bestimmungsmethoden der Azofarbstoffchemie. Bei dieser Reaktion titriert man ein aromatisches Amin oder ein Phenol mit einer Diazolösung bekannten Gehaltes, z.B. α -Naphthol mit Diazobenzolsulfonsäure.

Um den Endpunkt bestimmen zu können, muss man einen Überschuss entweder an Kupplungskomponente, bei unserem Beispiel α -Naphthol, oder an Diazokomponente, hier Diazobenzolsulfonsäure, feststellen können. Gewöhnlich gibt man zu diesem Zwecke eine kleine Menge der Reaktionslösung auf Filterpapier und lässt auf den farblosen Auslauf einerseits Diazolösung, andererseits Kupplungskomponente

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 647.

einwirken. Je nachdem, ob überschüssige Kupplungskomponente oder überschüssige Diazolösung vorhanden war, bildet sich dann an der einen oder der andern Berührungszone ein farbiger Fleck. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Kupplungskomponente verschwunden und noch keine überschüssige Diazolösung vorhanden ist.

Diese Methode der Endpunktsbestimmung hat verschiedene, zum Teil schwerwiegende Nachteile: Bei der Beurteilung der oft äusserst schwachen Färbung im Auslauf des Tropfens ergeben sich grosse individuelle Schwankungen, und es gehört ein gutes Mass Erfahrung dazu, zuverlässige Resultate zu erhalten. Verschiedene Diazolösungen zersetzen sich verhältnismässig rasch auf dem Papier und verunmöglichen so eine richtige Anzeige. Ausserdem stört der während der Titration entstehende Farbstoff das Erkennen des Endpunktes, deshalb salzt man den Farbstoff oft aus. Dabei besteht wiederum die Gefahr, dass noch nicht umgesetzte Kupplungskomponente mitgerissen und so der Bestimmung entzogen wird. Alle diese Punkte bewirken, dass die Kupplungstitration immer noch eine Kunst ist, die nicht frei von subjektiven Einflüssen ausgeführt werden kann.

Die elektrometrische Methode, die sich nun zur Lösung dieses Problems als geeignet erwiesen hat, ist die Polarovolttrie [1]¹), auch Polarisationsspannungstitration [2], Potentiometrie bei konstantem Strom [3] oder Voltametrie [4] genannt. Bei dieser Methode polarisiert man zwei Metallelektroden mit einem konstanten Strom geringer Stärke und misst die Spannung, die zwischen diesen Elektroden herrscht. Man erzeugt die Polarisation mit konstantem Strom, indem man in den Stromkreis in Serie zu der als Spannungsquelle dienenden Batterie einen Widerstand schaltet, der einige Zehnerpotenzen grösser ist als der in der Lösung auftretende Widerstand zwischen den Elektroden. Dadurch hat eine während der Titration auftretende, durch die Reaktion an den Elektroden bedingte Widerstandsänderung praktisch keinen Einfluss auf den Gesamtwiderstand und damit auf den Strom. Der Polarisationsstrom bleibt also während der Titration konstant. Die Spannung lässt sich mit einem pH-Meter messen oder auch mit einem Millivoltmeter, wenn der Eingangswiderstand mindestens einige hundert $M\Omega$ beträgt. Da es sich nicht um Absolutmessungen handelt, genügt dieser Eingangswiderstand. Wir haben für unsere Zwecke ein kleines Gerät gebaut, das die Batterie und eine Reihe von wahlweise in Serie zu schaltenden Widerständen enthält. Bei einer Batteriespannung von 45 Volt erzeugen dabei Widerstände von 9 bis 225 $M\Omega$ einen Polarisationsstrom von 5 bis 0,2 μA (Fig. 1).

In diesem Bereich liegen die für uns günstigen Polarisationsströme. Aus den polarographischen Kurven von Azo- und von Diazo-Verbindungen lässt sich allerdings noch keine polarovolttrische Anzeigemöglichkeit für die Kupplungsreaktion voraussagen. Mit 2 polarisierten festen Metallelektroden wurden denn auch keine praktisch verwertbaren Resultate erhalten. Ersetzt man aber die Kathode durch eine tropfende Quecksilberelektrode und die Anode zum Zwecke der stabileren Anzeige durch eine Kalomel-Bezugselektrode, so erhält man bei genügend kleinem Polarisationsstrom eine Titrationsanordnung, die den Endpunkt der Kupplungsreaktion anzeigt (Fig. 2). Sobald ein kleiner Überschuss an Diazolösung vorhanden ist, tritt im vorher meist horizontalen Potentialverlauf ein scharfer Knick auf (Fig. 3); der Schnittpunkt der beiden Kurvenäste entspricht dem Umschlagspunkt der Reaktion. Wie folgende Beispiele zeigen, lässt sich diese Art der Endpunktsanzeige prinzipiell auf alle Kupplungstitrationen anwenden.

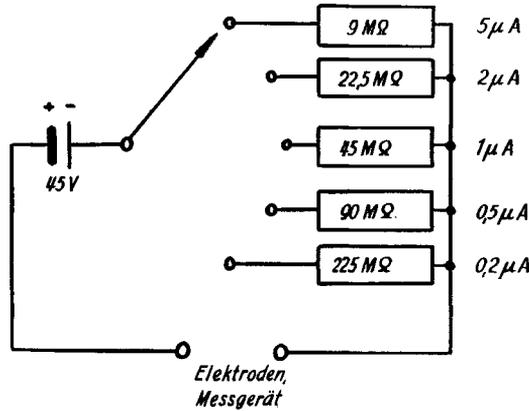


Fig. 1. Vorsatzgerät

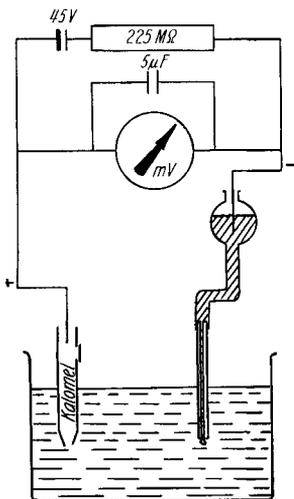


Fig. 2. Titrationsanordnung

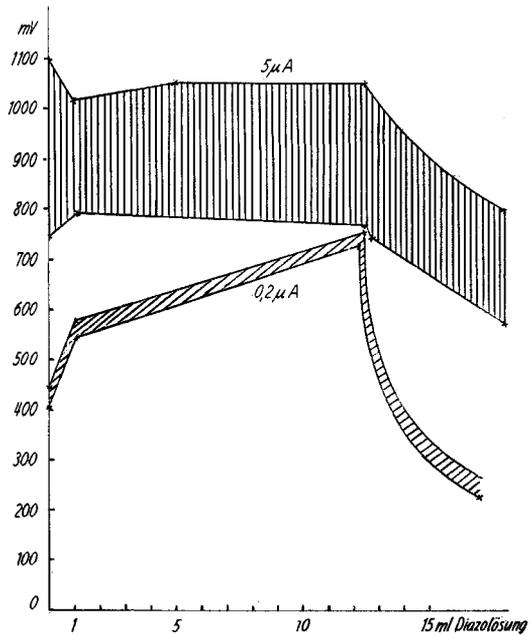


Fig. 3. Einfluss der Stromstärke.
Titration von 2-Naphtol mit Diazobenzol-4-sulfonsäure

Methodisches. - In unserer Titrationsanordnung (Fig. 2) dient als Kathode eine Quecksilber-Tropfelektrode mit einer Tropfzeit von 2,5 bis 3 s pro Tropfen und als Anode eine grossflächige Kalomel- oder Quecksilber(I)-sulfat-Elektrode.

Die Grösse der Anode ist so zu wählen, dass durch den Strom von $0,2 \mu A$ keine durch Polarisation bedingte Potentialänderung auftritt. Durch diese nicht polarisierte Anode ist das Anodenpotential festgelegt, und wir verfolgen nur die Änderung des Kathodenpotentials während der Titration. Platin und Gold sind als Kathodenmaterial nicht geeignet. Mit einer rotierenden Quecksilberelektrode kann ein Umschlag festgestellt werden, die tropfende Quecksilberelektrode ist jedoch praktischer zu handhaben und einfacher im Aufbau. Um die durch den Tropfenabfall be-

dingten Spannungsschwankungen zu dämpfen, schaltet man parallel zum Potentiometer-Eingang einen Kondensator von $5 \mu\text{F}$.

Zur Dosierung hat sich eine abgeänderte Kolbenbürette von METROHM AG., Herisau, am günstigsten erwiesen, bei deren Zylinder der Dreiweghahn durch ein einfaches gebogenes Rohr ersetzt wurde, sodass ein Mantelrohr über den Zylinder geschoben werden konnte, der mittels zweier Gummiringe abgedichtet wurde. Gegenüber einer gewöhnlichen, auf der Zylinderoberfläche graduieren Bürette hat diese den Vorteil, dass sie auch bei verdecktem Zylinder noch ablesbar bleibt. Zum Schutze der lichtempfindlichen Diazolösung ist der Kühlmantel schwarz gestrichen. Während der Titration wird die Lösung magnetisch gerührt. Durch das Rühren wird der Tropfenabfall beträchtlich beschleunigt, doch wird die durch die kleinere Quecksilberoberfläche bedingte Spannungserhöhung durch den erhöhten Diffusionsstrom kompensiert, sodass mit und ohne Rühren annähernd die gleiche Spannung gemessen wird. Ein Spülen der Lösung mit Stickstoff erwies sich nicht nur als unnötig, die Anzeige ist sogar schärfer, wenn nicht gespült wird.

Durch geeignete Wahl der Diazokomponente und der Lösungsmittel wurde immer zu erreichen gesucht, dass das Kupplungsprodukt in Lösung bleibt. Der Endpunkt lässt sich zwar auch erkennen, wenn ein Niederschlag auftritt, doch kommt er dann wegen Einschlüssen von nicht umgesetzter Kupplungskomponente meist zu früh. Als Diazokomponenten kommen in erster Linie Diazobenzol-4-sulfonsäure als weniger aktive und 4-Nitrodiazobenzol als aktivere Komponente in Betracht. Diazobenzol und 4-Methyldiazobenzol kommen weniger oft in Frage; zur Erhöhung der Löslichkeit des gebildeten Farbstoffes kann auch 4-Nitrodiazobenzolsulfonsäure angewendet werden. Diazobenzol-4-sulfonsäure ergibt in einem pH-Bereich von 4 bis 9 einen guten Umschlag, 4-Nitrodiazobenzol ist nur bis zu pH-Werten von 8 brauchbar; bei höheren pH-Werten kann ein Reagensüberschuss mit der angegebenen Messanordnung nicht mehr festgestellt werden. Dies bedeutet eine gewisse Einschränkung, da Naphthole meist bei hohen pH-Werten gekuppelt werden, doch konnte in jedem untersuchten Fall eine Lösung gefunden werden.

Bei der Anwendung dieser Methode auf neue Kupplungskomponenten ist zunächst abzuklären, ob in dem gewählten pH-Bereich überhaupt eine Anzeige zu erwarten ist, und dann, ob die Kupplung selbst stattfinden kann. Der *Polarisationsstrom* hat einen markanten Einfluss auf die Titrationskurve. Wegen des Tropfenwachstums weist die Anzeige eine gewisse Bandbreite auf. Diese Bandbreite ist bei kleinem Polarisationsstrom am geringsten, unter diesen Bedingungen lässt sich das Instrument am besten ablesen. Die Schwankungsbreite beträgt hier höchstens 50 mV. Im praktischen Fall beeinflusst diese Schwankung das Resultat nicht, da immer entweder der untere oder der obere Wert abgelesen wird. Erhöht man die Stromstärke auf Werte über $1 \mu\text{A}$, so lässt sich bei manchen Titrationen kein Endpunkt mehr feststellen. Bei der Titration von 2-Naphthol mit Diazobenzol-4-sulfonsäure z.B. tritt zwar am Endpunkt auch mit $5 \mu\text{A}$ noch ein erkennbarer Spannungsabfall auf, er ist aber bedeutend weniger scharf ausgeprägt als mit $0,2 \mu\text{A}$; der Endpunkt tritt auch deutlich zu spät auf. Im Gegensatz zu kleinen Polarisationsströmen bewirkt das Tropfenwachstum hier eine bedeutend grössere Schwankung der Spannung, wodurch die Ablesung erschwert wird (Fig. 3).

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, lässt sich die Kupplung meist bei 20° durchführen, sogar bei 40° wurden verschiedentlich richtige Resultate erhalten. Die Diazolösung dagegen wurde immer mit Eiswasser gekühlt. Die Kupplungskomponente liegt in der Titrationslösung in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ M vor, die

Tabelle 1. *Titrationsbedingungen für die verwendeten Substanzen*

Substanz	Lösungsmittel	Puffer	pH	Diazo- lösung	Temperatur- bereich	Gehalt gefunden	Standard- abweich. σ	Anzahl Best.
1-Naphтол	125 ml Wasser	25 ml Acetat 1M	4,5	A	0–30°	100,1%	0,52%	19
2-Naphтол	65 ml Wasser	25 ml ges. Natrium- hydrogencarbonat	8,3	A	20–25° ²⁾	100,0%	0,20%	12
1-Naphтол-4-sulfonsäure	75 ml Wasser	25 ml Phosphat 0,5M	7,0	A	20–25° ²⁾		0,66%	5
1-Naphтол-5-sulfonsäure	75 ml Wasser	30 ml Borsäure- Zitronensäure-Phosphat	7,4	A	0–40°		0,27%	6
2-Naphтол-7-sulfonsäure	100 ml Wasser	100 ml Borat 0,1M	9,2	B	0–5°		0,50%	5
1-Naphтол-3,6-disulfonsäure	100 ml Wasser	30 ml Phosphat 0,5M	7,0	C	20–25° ²⁾		0,27%	5
1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure	70 ml Wasser	30 ml Acetat 1M	4,5	C	20–25° ²⁾		0,52%	5
2-Naphtylamin	20 ml Wasser + 75 ml Aceton	25 ml Acetat 1M	4,5	C	0–30°	100,0%	0,32%	21
1-Naphtylamin-8-sulfonsäure	20 ml Wasser	50 ml Acetat 1M	4,5	A	20–25° ²⁾	100,0%	[0]	4
2-Naphtylamin-1-sulfonsäure	10 ml Wasser + 75 ml Aceton	25 ml Acetat-Essig- säure (2+1)	6,8	C	20–25° ²⁾	99,4%	[0]	2
1,8-Diaminonaphthalin	20 ml Wasser	100 ml Phosphat 0,5M	7,0	A	0–30°	99,8%	0,34%	6
8-Amino-1-naphтол-3,6-disulfonsäure	125 ml Wasser	50 ml Acetat 1M	4,5	A	20–25° ²⁾		0,48%	4
Di-(5-hydroxy-7-sulfo-2-naphtyl)-amin	125 ml Wasser	50 ml Acetat 1M	4,5	A	20–25° ²⁾		0,30%	5
1-(3-Amidosulfonyl-phenyl)-3-methyl- pyrazolon-(5)	20 ml Wasser	30 ml Acetat 1M	4,5	A	20–25° ²⁾		0,43%	5
1-(4-Hydroxy-3-carboxyphenyl)-3-methyl- pyrazolon-(5)	20 ml Wasser	30 ml Acetat 1M	4,5	A	20–25° ²⁾			1
Acetessigsäureanilid	75 ml Wasser	30 ml Phosphat 0,5M	6,8	A	20–25° ²⁾	98,9 ³⁾	0,45%	5
2,4-Dihydroxychinolin	100 ml Wasser	30 ml ges. Natrium- hydrogencarbonat	8,3	A	20–25° ²⁾			1

Diazolösungen: A = 0,02N Diazobenzol-4-sulfonsäure; B = 0,05N Diazobenzol; C = 0,02N 4-Nitrodiazobenzol.
Werte für den Gehalt sind nur dort angegeben, wo reine Kupplungskomponenten verwendet wurden.

²⁾ Die Kupplung lässt sich möglicherweise auch bei andern Temperaturen ausführen.

³⁾ Technisch reine Qualität.

Pufferkonzentration ist $5 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ M, der Puffer ist demnach 10- bis 50mal konzentrierter als die Kupplungskomponente. Die Normalität der Diazolösung liegt zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-2}$. Eine Titration benötigt gewöhnlich 20 bis 30 Minuten.

Analysenvorschriften. - Im Folgenden (Tab. 1) werden die Titrationsbedingungen für verschiedene Substanzen angeführt, wie auch die bei der Ausarbeitung gewonnenen Erfahrungen. Daraus lassen sich brauchbare Verfahren für analoge Substanzen ableiten. Der Polarisationsstrom beträgt generell $0,2 \mu\text{A}$. Die Menge der Kupplungskomponente wird so gewählt, dass 15 bis 20 ml Diazolösung benötigt werden. Von der Kupplungskomponente wird vorgängig eine Stammlösung in Wasser, evtl. unter Zusatz von Säure, Ammoniak oder Methanol, hergestellt und davon ein aliquoter Teil abgemessen.

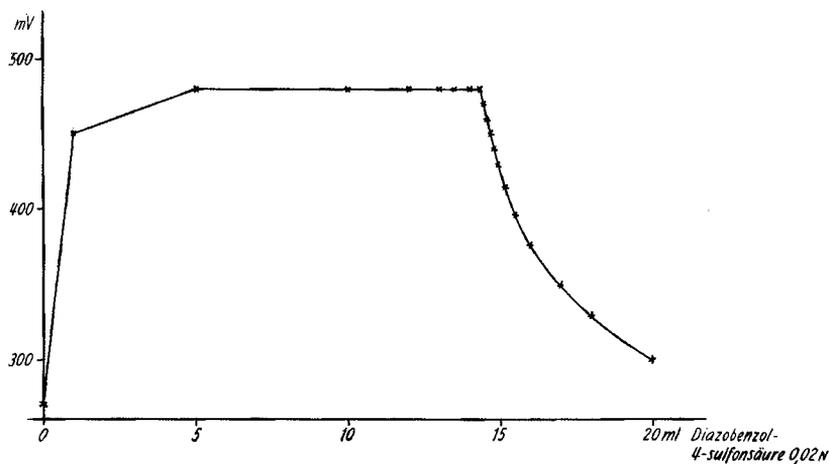


Fig. 4. Kupplung von 1-Naphthol mit Diazobenzol-4-sulfonsäure

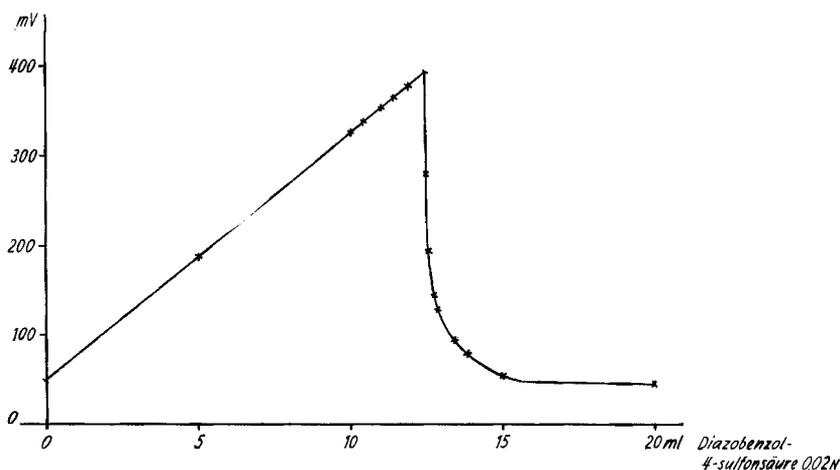


Fig. 5. Kupplung von 2-Naphthol mit Diazobenzol-4-sulfonsäure

Erläuterungen zu Tabelle 1:

1-Naphtol bildet mit den meisten Diazokomponenten ausser Diazobenzol-4-sulfonsäure Niederschläge. Zwischen pH 7 und 10 kuppelt es mit Diazobenzol-4-sulfonsäure zweimal, zwischen pH 4 und 5 dagegen einmal (s. Fig. 4).

Im Gegensatz dazu kuppelt *2-Naphtol* mit Diazobenzol-4-sulfonsäure auch im alkalischen Bereich nur einmal (s. Fig. 5).

1-Naphtol-4-sulfonsäure reagiert mit Diazobenzol-4-sulfonsäure bei pH 4,5 zu langsam, oberhalb pH 8 tritt kein Umschlag auf.

1-Naphtol-5-sulfonsäure gibt mit Diazobenzol und mit 4-Nitrodiazobenzol keinen definierten Umschlag, Diazobenzol-4-sulfonsäure dagegen ist zwischen pH 7,4 und 9 brauchbar.

2-Naphtol-7-sulfonsäure reagiert mit Diazobenzol-4-sulfonsäure unterhalb pH 7 zu langsam, bei pH 9 tritt kein Umschlag mehr auf. Mit 4-Nitrodiazobenzol entsteht ein Niederschlag, Diazo-

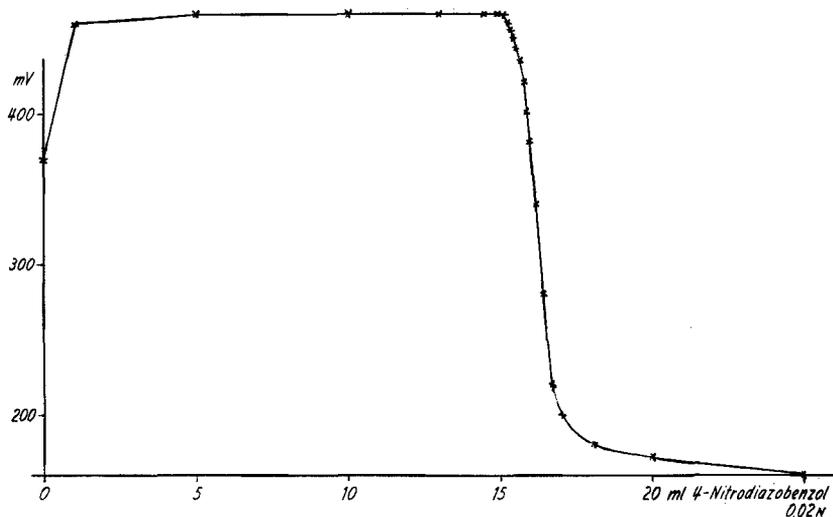


Fig. 6. Kupplung von *1-Naphtol-3,6-disulfonsäure* mit *4-Nitrodiazobenzol*

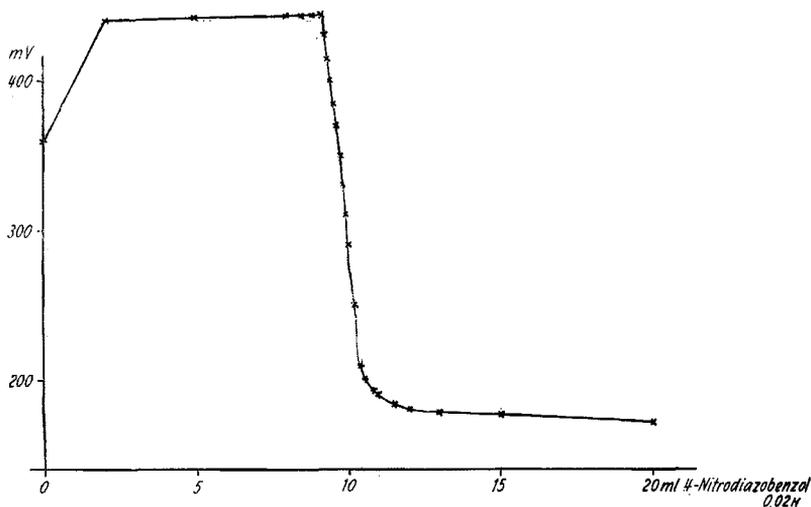


Fig. 7. Kupplung von *1,8-Dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure* mit *4-Nitrodiazobenzol*

benzol, das bei pH-Werten unter 7 nur langsam reagiert, gibt bei pH 9 zwischen 0° und 5° einen brauchbaren Umschlag.

1-Naphtol-3,6-disulfonsäure gibt mit 4-Nitrodiazobenzol nur bei pH 7 eine gute Kurve (Fig. 6). Mit Diazobenzol-4-sulfonsäure konnte kein Umschlag festgestellt werden.

1,8-Dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure (Chromotropsäure) gibt keinen Umschlag mit Diazobenzol-4-sulfonsäure, dagegen einen guten mit 4-Nitrodiazobenzol (s. Fig. 7).

2-Naphtylamin bildet in Wasser mit Diazobenzol-4-sulfonsäure und mit 4-Nitrodiazobenzol Niederschläge, die in Aceton löslich sind. Mit Diazobenzol-4-sulfonsäure geht die Kupplung in Aceton zu langsam vor sich.

1-Naphtylamin-8-sulfonsäure lässt sich mit 4-Nitrodiazobenzol in Aceton oder mit Diazobenzol-4-sulfonsäure in Wasser bei pH 4,5 bis 6,8 bestimmen.

2-Naphtylamin-1-sulfonsäure lässt sich mit 4-Nitrodiazobenzol in Aceton bei pH 7 kuppeln, bei pH 4,5 ist die Kupplungsgeschwindigkeit zu klein. Mit Diazobenzol-4-sulfonsäure tritt nur ein kleiner Sprung beim Umschlag auf.

1,8-Diaminonaphtalin kuppelt mit Diazobenzol bei pH 5 bis 7 zweimal, das Kupplungsprodukt fällt aus. Mit 4-Nitrodiazobenzol kuppelt es bei pH 5 einmal. Den besten Umschlag bei doppelter Kupplung erhält man mit Diazobenzol-4-sulfonsäure bei pH 5 bis 7. Das Potential steigt bis zur vollendeten einfachen Kupplung an, bleibt dann konstant und fällt nach doppelter Kupplung scharf ab (s. Fig. 8).

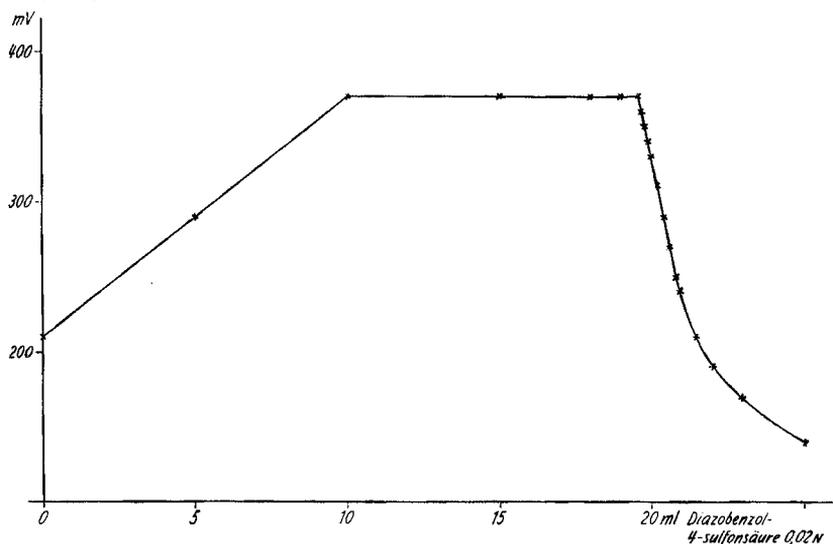


Fig. 8. Kupplung von 1,8-Diaminonaphtalin mit Diazobenzol-4-sulfonsäure

8-Amino-1-naphtol-3,6-disulfonsäure (H-Säure) kuppelt mit 4-Nitrodiazobenzol mehr als einmal. Mit Diazobenzol tritt kein Umschlag bei pH 7 auf, dagegen erhält man mit 4-Methyldiazobenzol bei pH 8–9 und mit Diazobenzol-4-sulfonsäure bei pH 4,5 gute Umschläge unter einmaliger Kupplung.

1-(3-Amidosulfonyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) gibt einen Niederschlag mit 4-Nitrodiazobenzol und bei pH 7 mit Diazobenzol-4-sulfonsäure, während bei pH 4,5 mit letzterem Reagens ein guter Endpunkt festgestellt wird.

Acetessigsäureanilid bildet ein unlösliches Kupplungsprodukt mit 4-Nitrodiazobenzol. Mit Diazobenzol-4-sulfonsäure ist die Reaktion bei pH 4,5 langsam, während bei pH 9 kein Endpunkt festzustellen ist.

2,4-Dihydroxychinolin lässt sich oberhalb pH 7 mit Diazobenzol-4-sulfonsäure unter doppelter Kupplung titrieren. Die Reaktion ist ziemlich langsam. Nach Verbrauch des ersten Äquivalentes Diazolösung tritt eine scharfe Richtungsänderung in der Kurve auf. Die Kupplungsprodukte mit Diazobenzol, 4-Nitrodiazobenzol und 4-Nitrodiazobenzol-2-sulfonsäure sind unlöslich.

Zur *Prüfung auf Linearität* der Anzeige wurden bei einigen Verbindungen zunehmende Mengen nach den oben angegebenen Vorschriften titriert (s. Tab. 2).

Tabelle 2. *Prüfung der Titrationsanzeige auf Linearität* (alle Zahlen in mg)

<i>2-Naphtylamin</i>			<i>1,8-Diaminonaphthalin</i>			<i>2-Naphtol</i>		
vor- gelegt	gef.	Abwei- chung	vor- gelegt	gef.	Abwei- chung	vor- gelegt	gef.	Abwei- chung
14,32	14,25	– 0,07	15,82	15,81	– 0,01	14,42	14,54	+ 0,12
21,48	21,50	+ 0,02	23,73	23,68	– 0,05	21,63	21,55	– 0,08
28,64	28,76	+ 0,12	31,64	31,62	– 0,02	28,84	28,82	– 0,02
35,80	35,77	– 0,03	39,55	39,65	+ 0,10	36,05	36,05	0
42,96	43,00	+ 0,04				43,25	43,10	– 0,15
57,28	57,55	+ 0,27				57,68	57,68	0

Diese 3 Reihen zeigen, dass die Titration proportional der Konzentration und ohne systematischen Fehler verläuft.

SUMMARY

The use of a polarised dropping mercury electrode as an electrometric indicator for coupling titrations is described. Ordinary diazo components can be employed even in admixture with organic solvents. The efficiency of this method is shown with some naphthols, naphthylamines, aminonaphthols, pyrazolones, and with acetoacetanilide. The standard deviation lies between 0.20 and 0.66 %.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT,
Analytische Abteilung, Basel (Schweiz)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. BISHOP, *Analyst* 83, 212 (1958); 85, 422 (1960); *Mikrochim. Acta* 1956, 619; 1960, 803; CH. REILLEY *et al.*, *Analyt. Chemistry* 23, 1223 (1951); W. WALISCH, *Chim. analyt.* 39, 63 (1957).
 [2] K. CRUSE, *Angew. Chem.* 65, 232 (1953).
 [3] R. GAUGUIN, *Analyt. chim. Acta* 78, 29 (1958).
 [4] G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 1957.

72. Versuche zur Berechnung kinetischer Isotopeneffekte I: Eine einfache Methode zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen von Molekeln und Übergangszuständen und ihre Anwendung auf die Ionen H_3O^+ und D_3O^+ als Beispiele¹⁾

von A. V. Willi²⁾

(4. I. 64)

Die Bedeutung der kinetischen Isotopeneffekte als Hilfsmittel bei der experimentellen Untersuchung organischer Reaktionsmechanismen ist in ständigem Steigen begriffen [1]³⁾. Damit wächst auch das Interesse an der Möglichkeit, Isotopeneffekte

¹⁾ Diese Arbeit wurde im Jahre 1961 ausgeführt.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton, L.I., N.Y., USA.

³⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 654.