

stellen des theoretischen Wertes +173 mV sind bei der Analyse sehr niedriger Chlorionen-Konzentrationen öfters Störungen, vermutlich wegen Silberionen-Adsorption am AgCl, zu beobachten.

Suspension I: Je 1 ml n/100 Lösung zu 50 ml Wasser, auf 100 ml Meßlösung jeweils 5 ml davon zusetzen.

Suspension II: Je 1 ml n/100 Lösung zu 500 ml Wasser, 1:1 mit der Analysenlösung zu vermischen.

Beide Suspensionen bleiben bei Aufbewahrung in dunklen Flaschen mindestens einen Tag lang brauchbar. Bei Gegenwart größerer Mengen von Fremdstoffen wird die Suspension zweckmäßig im Meßbecher vor Zugabe der Analysenlösung aus je 0,1 ml n/100 Lösung auf 100 ml Wasser hergestellt. Um den Einfluß von Lösungsgeossen auszuschalten, wird gegebenenfalls an Hand der Substanz-Verdünnungsreihe eine Korrekturgerade ermittelt. In Abb. 1 liegen auf der bis an die Ordinate durchgezogenen Geraden die sich aus der Nernst-Formel errechnenden Werte, welche auch in reinen HCl-Lösungen gemessen werden. Die kürzere Linie wurde als Korrekturkurve für Mischungen mit 5% Essigsäure und 0,5% Ammoniumacetat erhalten.

Reinigung der Elektrode

Sie wird notwendig, wenn sich in reinen HCl-Lösungen inkonstante Potentialeinstellung oder Abweichungen von den theoretischen Werten zeigen. Die Elektrode wird am besten mit einem reinen, möglichst feinen, von Chemikalienzusätzen freien Scheuersand allseitig abgerieben und mit destilliertem Wasser und Fließpapier nachbehandelt. Sie zeigt dann nach kurzem Stehen in n/100 HCl wieder ideales Verhalten. Ungünstig ist es, mit Ammoniumhydroxyd, halbkonzentrierter Salpetersäure oder Cyanid-Lösung zu reinigen.

Bezugselektrode

Durch Wahl einer Bezugselektrode $\text{Ag}/\frac{n}{100} \text{HCl}$ oder auch $\text{Ag}/\frac{n}{10} \text{HCl}$ wird der Ketten-Nullpunkt unmittelbar an den Rand des optimalen Konzentrationsbereiches gerückt und damit die Leistungsfähigkeit jeder Meßanordnung gut genutzt. Im Vergleich zu Bezugselektroden $\text{Ag}/\text{normal-Ag}^+$ -Lösung, welche schon seit langem angewendet werden⁴⁾, hat sie verschiedene Vorteile: Sie ist bei sehr einfachem Aufbau und hoher zeitlicher Konstanz unempfindlich gegen Licht und dürfte mit der Meßelektrode fast im ganzen Meßbereich eine Anordnung mit sehr kleinem Diffusionspotential bilden. Die gesättigte KNO_3 -Lösung im Stromschlüssel muß wegen Eindiffundieren von Chlor-Ionen gelegentlich gewechselt werden. AgCl-Suspension braucht diesen Bezugselektroden nicht zugesetzt zu werden. Einwandfreie Silberelektroden zeigen in reinem Wasser oder bei Chlorionen-Konzentrationen unter 10^{-3} Mol/l wechselnde und labile Potentiale, in Lösungen höherer Konzentration sind diese dagegen konstant.

⁴⁾ Vgl. ²⁾ S. 112ff.

Störende Einflüsse

Der Potential-Endwert stellte sich meist schneller ein, als die etwa 5 sec beanspruchende Nullkompensation es erforderte. Unter gewissen Bedingungen war die Einstellung erkennbar verzögert, so z. B. manchmal bei Gegenwart großer Fremdstoffmengen, vor allem im Bereich sehr kleiner Chlorionen-Konzentrationen. R. Lévy⁵⁾ hat den Einfluß großer Sulfat-Mengen auf die Potentialbildung bei potentiometrischen Titrations mit Silbernitrat untersucht (s. a. ²⁾).

In HCl-Lösungen änderten sich die gemessenen Potentiale weder mit der Meßelektroden-Oberfläche (30 mm² bis 1200 mm²) noch bei Wechsel der Richtung, aus welcher auf Null kompensiert wurde. AgCl-Proben, welche unter verschiedenartigen Bedingungen gefällt, sorgfältig ausgewaschen und dann in Leitfähigkeitswasser aufgeschlämmt worden waren, zeigten sehr unterschiedliche Potentialwerte. Bei Rechnungen zum Ausgleich von Temperaturabweichungen ist außer dem Temperaturkoeffizienten der Elektrodenfunktion auch die Veränderung des Bodenkörper-Löslichkeitsproduktes zu beachten.

Das Verfahren dürfte wegen der exponentiellen Abstufung, der über einen weiten Konzentrationsbereich gleichbleibenden Fehlergröße und wegen der Möglichkeit, es mit registrierenden und automatisierenden Vorgängen zu kombinieren in vielen Fällen Vorteile bieten. Bei kinetischen Untersuchungen und anderen veränderlichen Vorgängen kann durch Mitkompensieren laufend gemessen werden.

Analysenbeispiele

a) Kochsalzgehalt von Mersolat (Na-Salze von Paraffinkohlenwasserstoff-Sulfonaten) 100 ml einer Lösung mit 1,51 g Roh-Mersolat im Liter werden mit 5 ml AgCl-Suspension I versetzt und unter Rühren in den Meßbecher gefüllt. Bei Kompensation auf Null wird ein Wert von 22,5 mV abgelesen, entsprechend $4,1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l effektiver und analytischer Chlorionen-Konzentration (Abb. 1).

$$\text{NaCl-Gehalt des Rohproduktes} = \frac{4,1 \cdot 0,105 \cdot 58,45 \cdot 10 \cdot 100}{1000 \cdot 1,51} = 16,6\%$$

Nach Abspülen von Elektrode und Fritte des Stromschlüssels mit kräftigem Spritzflaschenstrahl kann man die nächste Bestimmung anschließen.

b) Chlorionen-Gehalt einer Solvolysemischung mit 62 Mol% Essigsäure und 3 Mol% Ammoniumacetat.

Im Meßbecher wird durch Zusatz einiger Tropfen n/100 HCl und n/100 AgNO_3 zu 100 ml Wasser ein Potential von +171 mV eingestellt. Bei laufendem Rührer läßt man 10 ml der Solvolysemischung einfließen und kompensiert auf Null.

Ablesung: 146,5 mV (Pfeil im Diagramm Abb. 1); $3,7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l effektive Chlorionen-Konzentration; $3,1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l analytische Chlorionen-Konzentration; 10 ml Solvolyse-Gemisch enthielten $3,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,11 = 3,4 \cdot 10^{-6}$ Mol oder 0,117 mg Chlorionen. Ohne Korrekturkurve wären 0,102 mg Chlorid pro 10 ml Gemisch abgelesen worden.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danke ich für wertvolle Anregungen.

Eingegangen am 21. Januar 1959 [A 938]

⁵⁾ R. Lévy, Mikrochemie 36/37, 741 [1951].

Zuschriften

Nucleophile Substitution des Pyridins

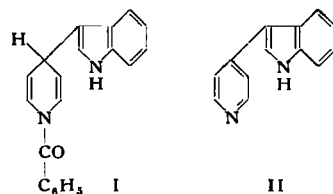
Von Prof. Dr. H. v. DOBENECK, Dr. H. DEUBEL
und Dipl.-Chem. F. HEICHELE

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Vor etwa einem Jahr fanden wir¹⁾, daß Pyridin mit Benzoylchlorid und Indol unter Bildung eines neuartigen Produkts vom Fp 127°C reagiert, dem wir in Analogie zu der von W. v. E. Doering und W. E. McEwen²⁾ gegebenen Erklärung der Reaktion nach L. Claisen und E. Haase³⁾ zwischen Pyridin, Benzoylchlorid und Acetophenon die Formel I zusprechen. I kann mit Säuren wieder zerlegt werden^{4, 5)}. Bei Oxydation mit Sauerstoff in tert. Butanol bei 65°C erhält man neben geringen Mengen eines kristallisierten Farbstoffs die Verbindung II (Fp 219°C unter Verfärbung).

Im Gegensatz zu der Reaktion nach Claisen verläuft unsere Umsetzung in kürzester Zeit mit über 50% Ausbeute, bezogen auf

Indol. Die Reaktion, die sich, soweit zu übersehen ist, allgemein auf CH-acide Verbindungen, andere Stickstoffbasen und andere Säurechloride erweitern läßt, wird bearbeitet.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 4. März 1959 [Z 758]

¹⁾ Dissertation H. Deubel, T. H. München 1958. — ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 2104 [1951]. — ³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3674 [1903]. — ⁴⁾ S. a. F. Kröhnke u. K. Ellegast, Liebigs Ann. Chem. 600, 181 [1956]. — ⁵⁾ Prof. A. Treibs, der, unabhängig von uns, eine offensichtlich analoge, jedoch nach seiner Beschreibung säurestabile Verbindung des Pyrrols isoliert hat, danken wir auch hier für einen Literaturhinweis.