

## Kurze Mitteilungen

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

# Thermographic Monitoring of Fractionation in Liquid-Solid Chromatography. Identification of Organic Additives in Lubrication Mineral Oils\*

Because of an early deadline (July 1, 1969) for the submission of the paper<sup>1</sup>, the talk as presented at the Fifth International Symposium on Column Chromatography on October 7, 1969, already contained a few modifications. We could since make the observation that not all of the temperature peaks were due to eluates representing fractions of the analyzed mineral oil, but some were the result of an interaction between adsorbent and solvent; this evidence has led to a simplification of our routine method.

While individual fractions do cause pen deflections of varied intensity, the impressive peaks IIA and IV shown in Figures 10 and 11<sup>2</sup> are caused by the massive displacement of *one eluent* by a *more polar one* (e. i. petroleum ether or pentan by chloroform, or chloroform by methanol) on the silica gel carrier. It has to be kept in mind that the sensitivity of the described monitoring arrangement, with four thermocouples joined in series, is necessarily limited.

The unique property of chloroform to cause two subsequent deflections is explained by the fact that the chloroform we have been using has turned out to be incompletely dehydrated. Thus, upon contact with moist chloroform, silicagel will adsorb the residual moisture and alcohol of the eluent first and, only after the column has been sufficiently saturated, will the moist chloroform follow and cause, after passing through the deactivated gel of lowered adsorbency, a second peak. A single peak was observed upon percolating meticulously dried chloroform<sup>3</sup> through silicagel.

A mere percolating through an alumina column as originally suggested<sup>4</sup> has a limited capacity only of removing moisture and ethanol usually present in commercial chloroform; we have simply overestimated the drying capacity of the alumina column. This error of ours was in a way fortunate as elution with thoroughly dried chloroform does not allow the delicate separation of the polar fractions as described. We now use commercial chloroform which makes the method even more convenient to carry out than before.

A sample of 25.0 g of mineral oil is sufficient for the analysis; the unchanged amount (approx. 50 g by dry weight) of silicagel should be used. Petroleum ether may be replaced by the less expensive Pentane Fractions (Sprengstoff-Fabrik Dottikon, CH-5605 Dottikon, Switzerland). For elution of the polar fractions, Chloroform, Ph. H. V. (Siegfried No. 120590) was used as received. Otherwise the method is identical with the one published.

## Discussion

CLAXTON<sup>5</sup> has described an elaborate detector which has originally been developed by GROSZEK<sup>6</sup>. In the publications a rather complicated equipment is described with water or ice cooling of the reference ends of the thermocouples; such a contraption requires of course a delicate glass equipment that is to be attached to the chromatographic column as a separate unit. No wonder

trated sulfuric acid, washing with water, drying with calcium chloride (do not use metallic sodium!) and distilling. The final distillation step may be replaced by percolation through a column of alumina.

<sup>4</sup> Supplementum to *Chimia* 1970, p. 46.

<sup>5</sup> G. CLAXTON, Benzole Producers Ltd., Watford GB, *Chromatography* 2 (1959) 136-9.

<sup>6</sup> ALEXANDER J. GROSZEK, British Petroleum Co., Sunbury on Thames, Middlessex GB, *ibid.* 3 (1960) 454-63, and Brit. Pat. 822432, filed Dec. 10, 1957 (to Benzole Producers Ltd.).

\* Rectification and supplementation to a paper of the author which appeared recently under the same title<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> *Column Chromatography*, 5th International Symposium on Separation Methods, Sauerländer, Aarau, Supplementum to *Chimia* 1970, p. 41.

<sup>2</sup> *ibid.*, p. 45.

<sup>3</sup> L. F. FIESER, *Experiments in organic chemistry*, p. 283, 3rd edition, D.C. Heath & Co., Boston 1955, suggests shaking with concen-

that so little interest was stirred by these publications which have since been plagued by obsolescence. Nevertheless the results and the apparent sensitivity of those detectors are impressive and it is unfortunate that the idea has no longer been followed up since.

In an other attempt BLUMER<sup>7</sup> used a single thermistor sensor at the end of a chromatographic column and had

<sup>7</sup> MAX BLUMER (Shell Development Co., Houston, Texas), *Anal. Chem.* 32 (1960) 772-6.

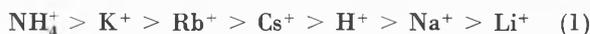
## Antibiotika-Membranelektrode zur selektiven Erfassung von Ammoniumionenaktivitäten\*

### Summary

A new liquid-membrane electrode using macrotetrolide antibiotics as ion selective component is described. The electrode shows selectivities of  $\text{NH}_4^+$  over  $\text{K}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  over  $\text{Na}^+$  of about 10 and over 500 respectively and a linear response to  $\text{NH}_4^+$  in the range  $10^{-1}\text{M}$  to  $10^{-5}\text{M}$  (slope: 58 mV/log  $a_{\text{NH}_4^+}$  [25°C]).

Eine Reihe von Antibiotika zeigen in ihrer Komplexbildung mit Kationen eine ausgeprägte Spezifität<sup>1</sup> und können als ionenselektive Komponenten in Flüssigmembranelektroden eingesetzt werden<sup>2-4</sup>. So ist es möglich geworden, mit Hilfe von Valinomycin Sensoren mit linearer Elektrodenfunktion im Bereich von  $10^{-1}\text{M}$  bis  $10^{-5}\text{M}$   $\text{K}^+$  und einer Bevorzugung von Kalium- gegenüber Natriumionen um einen Faktor von  $10^3$  bis  $10^4$  herzustellen<sup>2-4</sup> (vgl. auch<sup>5</sup>). Derartige Sensorsysteme haben bereits Eingang in verschiedene analytische Laboratorien gefunden<sup>5,6</sup>.

EMK-Messungen unter Verwendung der Makrotetrolide Nonactin und Monactin<sup>7</sup> als ionenselektive Membrankomponente in Nujol/Oktan-2 ergaben die Selektivitätsreihenfolge<sup>2</sup>:



mit einer Bevorzugung von  $\text{NH}_4^+$  über  $\text{K}^+$  von 2,5 (Nonactin). Zur Ermittlung dieser Selektivitätskonstan-

\* Eingegangen am 19. September 1970.

<sup>1</sup> Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Chimia* 20 (1966) 436; H.-K. WIFF, LAVINIA A. R. PIODA, Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 377.

<sup>2</sup> LAVINIA A. R. PIODA und W. SIMON, *Chimia* 23 (1969) 72.

<sup>3</sup> W. SIMON, H.-R. WUHRMANN, M. VAŠÁK, L. A. R. PIODA, R. DOHNER und Z. ŠTEFANAC, *Angew. Chem.* 82 (1970) 433; *Angew. Chem. internat. Ed.* 9 (6) (1970) 445.

<sup>4</sup> LAVINIA A. R. PIODA, V. ŠTANKOVA und W. SIMON, *Anal. Letters* 2 (12) (1969) 665.

<sup>5</sup> I. H. KRULL, C. A. MASK und R. E. COSGROVE, *Anal. Letters* 3 (1970) 43; J. N. BUTLER und R. HUSTON, *Anal. Chem.* 42 (1970) 676; M. S. FRANT und J. W. ROSS, *Science* 167 (1970) 987.

<sup>6</sup> LAVINIA A. R. PIODA, W. SIMON, H.-R. BOSSHARD und H. CH. CURTIUS, *Clin. Chim. Acta* 29 (1970) 289.

<sup>7</sup> W. KELLER-SCHIERLEIN und H. GERLACH, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 26 (1968) 161.

to apply an elaborate electronic amplifier in order to strengthen the thus attained rather weak signal.

Both of above mentioned publications have monitored volatile solvents and none of them were concerned with nonvolatile constituents of high boiling mineral oils.

R. L. MARKUS

Eidgenössische Oberzolldirektion, Monbijoustraße 40, 3003 Bern (Switzerland)

ten<sup>2</sup> ist die Gültigkeit der von NICOLSKY<sup>8</sup> (vgl. auch<sup>9</sup> und<sup>3</sup>) vorgeschlagenen Gl. (2) angenommen worden:

$$EMK = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln (a_{\text{NH}_4^+} + K_{\text{NH}_4^+ \text{X}}^{\text{Pot}} \cdot a_{\text{X}}^{1/z}) \quad (2)$$

$E_0$  = Konstante

$R$  = Gaskonstante

$T$  = Absolute Temperatur

$K_{\text{NH}_4^+ \text{X}}^{\text{Pot}}$  = Selektivitätskonstante (Bevorzugung des Ions X gegenüber  $\text{NH}_4^+$  durch den Sensor)

$$K_{\text{NH}_4^+ \text{X}}^{\text{Pot}} = \frac{1}{K_{\text{XNH}_4^+}^{\text{Pot}}} \quad (3)$$

$a_{\text{NH}_4^+}$  = Aktivität der Ammoniumionen\*\*

$a_{\text{X}}$  = Aktivität der Störionen\*\*

$z$  = Wertigkeit des Störions

Wie in einer Reihe von weiteren Arbeiten<sup>10</sup> gezeigt werden soll (vgl. auch<sup>3</sup>), ist u. a. auch die Art des für die Aufnahme des Antibiotikums verwendeten Lösungsmittels in hohem Maße für die Ionenselektivität verantwortlich. Im Hinblick auf klinische Untersuchungen sind hohe Selektivitäten von  $\text{NH}_4^+$  über  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  von besonderem Interesse. Ergebnisse von EMK-Messungen an der Meßkette

Ag; AgCl, LiCl 0,01 M

|| Antibiotikum in Tris (2-äthylhexyl)-phosphat ||

Meßgut | KCl ges.,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; Hg (4)

mit einer gesättigten Lösung von Nonactin (72%)/Monactin (28%) in Tris (2-äthylhexyl)-phosphat als

\*\* Abgeschätzt mit Hilfe der Debye-Hückelschen Gleichung.

<sup>8</sup> B. P. NICOLSKY, *Ž. fiz. Chim.* 10 (1937) 495.

<sup>9</sup> G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Principles and Practice*, Dekker, New York 1967.

<sup>10</sup> W. E. MORF und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

Tabelle 1. Selektivitätskonstanten  $K_{\text{NH}_4^+X}^{\text{Pot}}$  (25 °C)

Gesättigte Lösung von Nonactin (72%)/Monactin (28%) in Tris(2-äthylhexyl)-phosphat

Kation X	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	H <sup>+</sup>
$K_{\text{NH}_4^+X}^{\text{Pot}}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$

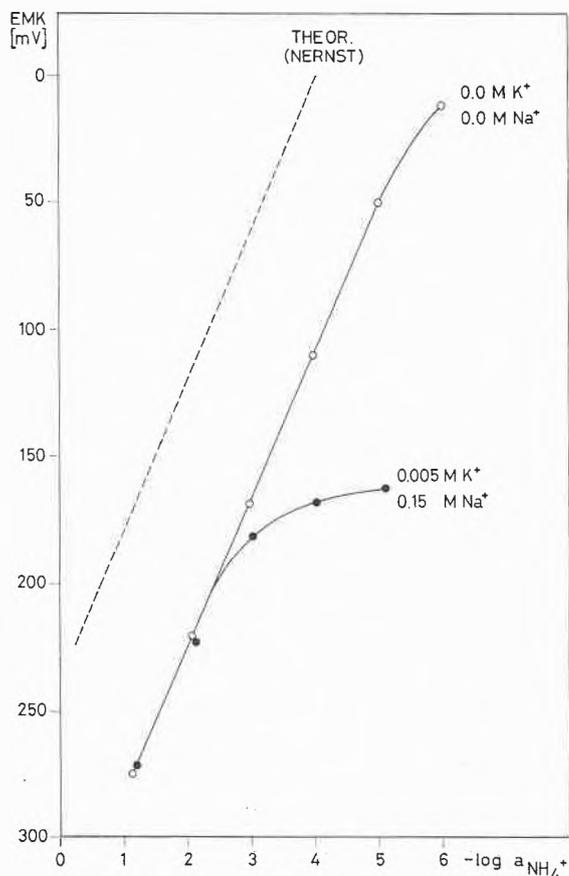
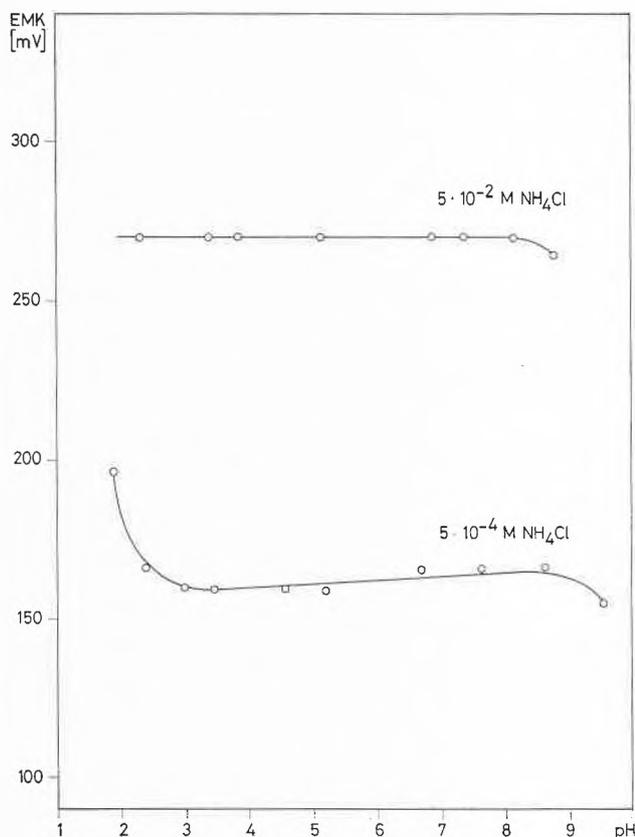


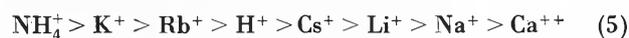
Abb. 1. EMK von Meßkette (4) als Funktion der Ammoniumionenaktivität des Meßgutes

Membrankomponente auf Millipore-Filter\* sind in Abb. 1 wiedergegeben. Es ist daraus ersichtlich, daß im Ammoniumionenaktivitätsbereich von  $10^{-1} \text{ M}$  bis  $10^{-5} \text{ M}$  bei Abwesenheit größerer Mengen von Störionen eine praktisch theoretische lineare Elektrodenfunktion der mittleren Steilheit von  $58 \text{ mV}/\log a_{\text{NH}_4^+}$  (theoretisch [Gl.(2)]:  $59,2 \text{ mV}/\log a_{\text{NH}_4^+}$ ) vorliegt. Bei Anwesenheit von Störionen entsprechend der Zusammensetzung von Blutseren ( $0,15 \text{ M Na}^+$ ,  $0,005 \text{ M K}^+$ ) reduziert sich der lineare Bereich auf  $10^{-1} \text{ M}$  bis  $10^{-2,4} \text{ M NH}_4^+$ . Durch Messungen an  $0,1 \text{ M}$  Salzsäure bzw. an jeweils  $0,1 \text{ M}$ -Lösungen der Chloride der Kationen X in Wasser konnten mittels Gl. (2) die in der Tabelle wiedergegebenen Selektivitätskonstanten ermittelt werden.

\* Typ VC der Firma Millipore Filter Corp., Bedford (Mass., USA).

Abb. 2. Abhängigkeit der EMK-Werte von Meßkette (4) vom pH-Wert des Meßgutes. Die Einstellung der pH-Werte erfolgte durch Zugabe von HCl zum Meßgut ( $p\text{H} < 5$ ) bzw. durch Pufferung mit N,N,N',N'-Tetraäthyläthylendiamin ( $0,025 \text{ M}$ )/HCl ( $p\text{H} > 5$ )

Dementsprechend ergibt sich für eine Membran, bestehend aus den Makrotetroliden Nonactin und Monactin in Tris(2-äthylhexyl)-phosphat, die Selektivitätssequenz:



Der Einfluß von Wasserstoffionen auf das Elektrodenpotential ist bei pH-Werten zwischen etwa 2 und 8 so klein, daß sich normalerweise eine Pufferung des Meßgutes erübrigt (vgl. Abb. 2). Bei höheren pH-Werten ergeben sich durch die Deprotonierung von  $\text{NH}_4^+$  Abweichungen in Richtung negativer EMK-Werte (Abb. 2).

Im Bereich von  $10^{-1} \text{ M}$  bis  $10^{-3} \text{ M NH}_4^+$  stellen sich die Potentiale bei Konzentrationsänderungen in weniger als einer Minute um  $\pm 0,5 \text{ mV}$  auf einen stationären Wert

ein, der während der Lebensdauer der Elektrode von mindestens 14 Tagen auf  $\pm 1,5$  mV erhalten bleibt. Die Elektrodenwiderstände liegen um  $1\text{ M}\Omega$ .

Über den Einsatz der Meßkette bei der Bestimmung von Harnstoff in Blutseren durch enzymatischen Abbau wird an anderer Stelle berichtet.

### Experimentelles

#### *Elektrodenmeßkette:*

Es fand die früher ausführlich beschriebene Indikatorelektrode (Philips Typ IS 560)<sup>3,4</sup> mit einer Kalomelreferenzelektrode (KCl ges.) Verwendung.

#### *EMK-Messungen:*

Sie erfolgten entsprechend früheren Angaben bei  $25^\circ\text{C}$  mit

einer Standardabweichung einer Einzelbestimmung von weniger als  $0,1$  mV.

#### *Meßgut:*

Es fanden durchwegs doppelt destilliertes Wasser und Chemikalien höchster erhaltlicher Reinheit Verwendung.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt worden.

Herrn Dr. H. BICKEL, CIBA AG, Basel, danken wir für die Überlassung von Makrotetrolidpräparaten und der Firma Gebrüder Möller, Glasbläserei, Gubelstraße 37, Zürich, für die Überlassung von Flüssigmembranelektroden (Philips Typ IS 560).

R. P. SCHOLER und W. SIMON

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich  
Laboratorium für Organische Chemie