

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

### Notiz über eine Glas-/Kalomelektroden-Meßkette zur Mikrotitration in inerter Atmosphäre\*

Säure-Basen-Titrationen in nichtwässrigen Medien<sup>1</sup> können in zahlreichen Fällen durch Potentialmessungen an Meßketten, bestehend aus Glas- und Kalomelektrode, verfolgt werden. Zur Vermeidung der Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasser aus der Luft werden

Titrationen in stark basischen<sup>2,3</sup> sowie hygroskopischen Lösungsmitteln vorteilhaft in Gegenwart einer inerten Atmosphäre durchgeführt. Infolge der großen Raumbeanspruchung von Indikatorelektrode, Referenzelektrode, Bürette und Rührvorrichtung ist man normalerweise gezwungen, mit relativ großen Titrationsgefäßen und Lösungsmittelvolumina zu arbeiten.

In der vorliegenden Arbeit soll über eine Glas-/Kalomelektroden-Meßkette berichtet werden, die es ermöglicht, Säure-Basen-Titrationen an Flüssigkeitsmengen zwischen 0,3 und 3,0 cm<sup>3</sup> in inerter Atmosphäre durchzuführen. Die Meßkette besteht aus einer thermostatisierbaren<sup>4</sup> Glaselektrode vom Typus der Napfelektrode<sup>5,6</sup> und aus einer gesättigten Kalomel-Referenzelektrode, welche mit Hilfe einer Schliffkappe aus Glas auf die Napfelektrode aufgesetzt wird und diese gegen außen abschließt. Durch eine Öffnung in der Schliffkappe kann die Spitze einer Mikrobürette<sup>7</sup> in das Meßgefäß eingeführt werden. Eine Rührung des Meßgutes wird durch Einleitung von Stickstoff erreicht.

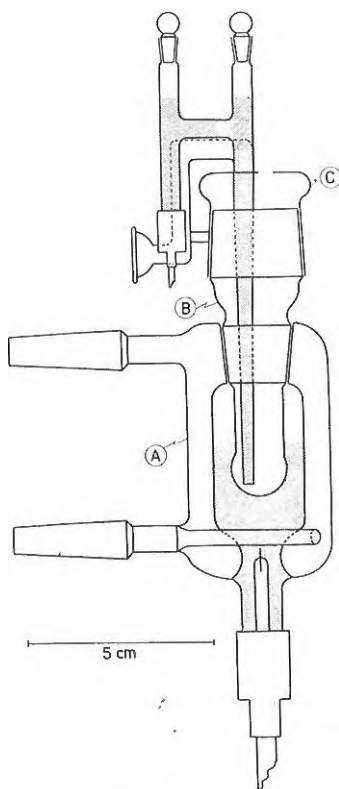


Abb. 1. Meßkette

A Elektrodenmantel. B Elektrodeneinsatz (dient als Titrationsgefäß). C Schliffkappe mit Referenzelektrode und Gasleitungsrohr. – Unterer schraffierter Teil: Referenzpufferlösung mit Hilfelektrode. Oberer schraffierter Teil: Brückenflüssigkeit und Füllung der Referenzelektrode. Die im vorliegenden Falle verwendete Kalomelektrode ist im linken Schenkel des H-förmigen Rohres untergebracht.

\* Die vorliegende Notiz ist als Teil VI der Reihe von Veröffentlichungen *Zur Mikrotitration organischer Verbindungen* zu betrachten. Teil V: W. SIMON und E. HEILBRONNER, *Chimia* 10 (1956) 256. Eingegangen am 26. Oktober 1956.

<sup>1</sup> Um zahlreiche Literaturangaben zu vermeiden, sei auf einen zusammenfassenden Artikel über Säure-Basen-Titrationen in nichtwässrigen Medien verwiesen. Vgl. J. A. RIDDICK, *Anal. Chem.* 28 (1956) 679.

#### Beschreibung der Meßkette

Die Abb. 1 stellt den Aufbau der gesamten Meßkette dar<sup>8</sup>. In den thermostatisierbaren Elektrodenmantel A wird der Einsatz B mit Hilfe eines Normschliffes eingesetzt. Dieser Einsatz trägt eine aus Elektrodenglas bestehende kugelförmige Membran und dient zugleich als Titrationsgefäß. Früher wurde über eine Napfelektrode berichtet, für die ein analoger Elektrodenmantel mit einfacherem Elektrodeneinsatz Verwendung fand<sup>6</sup>. Der in Abb. 2 zusammen mit dem Elektrodenmantel A abgebildete Einsatz B muß mittels eines Fettes von möglichst

<sup>2</sup> Vgl. z. B. R. H. CUNDIFF und P. C. MARKUNAS, *Anal. Chem.* 28 (1956) 792.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. H. BROCKMANN und E. MEYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 86 (1953) 1514.

<sup>4</sup> Der zur Thermostatierung notwendige Wassermantel dient zugleich als sehr wirksame Abschirmung gegen äußere elektrostatische Einflüsse, die beim Arbeiten in Medien kleiner Dielektrizitätskonstanten besonders stark störend wirken.

<sup>5</sup> Mrs. P. M. T. KERRIDGE, *Biochem. J.* 19 (1925) 611; *J. Sci. Instruments* 3 (1926) 404.

<sup>6</sup> W. SIMON, E. KOVATS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1872.

<sup>7</sup> Eine automatische Mikrobürette wurde im Teil IV dieser Reihe von Veröffentlichungen beschrieben. Vgl. W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 883.

<sup>8</sup> Die Meßkette wurde von der Firma *Gehr. Möller, Glasbläserei, Zürich*, hergestellt.

hohem Isolationswiderstand in den Mantel eingefügt werden<sup>9</sup>. Zur Potentialableitung der Glaselektrode wird am einfachsten die Kalomelektrode verwendet.

Eine genügend stabile Potentiallage kann dadurch erreicht werden, daß in die Referenzpufferlösung, die selbstverständlich Chlorionen enthalten muß, lediglich ein Tropfen Quecksilber sowie eine Spatelspitze voll Kalomel gegeben wird. Als elektrische Verbindung zwischen Elektrodenkabel und Hilfslektrode dient der Platindraht *a* (Abb. 2 A).

In Abb. 3 ist die Kappe *C* (Abb. 1) abgebildet, welche mit Hilfe des Normalschliffes *g* (Abb. 3) mit dem Elektrodeneinsatz verbunden wird. An der Schliffkappe sind das Gaseinleitungsrohr *a* mit Kugelschliff *b* und eine Kalomelektrode *c* als Referenzelektrode angeschmolzen. Das Rohr *l* endet etwa 1 mm oberhalb der Glasmembran von Einsatz *B* (Abb. 1). Dieses Rohr wird durch eine Glaswand *h* in zwei Kanäle eingeteilt, von denen der eine, *k*, zur Gaseinleitung und der andere, *i*, als Spitze für die Referenzelektrode verwendet wird. Der Kanal *i* wird durch ein Keramikdiaphragma *n* abgeschlossen. Trotz kleinem elektrischem Widerstand ( $< 1 \text{ K } \Omega$ ) tritt durch ein solches Diaphragma nur sehr wenig Kaliumchlorid aus, und eine Verunreinigung des Meßgutes wird dadurch vermieden. Durch Einbau eines zweiten Diaphragmas an der punktierten Stelle *d* wird die Möglichkeit gegeben, einen zusätzlichen Elektrolyten zwischen Kalomelektrode und Meßgut durch die Öffnung *e* einzufüllen<sup>2,10</sup>.

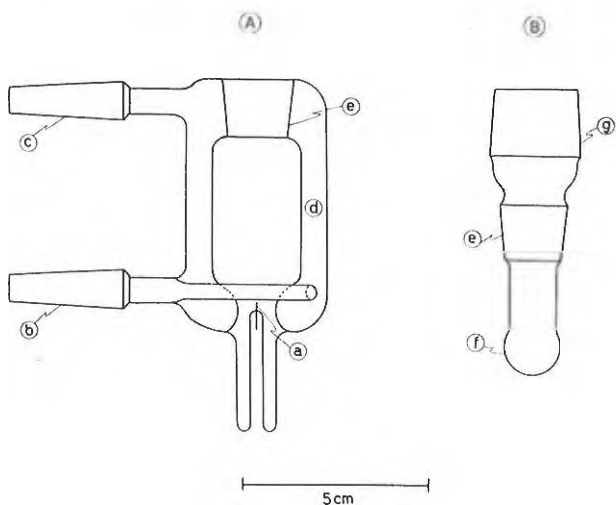


Abb. 2. Elektrodenmantel und Elektrodeneinsatz

A Elektrodenmantel (das abgeschirmte Elektrodenkabel und die Anschlußhülse sind entfernt): *a* Platindraht (Ableitung der Hilfslektrode). *b* Wasserzuführung von Thermostat (Normalschliff Nr. 7). *c* Wasserableitung zu Thermostat (Normalschliff Nr. 7). *d* Wassermantel (Thermostatierung, Abschirmung). *e* Normalschliff Nr. 15, verkürzt, zum Einsetzen des Elektrodeneinsatzes *B*

B Elektrodeneinsatz: *e* Normalschliff Nr. 15, verkürzt, zum Einsetzen in den Elektrodenmantel *A*. *f* Glasmembran aus Elektrodenglas, zugleich Gefäß für das Meßgut. *g* Normalschliff Nr. 20, verkürzt, zum Aufsetzen der Schliffkappe (siehe Abb. 3)

<sup>9</sup> Silicon-Fett *Templube 81* (Emil Scheller & Cie. AG, Zürich) hat sich zu diesem Zwecke gut bewährt. Es erwies sich als zweckmäßig, frisch eingefügte Einsätze vor dem Gebrauch während einiger Stunden durch Auflage von Gewichten fest zu pressen. Das Auswechsell dieser Einsätze wird dadurch nicht beeinträchtigt.

<sup>10</sup> Vgl. z. B. B. R. WARNER und W. W. HASKELL, *Anal. Chem.* 26 (1954) 770.

Zur Ausführung von Titrationsen wird die Spitze einer Mikrobürette<sup>7</sup> durch die runde Öffnung *f* soweit in die Meßzelle eingeführt, daß der Schnabel in das Meßgut eintaucht. Die noch bleibende kleine Öffnung zwischen Glaskappe und Bürettenspitze dient als Austrittsstelle für das zur Rührung verwendete Gas. Es empfiehlt sich, dieses Gas vor der Einleitung ins Meßgut in einer Frittenwaschflasche an Lösungsmittel zu sättigen.

### Summary

A compact glass calomel electrode assembly for micro-titrations in controlled atmosphere using samples between 0.3 and 3.0 cm<sup>3</sup> is described.

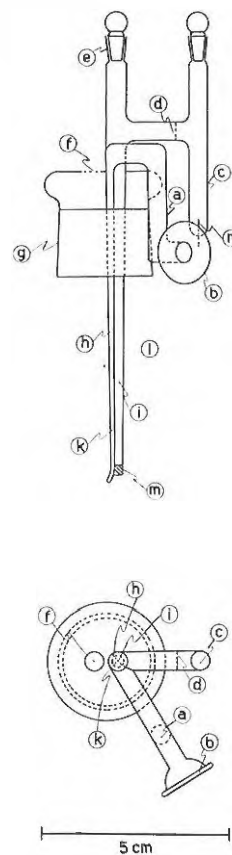


Abb. 3. Schliffkappe mit Referenzelektrode und Gaseinleitungsrohr

Oben: Ansicht von vorne, unten: Ansicht von oben. *a* Gaseinleitungsrohr. *b* Kugelschliff Nr. 12/5 (Gaszufuhr). *c* Referenzelektrode. Die Elektrodenfüllung ist im rechten Schenkel des H-förmigen Rohres untergebracht. Das Elektrodenkabel und die Anschlußhülse sind entfernt. *d* Zweites Keramikdiaphragma. *e* Einfüllöffnung für Brückenflüssigkeit (ist nur notwendig, wenn ein zweites Keramikdiaphragma *d* eingebaut wird). Durch diese Öffnung kann die Spitze einer Pipette bis zum Erreichen des Diaphragmas *m* eingeführt werden. *f* Öffnung zur Einführung der Bürettenspitze. *g* Normalschliff Nr. 20, verkürzt, zum Aufsetzen der Kappe auf den Elektrodeneinsatz. *h* Trennwand. *i* Schnabel der Referenzelektrode. *k* Gaseinleitungsrohr. *l* Glasrohr mit Trennwand. *m* Keramikdiaphragma (Verbindung von Brückenflüssigkeit mit Meßgut). *n* Platinableitung der Referenzelektrode

W. SIMON

Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

## Standardsubstanztechnik zur gas-chromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen\*

Dem, für den Druckabfall in der Kolonne korrigierten Retentionsvolumen  $V_R^0$ <sup>1</sup> entspricht innerhalb des einfachsten Kolonnenmodells<sup>2</sup> folgende Definition (1):

$$V_R^0 = W_m \left( \frac{s}{m} \right) \cdot \frac{1}{K} \quad (1)$$

$W_m$  = Volumen der mobilen Phase in der Kolonne  
 $m$  = relativer Volumenanteil der mobilen Phase  
 $s$  = relativer Volumenanteil der stationären Phase ( $m + s = 1$ )  
 $K$  = HENRYscher Verteilungskoeffizient =  $c_m/c_s$

In der vorliegenden Arbeit wurde eine durch (2) definierte, in der Folge als  $pV$  bezeichnete Kenngröße im Hinblick auf ihre Eignung bezüglich der beiden folgenden Forderungen a) und b) untersucht.

a) Die Größe soll von dem Kolonnenvolumen, der Schüttdichte und der Temperatur weitgehend unabhängig sein.

b) Die Größe soll für unbekannte Verbindungen und für eine vorgegebene stationäre Phase, wenn möglich auf dem Weg über additive, aus der Molekelstruktur ablesbare Inkremente vorausgesagt werden können.

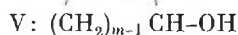
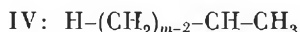
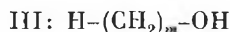
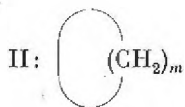
$$pV = T(\log V_R^0 - \log V_R^0 [n\text{-Decan}]) \quad (2)$$

Alle  $pV$ -Werte sollen auf den alleinigen Standard  $n$ -Decan bezogen werden. Als für die experimentelle Bestimmung der  $pV$ -Werte notwendige, sekundäre Standards dienen die  $n$ -Paraffine  $H-(CH_2)_m-H$  mit geradzahligem  $m$  unter Verwendung der folgenden Relation (3):

$$pV = pV_X + pV(X) \quad (3)$$

$pV$  =  $pV$ -Wert der Verbindung, bezogen auf  $n$ -Decan  
 $pV_X$  =  $pV$ -Wert der Verbindung, bezogen auf  $n$ -Paraffin  $X$   
 $pV(X)$  =  $pV$ -Wert des  $n$ -Paraffins,  $X$  bezogen auf  $n$ -Decan

Als illustrierendes Beispiel seien die  $pV$ -Werte der Kohlenwasserstoffe I und II sowie der Alkohole III, IV und V angegeben.



In Abb. 1 wurden für die  $n$ -Paraffine (I) die  $pV$ -Werte in Funktion der Temperatur für zwei verschiedene stationäre Phasen aufgetragen. (Apolare Kolonne: stationäre Phase)

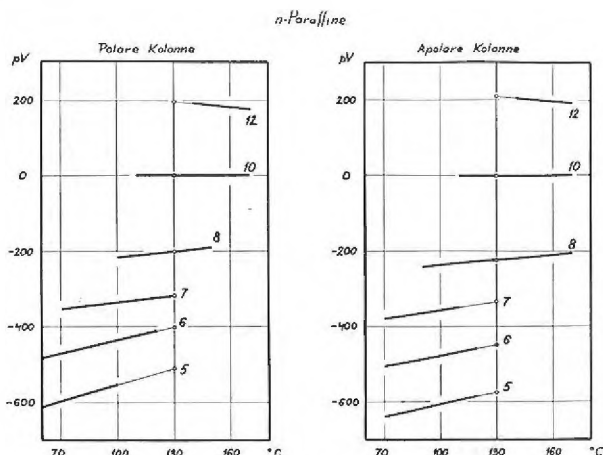


Abb. 1

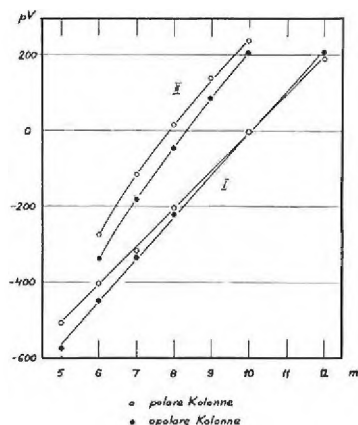


Abb. 2

Gesättigte primäre  $n$ -Alkohole

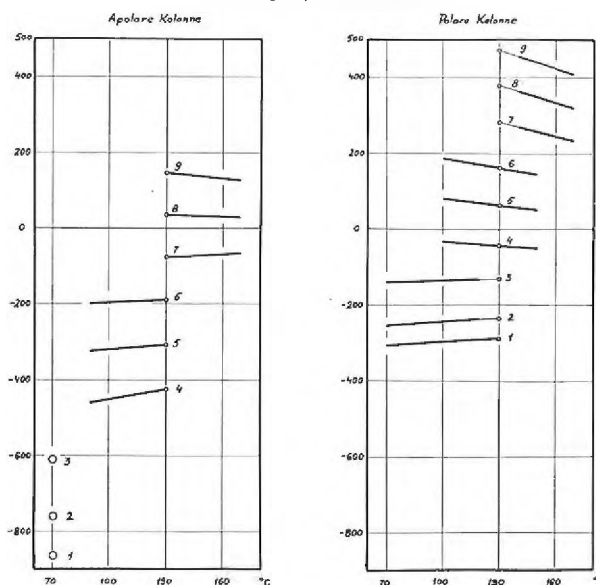


Abb. 3

<sup>1</sup> A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 50 (1952) 679.

<sup>2</sup> A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* 35 (1941) 1358.

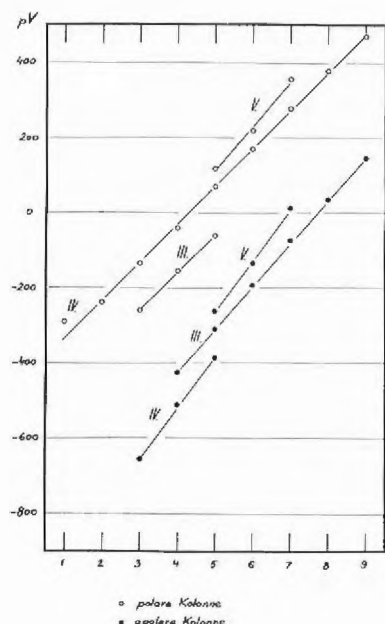


Abb. 4

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. September 1956 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

näre Phase Celite/Paraffinwachs mit 5% Stearinsäure. Polare Kolonne: Celite/Emulphor 0 = Äthylenglykol-Polymerisat, einseitig veräthert mit Octadecylalkohol.)

Abb. 2 zeigt die auf 130°C extrapolierten  $pV$ -Werte der Verbindungen I und II in Funktion des Parameters  $m$ .

Abb. 3 entspricht bezüglich der Alkohole III der Darstellung der Abb. 1, und in Abb. 4 sind wiederum die auf 130°C extrapolierten  $pV$ -Werte der Verbindungen III, IV und V dargestellt.

Es kann gezeigt werden, daß das Inkrement pro Methylengruppe in den Alkoholen (insbesondere in den primären Alkoholen III) praktisch mit dem Inkrement der  $n$ -Paraffine (I) identisch ist. Im Gegensatz zu I, bei denen die Geraden  $pV_{130^\circ\text{C}}/m$  für die beiden sehr verschiedenen Kolonnenfüllungen fast zusammenfallen, weisen die  $pV$ -Werte der Alkohole beim Wechsel der stationären Phase ein für alle untersuchten Verbindungen praktisch konstantes Inkrement auf.

Analoge Gesetzmäßigkeiten, wie sie sich aus den Abb. 3 und 4 für die Alkohole ablesen lassen, gelten auch für andere Verbindungsklassen.

E. KOVÁTS und E. HEILBRONNER

Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich