

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Zur Entwicklung einer Oberflächenpolarographie*

Die polarographischen Untersuchungsmethoden gewinnen stets an Bedeutung auf allen Arbeitsgebieten der Chemie. Das Problem des Nachweises kleinster Mengen läßt sich mit solchen Methoden oft elegant lösen (z. B. Stripping-Methoden). So gelingt es bei diesen Experimenten, bis in das Gebiet von 10^{-9} molaren Lösungen vorzudringen. Im Rahmen physikochemischer Messungen über Eigenschaften und Vorgänge an festen Oberflächen entwickelten wir eine Methode, die wir als Oberflächenpolarographie bezeichnen möchten. Abb. 1 gibt die Meßzelle wieder.

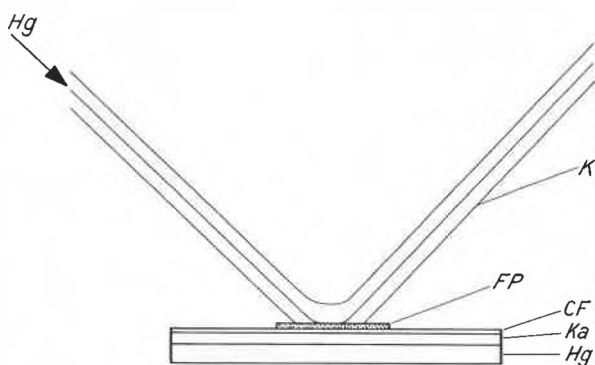


Abb. 1. CF poröse Celluloseacetatfolie. FP mit Depolarisatorlösung getränktes Filterpapier. Ka mit KCl gesättigte Hg_2Cl_2 -Paste. Hg Quecksilber. K Kapillarrohr (Durchmesser = 0,07 bis 0,2 mm)

Kurze Beschreibung der Methode: Das unter der angeschliffenen Kapillare liegende kleinste Stück Filterpapier wird mit der zu untersuchenden Lösung (Depolari-

sator plus Trägerelektrolyt) angefeuchtet. Während das Quecksilber durch die Kapillarelektrode strömt, wird an der über das Filterpapier verteilten Elektrolytphase das Polarogramm aufgenommen. Das Quecksilberreservoir über dem einen Schenkel der Kapillare ist dabei wie üblich die eine Elektrode. Als Gegenelektrode mit unpolarisierbaren Eigenschaften kann entweder eine Silberhalogenid-Silber-Unterlage oder, wie in der Abbildung, eine speziell konstruierte Kalomelektrode dienen. Die Methode läßt sich sowohl für die Gleichstrompolarographie (genügend rascher Spannungsvorschub) wie Wechselstrompolarographie einsetzen. Es ergeben sich bis auf gewisse Details dieselben Halbwellen wie in der Polarographie an freien Elektrolytlösungen. Die dargestellte Methode hat den Vorteil sehr kleiner Elektrolytvolumina. Es können, je nach Größe der Elektrode und des Papierelektrolytträgers Lösungsmengen von einigen Hundertstel cm^3 eingesetzt werden. Über die Methode werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Mehrere Arbeiten mit den verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten sind im Gange (Detektorsystem für Papierchromatographie, elektrochemische Untersuchung von dünnen Schnitten aus Zoologie und Botanik, physikochemische Anwendungen). In einem spätern Zeitpunkt werden wir auch darüber berichten.

Dem Schweizerischen Nationalfonds möchten wir für die Unterstützung danken. Ebenfalls der Jubiläumstiftung Geigy sind wir für einen Beitrag zu Dank verpflichtet. Ganz besonders möchten wir der Firma Metrohm AG, Herisau, für die Überlassung von Polarecords RE261 unsern Dank aussprechen.

A. BRAUNWALDER, A. GRUBENMANN und F. HÜGLI

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie

* Eingegangen am 22. Juli 1961.

Katalytische Wirkung von Cellulose bei der Chromatographie mit Äthylacetat*

Bei der chromatographischen Fraktionierung von Boden-Fulvosäuren an Cellulose¹ trat als erste Fraktion eine nichtflüchtige, viskose Flüssigkeit auf, wenn das Elutionsmittel Äthylacetat enthielt. Die Ausbeute war größer als die vorgelegte Menge Fulvosäuren. Dasselbe Öl wurde erhalten, wenn reines Äthylacetat (Essigsäure-Äthylester purum Ph.H.V.) durch eine Cellulosesäule perkoliert und eingedampft wurde. Parallele Versuche wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln und Adsorbentien unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Bei der Perkolation von Äthylacetat (100 ml/24 Std.) über Whatman-Cellulose (Säule 100 × 2 cm) entstand bei 0° und bei 20°C, unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre, im Dunkeln und am Licht immer dasselbe Öl (bis 4,3 g/100 ml). Cellulose, die mit Äthylendiamintetraacetat und Chloroform gewaschen worden war, ergab dasselbe Öl, ebenso Äthylacetat, das vor der Perkolation destilliert worden war. Hingegen wurde bei der Perkolation von Äthylacetat über Solkafloc-Cellulose, Guar, Stärke, Rohrzucker, Silicagel, Aluminiumoxid und Montmorillonit kein Öl gebildet, ebenso nicht, wenn Glyoxal, Diacetyl und Äthylacetoacetat über Cellulose perkolierte. Das unbehandelte Äthylacetat hinterließ bei der Destillation keinen Rückstand.

Das Öl, das bei der Perkolation von Äthylacetat über Cellulose bei Zimmertemperatur und unter Luftzutritt entstanden war, wurde näher untersucht. – *Löslichkeit*: Das Öl ist unlöslich in Wasser; wenig löslich in Äther, Äthanol und Benzol; gut löslich in Methylformiat, Äthylacetat, Äthylacetoacetat, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. – *Destillation*: Bei 100°C und 0,01 mm Hg wurde weniger als 5% des Öls destilliert; bei 150°C und 0,01 mm Hg wurde alles destilliert. Bei der Destillation wurde das Öl dunkelgelb. – *Elementaranalyse*²: C = 63,9%; H = 7,7%. – *Molekulargewicht* (Rast)³: 276. – *Gruppenanalyse*³: pH-Papier sprach nicht an. Mehrfachbindungen: KMnO₄-Lösung wurde langsam entfärbt; Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde rasch entfärbt, ohne HBr-Entwicklung. Aldehyd: Keine Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Methanol. Ester: Ferrihydroxamat-Test positiv. Phenol: Ferrichlorid-Test negativ. – *Äquivalentgewicht* bei alkalischer Verseifung: 121; bei der Verseifung wird das Öl erst gelb, dann orange; schließlich fällt es aus. – *UV-Spektrum*: Maxima bei 227 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 12$) und bei 275 ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2$). Im UV zeigt das Öl starke dunkelblaue Fluoreszenz. – *IR-Spektrum*: s. Tabelle 1.

Spätere Versuche mit Äthylacetat und Cellulose, bei denen nicht mehr dieselben Materialien zur Verfügung standen, ergaben nur noch sehr wenig Öl. Es stieg der Verdacht auf, daß Verunreinigungen des Äthylacetates bei der Bildung des Öls eine Rolle spielen.

* Eingegangen am 29. Juli 1961.

¹ F. J. SOWDEN und H. DEUEL, *Soil Sci.* 91 (1961) 44.

² Mikroanalysen und Molekulargewichtsbestimmung wurden freundlicherweise von der Ciba AG, Basel, durchgeführt.

³ N. D. CHERONIS und J. B. ENTRIKIN, *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, New York 1957.

Tabelle 1: IR-Spektren von Öl aus Äthylacetat und Acetal
(Intensität: s = stark, m = mittel, w = schwach)

Banden: cm ⁻¹	Öl aus Acetal	Öl aus Äthylacetat	Banden: cm ⁻¹	Öl aus Acetal	Öl aus Äthylacetat
2990–2950	m	m	1275–1250	m	–
2940–2860	m	m	1215–1210	–	m
1740–1730	s	s	1180–1175	w	w
1640	w	w	1140–1120	m	m
1610–1600	–	w	1090–1075	m	m
1580–1590	–	w	1040	–	w
1470–1450	w	w	960	s	w
1430–1420	–	w	940	w	w
1380	m	w	870	w	–
1355–1345	w	w	855–850	w	w
1320	w	–	745	–	s
1295–1280	–	s	705	–	m

Eine Hauptverunreinigung von Äthylacetat ist Acetal. Bei der Perkolation von Acetal über Cellulose wurde tatsächlich auch ein Öl gebildet (bis 2,4%), ebenso über Silicagel (3,4%). Das Öl aus Acetal hatte ähnliche Eigenschaften wie jenes aus Äthylacetat. Das UV-Spektrum zeigte Maxima bei 222 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 56$) und bei 275 m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 19$). Das IR-Spektrum ist in Tabelle 1 wiedergegeben; es ist sehr ähnlich jenem des Öls aus Äthylacetat.

Offensichtlich wird die Bildung des Öls durch die Cellulose katalysiert. Eine ähnliche Wirkung von Cellulose haben SIEGEL⁴ und GOODMAN und SIEGEL⁵ bei der oxidativen Polymerisation von Eugenol und Pyrogallol festgestellt. Sie betrachten nicht enzymatisch wirkende Makromoleküle, wie Cellulose, als «Matrize» bei biologischen Reaktionen.

Bei der Chromatographie ist darauf Bedacht zu nehmen, daß das Adsorbens nicht nur Veränderungen der Analysensubstanz, sondern auch des Lösungsmittels katalysieren kann. Katalytische Reaktionen an Cellulose unter milden Bedingungen können nicht nur bei der Bildung unerwünschter Artefakte von Interesse sein.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung für die Unterstützung dieser Versuche.

Summary

During the percolation of ethylacetate or acetal through a cellulose column a viscous oil is produced. Cellulose seems to have a catalytic effect on the reaction. The phenomenon has to be considered in chromatographic fractionations.

⁴ S. M. SIEGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1628.

⁵ N. S. GOODMAN und S. M. SIEGEL, *Nature* 184 (1959) 53.

R. BACH und N. C. MEHTA
Agrikulturchemisches Institut, ETH, Zürich