

Sedimentvolumina im reinen Lösungsmittel, im Lösungsmittel mit verschiedenen Mengen Zusatz und evtl. im reinen flüssigen Zusatzstoff gemessen. In der Tabelle ist das maximale Sedimentvolumen S_{\max} , das im allgem. im reinen Lösungsmittel gemessen wird, zu dem kleinsten Volumen S_{\min} in Beziehung gesetzt, das in einer der Lösungen bzw. im reinen Zusatzstoff auftritt. Die Tabelle zeigt, daß die stärksten Effekte höhere Fettsäuren, Alkohole und Amine in unpolaren Lösungsmitteln ergeben. Am ausgeprägtesten ist der Einfluß dieser sedimentaktiven Stoffe gegenüber CaCO_3 . In Gemischen von Dipolflüssigkeiten (Wasser-Aceton, Stearinsäure-Äthanol) tritt eine Sedimentaktivität erwartungsgemäß nicht hervor. Stoffe, deren polare Gruppen infolge sterischer Abschirmung nicht wirksam werden können (Äthyl-acetat und Äthyl-äther), zeigen keine oder nur schwache Aktivität.

Eine quantitative Auswertung der in Bild 2 bis 4 dargestellten Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Menge des sedimentaktiven Stoffes wurde an CaCO_3 durchgeführt. Die Änderung des Sedimentvolumens beruht offenbar auf starker Adsorption der Molekeln des sedimentaktiven Stoffes an der Grenzfläche Pulver/Flüssigkeit. Die in Bild 2a dargestellte Konzentrationsabhängigkeit wurde mit Hilfe der Langmuirschen Adsorptionsisotherme

$$(1) \quad n_g = n_{\infty} \frac{n}{n+K} \quad n = \text{Konzentration des aktiven Stoffes in der Lösung. } K = \text{Konstante}$$

berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Konzentration n_g der pro cm^2 Grenzfläche Pulver/Flüssigkeit adsorbierten Mole proportional den reziproken Sedimentvolumina $1/S$ und entsprechend die Konzentration n_{∞} maximaler Besetzungsdichte proportional den reziproken kleinsten gemessenen Sedimentvolumina $1/S_{\min}$ sei. Es wurde folgende Formel erhalten:

$$(2) \quad K = n \left(\frac{S - S_{\min}}{S_{\min}} \right)$$

Die ausgezogene Kurve in Bild 2a wurde auf dieser Grundlage mit $K = 0,0008$ und $S_{\min} = 2,9$ erhalten. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung ist innerhalb der Meßfehler vollständig.

Bei Verwendung von Pulvern aus gleichgroßen kugelförmigen Teilchen bekannter Größe würde es möglich sein, aus Messungen der Sedimentvolumina die jeweilige Besetzungsdichte n_g und die volle Besetzungsdichte n_{∞} und auf diese Weise Dichte und Ordnungszustand der an der Pulveroberfläche adsorbierten Molekeln zu bestimmen.

Die Untersuchung der Sedimentvolumina verspricht also für eine Reihe wichtiger Grenzflächenvorgänge wie z. B. für Grenzschichtreibung, Grenzschichtschmierung, Abrieb, Verschleiß¹⁴⁾, Theorie der Chromatographie u. a. grundlegende Aufschlüsse zu geben.

Eingeg. am 11. April 1951

[A 355]

¹⁴⁾ R. Ramsauer u. K. L. Wolf, Chem.-Ing.-Techn. 21, 216 [1949] u. R. Ramsauer, Kolloid-Z. 121, 71 [1951].

Über einen Potentialindikator für die Verteilungschromatographie

Von Dr. R. K. ZAHN, Dr. W. STAMM und Doz. Dr. H. M. RAUEN, Frankfurt/M.

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.

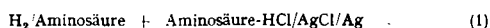
Die $[\text{H}^+]$ -Aktivität des salzsäure-haltigen Aminosäure-Eluats hängt von der vorhandenen Aminosäure-Menge ab. Ihre Messung ermöglicht es also, ohne chemische Reaktionen zu bestimmen, wann eine Aminosäuren-Zone herausgewaschen wird.

Bei der Verteilungschromatographie der Aminosäuren an der Stärkesäule nach W. H. Stein und S. Moore¹⁾ ist es wünschenswert, den Austritt eines Substanzbandes aus der Säule genau bestimmen zu können, ohne die Substanz selbst chemisch verändern zu müssen. Wir gingen von folgenden Überlegungen aus:

An der Stärkesäule werden die Aminosäuren zwischen einer Phase hoher und einer solchen niedriger Dielektrizitätskonstanten verteilt. Bei salzsäure-haltigem Lösungsmittel bzw. -gemisch liegen sie vorwiegend als Basen vor. Es gilt:

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}]} = K$$

Die Aktivität $[\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{COO}^-]$ ist klein, die Aktivität $[\text{H}^+]$ infolge des sauren Milieus und damit auch die Aktivität $[\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}]$ groß. Mit der Aminosäure-Konzentration ändert sich auch die $[\text{H}^+]$ -Aktivität. Die leicht meßbare $[\text{H}^+]$ -Aktivität wird also ein Maß für die Konzentrationsänderung einer Aminosäure in der Elutionsflüssigkeit an einer Elektrode geben. In der Zelle:



wird das Potential verschieden sein von dem in der Zelle:



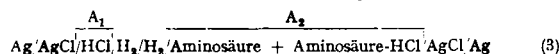
unter sonst gleichen Bedingungen²⁾.

Das Potential zwischen den Elektroden H_2 und Ag ist also ein geeigneter Indikator für die An- oder Abwesenheit von Aminosäuren in der aus der Säule austretenden Lösung.

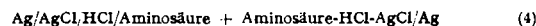
Relativmessungen mit Hilfe eines Kompensationsverfahrens erschienen als zulässig. Hierbei soll einem Substanzmaximum

¹⁾ W. H. Stein u. S. Moore, J. biol. Chemistry 176, 337 [1948]; Ann. N. Y. Acad. Sci. 49, 265 [1948]; J. biol. Chemistry 178, 53, 79 [1949].
²⁾ H. S. Harned u. B. B. Owen, Chem. Rev. 25, 31 [1939]. P. B. Taylor, J. Phys. Chemistry 31, 1478 [1927].

auch ein Potentialextremum entsprechen. Meßprinzip:



Nur die Teile A_1 und A_2 sind verschieden. Zwischen den Ag -Elektroden kann also ein Potential gemessen werden. Die beiden Wasserstoffelektroden können entfernt und durch die flüssigkeitsführende Säule ersetzt werden.



sollte deshalb nahezu das gleiche Potential wie die Anordnung (3) ergeben. An der Säule tritt jedoch noch ein Diffusionspotential und ein Strömungspotential auf,

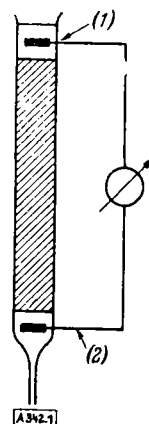


Bild 1

Anordnung zum Messen von Potentialänderungen an der Stärkesäule während der Verteilungschromatographie von Aminosäuren

und ein Strömungspotential auf, die sich dem Hauptpotential überlagern. Befindet sich keine Aminosäure in einer auslaufenden Teilportion Lösungsmittel ($A_2 = A_1$), so werden beide Halbzellen identisch und das Potential sollte Null werden. Wegen des Strömungspotentials sinkt es aber nicht auf Null ab.

Potentialmessung (Bild 1). Die Ag/AgCl -Elektrode (1) befindet sich unter konstanten Bedingungen, wenn die zufließende Elutionsflüssigkeit konstanter Art ist. Die Säule ist dann eine Flüssigkeitsbrücke zur zweiten Halbzelle. Diese wird von der ausfließenden Elutionsflüssigkeit und einer zweiten Ag/AgCl -Elektrode (2) gebildet. Flüssigkeitsbrücke und zweite Halbzelle erfordern für reproduzierbare Potentialwerte Packungskonzanz des Füllmaterials der Säule und konstante Strömungsgeschwindigkeit der Elutionsflüssigkeit. Während letztere relativ leicht erreicht werden kann, ist erstere nur annähernd realisierbar, da die Säule stets etwas nachpackt. Daher liegen die Minima der Indikatorpotentiale nicht auf einer Parallelen zur Zeitachse (bzw. der Achse der aus der Kolonne auslaufenden Flüssigkeitsmengen), sondern

auf einer Kurve mit einem Neigungswinkel gegenüber der Abszisse. Dies ist jedoch nicht wichtig, da der Potentialindikator bei gleichen Amino-

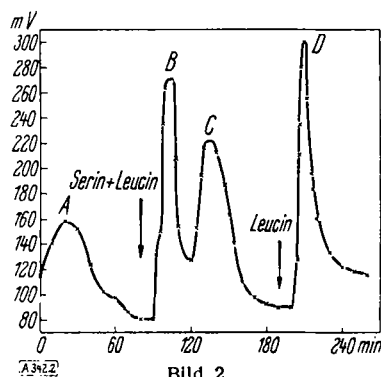


Bild 2
Beispiele für Potentialänderungen an der Stärkesäule während der Verteilungschromatographie von Serin + Leucin und von Leucin

säuren-Konzentrationen empfindlicher ist als die von S. Moore und W. H. Stein²⁾ angewandte Ninhydrin-Reaktion. Die Genauigkeit der Gesamtanalyse eines Aminosäuren-Gemisches ist hinreichend, auch wenn man die Gefäße, die die angezeigten Fraktionen aufnehmen, nicht genau dann wechselt, wenn ein Potentialminimum registriert wird.

Bild 2 zeigt die Potentialänderungen bei der Trennung von Serin + Leucin an der Stärkesäule und beim Auslauf von Leucin allein. Der Gipfel A während des Vorwaschens der Säule ist als Packungseffekt der Stärke zu deuten bzw. auf das Auswaschen störender Substanzen (Metallionen u. a.) zurückzuführen. B entspricht dem Leucin, C dem Serin und, bei nochmaliger Beladung der gleichen Säule mit Leucin, Gipfel D dem Austreten dieser Aminosäure.

Die Versuche werden in verschiedener, auch quantitativer Richtung ausgebaut und an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

Eingeg. am 12. Februar 1951.

[A 342

²⁾ S. Moore u. W. H. Stein, J. biol. Chemistry 176, 367 [1948].

Analytisch-technische Untersuchungen

Maßanalyse des Fluors mit Zirkonchlorid-Lösung

Von Dr.-Ing. H. v. ZEPPELIN, Konstanz

Eine rasche Methode zur Bestimmung des Fluors durch Titration mit Zirkonchlorid-Lösung wird beschrieben. Es ist eine Weiterentwicklung der von I. H. de Boer und I. Basart angegebenen Methode mit Hilfe von Na-alizarinsulfosäure als Indikator. Einfache, lösliche Fluoride und Silicofluoride werden unmittelbar, komplexe oder unlösliche Fluoride nach üblichem Aufschluß, mit eingestellter Zirkonchlorid-Lösung titriert.

Alizarinsulfosaures Natrium bildet mit Zirkonchlorid in wäßriger Lösung einen roten Farblack, der durch Zusatz genügender Mengen wasserlöslicher Fluoride entfärbt wird. I. H. de Boer und I. Basart¹⁾ gaben eine maßanalytische Bestimmungsmethode für Fluor an, bei der zu der zu untersuchenden fluor-haltigen Lösung überschüssige Zirkonsalz-Lösung und alizarinsulfosaures Natrium (Indikator) zugesetzt werden. Die rote Lösung wird mit einer KF-Lösung bekannten Gehaltes bis zur Entfärbung zurücktitriert. Leider ist der Farbumschlag sehr unscharf und somit die Beurteilung des Endpunktes der Titration schwierig. Da die Werte bis zu 8% streuen, verwendet man meist doch eine andere langwierigere Methode der Fluor-Bestimmung, wie die Pb-Chlorfluorid-Methode²⁾. Als wesentliche Verbesserung der Zirkon-Alizarinsulfosäure-Methode wurde nun gefunden, daß man die zu untersuchende Lösung mikromaßanalytisch direkt mit einer eingestellten Zirkonchloridlösung titriert. Hierbei erhält man einen scharfen Farbumschlag von gelb nach rot.

Lösungen

1) Zirkon-Lösung:

50 g Zirkonhydroxyd werden in 20proz. Salzsäure unter Kochen gelöst, filtriert und auf 1 l mit verd. Salzsäure aufgefüllt.

2) Indikator-Lösung:

0,5proz. Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium.

Einstellung der Zirkonchlorid-Lösung.

50 cm³ NaF-Lösung (1,000 g reines NaF in 1000 cm³ Lösung) werden mit 5 Tropfen Alizarin-Lösung versetzt. Die erhaltene rote Lösung wird auf 150 cm³ Volumen gebracht und tropfenweise mit soviel Salzsäure versetzt, daß die Lösung gerade gelb geworden ist. Hierauf titriert man mit Hilfe einer Mikrobürette mit Zirkon-Lösung auf rot. Der Verbrauch beträgt ungefähr 1,00 cm³. Die Ablesung des Verbrauchs muß noch in der zweiten Dezimale genau erfolgen. Aus dem Verbrauch wird der Faktor der Zirkon-Lösung errechnet (NaF = 45,3% F, 50 cm³ NaF-Lösung = 22,65 mg F). Es muß grundsätzlich bei der Bereitung einer neuen Lösung so verfahren werden, da zwischen dem Verbrauch an Zirkonchlorid und Fluor zwar ein bestimmtes, aber nicht äquivalentes, sondern mengenabhängiges äquivalentes Verhältnis besteht.

Titration

Einwaage 20–25 mg Fluor. Die Fluor enthaltende Lösung wird in einem 250 cm³-Kölbchen mit 5 Tropfen Alizarin-Lösung versetzt. Wird die Lösung rot, so setzt man tropfenweise Salzsäure zu, bis die Farbe nach gelb umschlägt. War sie bereits gelb, so stumpft man mit soviel Ammoniak ab, bis die gelbe Farbe gerade noch bestehen bleibt (p_H-Einstellung). Nun bringt man auf ein Volumen von ca. 150 cm³ und titriert

unter Umschwenken und tropfenweisem Zusatz der Zirkon-Lösung bis auf rot, unter Verwendung einer Mikrobürette. Gegen Ende der Titration gibt man zwischen jedem Umschwenken nur 0,01 cm³ zu und liest zuletzt genau (auf 0,01 cm³) ab. Es ist zweckmäßig, auf die bräunlich-rote Umschlagsfarbe zu titrieren, welche beim Stehen vollends in intensives Rot umschlägt. Diese Nachrötung ist kein Nachteil, da sie die Gewißheit des erreichten Umschlages gibt, andererseits aber, wie durch Versuche festgestellt wurde, bei dem geringsten ablesbaren Minderverbrauch (–0,01 cm³) auch bei stundenlangem Stehen den Umschlag nicht herbeizuführen vermag.

Der Bereich der Einwaagen kann von 0,5 bis etwa 35 mg F variiert werden (bzw. auf 0,131 mg, s. unten), wenn man durch mehrere mit verschiedenen Fluor-Mengen ausgeführten Einstellungen (s. oben) die Kurve des Faktors (s. u.), der von den verbrauchten Mengen und Konzentrationen etwas abhängig ist, ermittelt. Oder aber man kann außer der Titration eine Einstellung der Zirkon-Lösung gegen eine solche Menge der NaF-Vergleichslösung vornehmen, daß der Verbrauch an Zirkon-Lösung sowohl bei der Titration wie der Titereinstellung ungefähr derselbe ist. Dies ist zu empfehlen wenn auf besonders genaues Arbeiten Wert gelegt wird.

Substanz	Zirkonchlorid-Methode % F	Bleichlorfluorid-Meth. n. Starck-Hawley % F	% F berechn.
KF, rein	32,6	33,2	32,7
	32,4		
K ₂ SiF ₆	49,5	49,4	—
	49,5		
Na ₂ SiF ₆	58,2	58,9	—
(NH ₄) ₂ SiF ₆	64,5	—	64,0

Auch bei Flußsäure und einfachen Fluoriden werden befriedigende Ergebnisse erhalten.

Die Analysen von Silicofluoriden verlaufen einwandfrei, wobei sehr zustatten kommt, daß Kieselsäure nicht stört.

Die Beeinflussung durch die freiwerdende Salzsäure ist so unerheblich, daß innerhalb des auf dem Kurvenblatt gekennzeichneten Bereichs des Verbrauchs von 0,5 bis 0,7 cm³ ZrCl₄-Lösung mit einem konstanten Faktor gerechnet werden darf. Durch die Verwendung der Mikrobürette (was durch den scharfen Farbumschlag ermöglicht wird) werden nur so geringe ZrCl₄-Mengen verwendet, daß die p_H-Wert-Verschiebung im Verhältnis zu der bereits eingestellten (mittels Alizarin) sauren Reaktion keine störende Rolle mehr spielt.

¹⁾ Z. anorg. Chemie 162, 213 [1926].

²⁾ G. Starck, ebenda 70, 173 [1911].