

SUMMARY

A micromethod for determining catalase activity in the tail tissue of larvae of *Xenopus laevis* DAUD. has been developed from the perborate method of FEINSTEIN. In the tails of *Xenopus* larvae catalase activity has much the same properties (pH optimum and range, apparent MICHAELIS constant, reaction course, linearity with homogenate concentration) as those described for rat liver homogenates and crystalline catalase. It is concluded that catalases from various animal sources have the same prosthetic group but may differ in having species-specific proteins as apoenzymes.

Zoologisches Institut der Universität Bern

3. Ein Beitrag zum Problem der Membranelektrode. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes mit Hilfe des Membranpotentials

I. Fällungstitrationen von Silbersalzen

von J. Bersier, P. Bersier, W. Trueb und F. Hügli

(22. X. 58)

Membranpotentiale können zu Konzentrationsbestimmungen herbeigezogen werden. Die bekannteste Membranelektrode ist die Glaselektrode. Die Potentialeinstellung erfolgt selektiv in bezug auf die H-Ionen. Die Erzeugung von Einzelionenselektivitäten an Membranen bereitet grosse Schwierigkeiten. Mit Ionenaustauschermembranen gelingt es zuweilen, eine gewisse Selektivität in bezug auf Kationen bzw. Anionen herzustellen. Die Anwendung von Ionenaustauschermembranen als Indikatorelektrode in der volumetrischen Titration ergibt kleine Potentialsprünge im Äquivalenzpunkt und eine geringe Reproduzierbarkeit¹⁾.

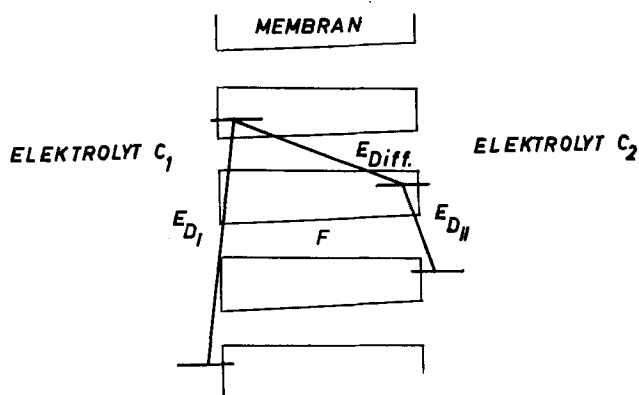


Fig. 1

$E_{D1,2}$ = DONNAN-Potentiale E_{Diff} = Diffusionspotential
 F = Festladungskonzentration $\text{\AA}q/l$ Porenvolumen

$$E_M = E_{D1} + E_{D2} + E_{Diff.}$$

¹⁾ Siehe Zusammenfassung J. S. PARSONS, Anal. Chemistry 30, 1262 (1958).

Das Membranpotential setzt sich zusammen aus den beiden DONNAN-Potentialen an der Membranoberfläche und dem Flüssigkeitsdiffusionspotential in der Membran.

Bei Membransystemen mit kleiner Festladungskonzentration können die DONNAN-Potentiale vernachlässigt werden (kein Siebeffekt). Das gemessene Membranpotential entspricht dem Flüssigkeitsdiffusionspotential.

Es erscheint interessant, bei volumetrischen Titrationsen den Einfluss der Konzentrationsveränderungen in der titrierten Lösung auf das Membranpotential an Membransystemen mit idealer Porenstruktur zu untersuchen. Darunter sind Systeme mit regelmässigen, wenig verzweigten Röhren von sehr kleinem Durchmesser sowie kleiner Festladungskonzentration zu verstehen. In der Nähe des Äquivalenzpunktes kann das gemessene Potential durch die folgenden Effekte besonders beeinflusst werden.

Die Ionenverteilung in der Diffusionsschicht erfährt starke Veränderungen. Für den Ionenfluss in den Poren gilt der PLANCK-NERNST'sche Ansatz²⁾:

$$\Phi_i = U_i C_i \left[Z_i F_q \frac{\partial E}{\partial X} - RT \frac{\partial \ln C_i}{\partial X} \right]$$

(ideale Lösung, ohne Druckterm),

ergänzt mit der Kontinuitätsgleichung:

$$\operatorname{div} \Phi_i = - \frac{\partial C_i}{\partial t} .$$

$$\begin{array}{ll} \Phi_i = \text{Ionenfluss, } i^{\text{te}}\text{-Ionenart} & Z_i = \text{elektrochem. Wertigkeit, } i^{\text{te}}\text{-Ionenart} \\ U_i = \text{Beweglichkeit, } i^{\text{te}}\text{-Ionenart} & F_q = \text{FARADAY-Konstante} \\ C_i = \text{Konzentration, } i^{\text{te}}\text{-Ionenart} & E = \text{Potential} \end{array}$$

Die Integration dieser nichtlinearen Differentialgleichungssysteme führt zu einer Beziehung zwischen Konzentrationsverteilung, Membranpotential und Ionenfluss.

Bei Fällungstitrationen kann die Umladung der in das Porensystem eindringenden Teilchen einen Potentialeffekt erzeugen. Im weitem ist mit der Möglichkeit einer Wandladungstitration zu rechnen.

Als Membranelektroden wurden abgelöste Aluminiumoxydeckschichten in der vorliegenden Arbeit verwendet, die im Hinblick auf die praktischen Anwendungsmöglichkeiten solcher Membranelektroden ausgeführt worden ist. Auf die physikochemischen Grundlagen des Verfahrens werden wir nach Abschluss der entsprechenden Versuche (mit Einbeziehung weiterer Membransysteme) eingehen.

²⁾ Theorie der Membranpotentiale: M. PLANCK, Ann. d. Physik **39**, 161 (1890); **40**, 561 (1890); Sitz.-Ber. preuss. Akad. Wiss. (Phys.-Math.) **1927**, 285; **1929**, 9; **1930**, XX. – P. HENDERSON, Z. phys. Chem. **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908). – H. PLEIJEL, Z. phys. Chem. **72**, 1 (1910). – K. H. MEYER & J. F. SEEVERS, Helv. **19**, 649 (1936). – T. TEORELL, Proc. Soc. expt. Biol. Med. **33**, 282 (1935); Z. Elektrochem. **55**, 460 (1951). – G. MANECKE & K. F. BONHOEFFER, Z. Elektrochem. **55**, 475 (1951). – K. F. BONHOEFFER & U. SCHINDEWOLF, Z. physikal. Chem. **198**, 281 (1951). – K. SOLLNER, J. physical. Chemistry **53**, 1211, 1226 (1949). – R. SCHLÖGL & F. HELFFERICH, Z. Elektrochem. **56**, 644 (1952). – R. SCHLÖGL, Z. physikal. Chem. **1**, 305 (1954). – F. HELFFERICH, Z. Elektrochem. **56**, 946 (1952). – E. LANGE & J. SCHÜCKER, *ibid.* **57**, 22 (1953). – G. SCATCHARD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2883 (1953). – Ion Transport Across Membranes, Academic Press, New York 1954: R. B. PARLIN & H. EYRING, S. 103, J. G. KIRKWOOD, *ibid.* S. 119, G. SCATCHARD, *ibid.* S. 128, K. SOLLNER, *ibid.* S. 144. – Membrane Phenomena, Discussions Farad. Soc. **1956**, No. 21.

Aluminiumoxyddeckschichten entstehen durch anodische Oxydation von Reinstaluminium in oxalsaurer Lösung. Diese Schichten lassen sich leicht von der Metallunterlage ablösen³⁾, sind klar durchsichtig und sowohl chemisch (Ausnahme Alkalien) wie mechanisch widerstandsfähig.

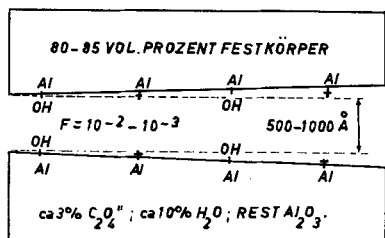
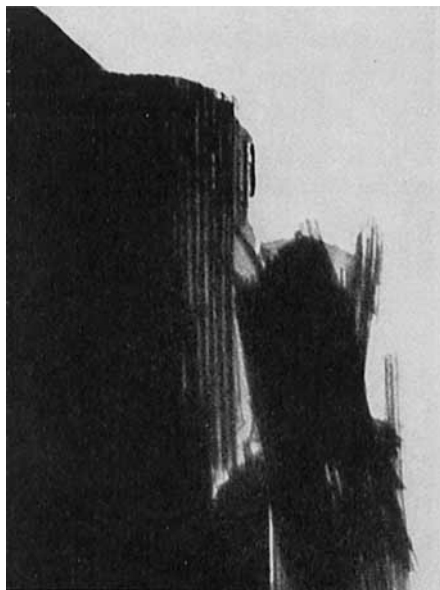


Fig. 2

0,4-n. Oxalsäurebädern (Stromdichte ca. 10 mA/cm²) erhalten. Die Schichtdicke liegt zwischen 0,05 und 0,08 mm.

Fig. 3. *Aluminiumoxyddeckschicht* (Vergrößerung ca. 2000)

Zur *potentiometrischen Titration* wurden die Membrane in der Apparatur Fig. 4 als Membranelektroden eingesetzt. Die Schichten wurden mit Picein aufgeklebt. Die Bezugs Elektroden wurden nach BROWN hergestellt⁵⁾. Besondere Sorgfalt erforderten die Elektrolytschlüssel. Das gemessene Membranpotential ist empfindlich auf Rührung. Gerührt wurde entweder mechanisch oder mit Luftstrom. Es wurde darauf geachtet, dass die Veränderungen der Niveauunterschiede zwischen Aussen- und Innenlösung sich auf $\pm 0,5$ cm beschränkten. Die Messtemperatur betrug ca. 20°. Die Aufbewahrung der Membrane erfolgte in 0,1-n. KCl-Lösungen. Zur Potentialmessung wurden Kompensatoren der Firma METROHM, Herisau, verwendet. Der gesamte Messfehler wird ca. ± 3 mV betragen.

³⁾ M. SCHENK, Werkstoff Aluminium, 1948. – A. GAUGLER, Diss. Bern, 1948.

⁴⁾ F. HÜGLI, Diss. Bern, 1954. – F. LIECHTI & W. D. TREADWELL, Helv. **30**, 1204 (1947).

⁵⁾ A. S. BROWN & D. A. MACINNES, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1356 (1935).

Alle Titrationskurven wurden in Lösungen, die ca. 0,01-n. an zu titrierendem Ion waren, erhalten. Alle Messpunkte, besonders diejenigen in der Nähe des Äquivalenzpunktes, sind eine Funktion der Zeit. Es wurde nicht auf eine endgültige Einstellung des stationären Zustandes gewartet (Messzeit auf den Diagrammen aufgeführt).

- E Elektrolytschlüssel zu Bezugselektroden
 K Kapillarausfluss Kolbenbürette
 M Membran
 G Gegenelektrolyt
 R Rührer
 TL zu titrierende Lösung

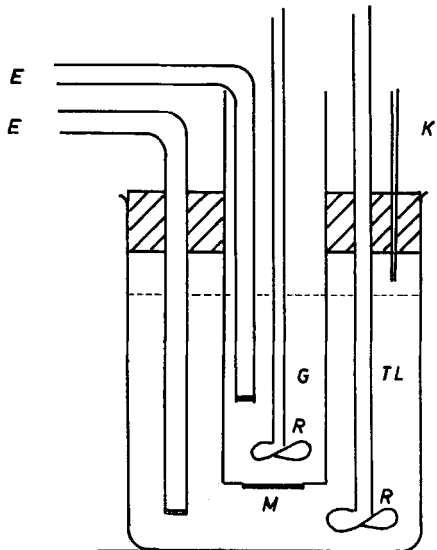


Fig. 4. Apparatur für potentiometrische Titration

Resultate s. Kurvendiagramme Fig. 5–10.

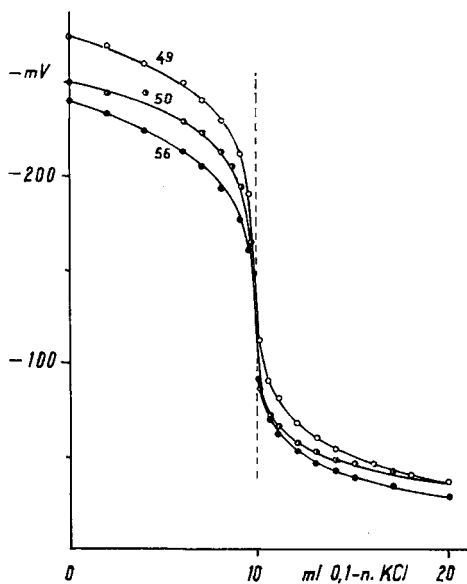


Fig. 5. Fällungstiteration von Ag^+ (10 ml 0,1-n. auf 100 ml Lg) mit 0,1-n. KCl
 Membrane Nr. 56, 50, 49
 Gegenelektrolyt: 0,1-n. KCl
 Messzeit 15 Sek. für jeden Kurvenpunkt

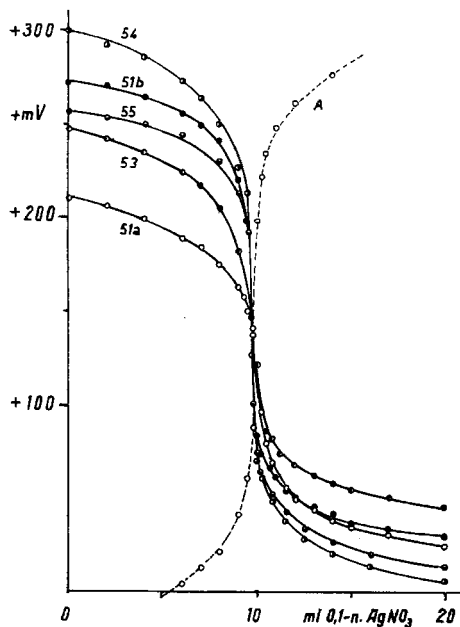


Fig. 6. Fällungstiteration von Cl^- mit Ag^+
 Gegenelektrolyt 0,1-n. AgNO_3
 Membrane: 53, 51 a, 51 b, 55, 54
 A: Ag/AgCl -Elektrode (verschoben in der Höhe)
 Messzeit für jeden Kurvenpunkt 1 Min.

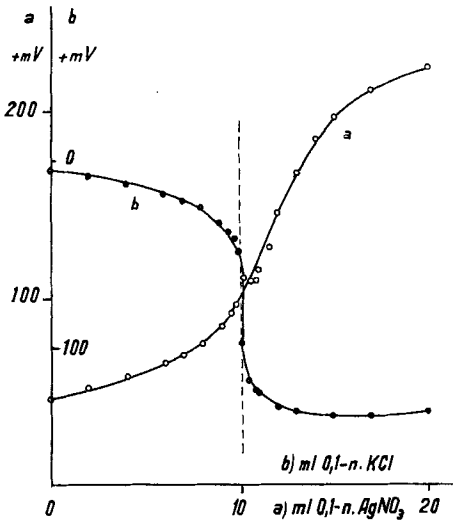


Fig. 7. Fällungstitrations $\text{Cl}^-|\text{Ag}^+$
 a) Cl^- mit AgNO_3 0,1-n. Gegenelektrolyt 0,1-n. KCl b) Ag^+ mit KCl 0,1-n.
 Gegenelektrolyt 0,1-n. AgNO_3
 Messzeit 1 Min. für jeden Kurvenpunkt

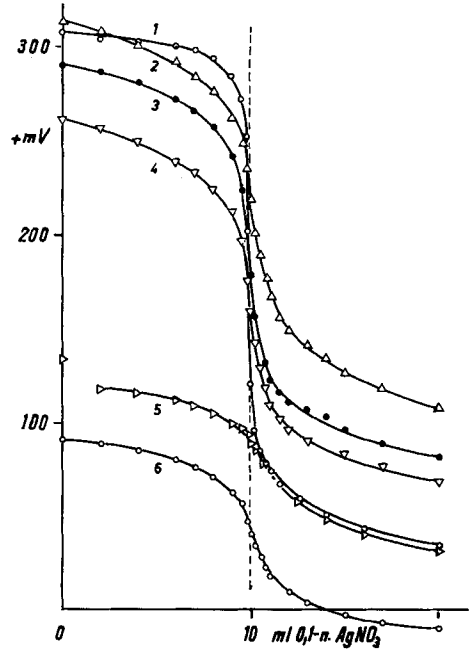


Fig. 8. Fällungstitrations verschiedener Anionen
 1. SCN^- 2. Br^- 3. J^- 4. Cl^- 5. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 6. CrO_4^{2-}
 Gegenelektrolyt: 0,1-n. AgNO_3
 Messzeit für jeden Kurvenpunkt 1 Min.

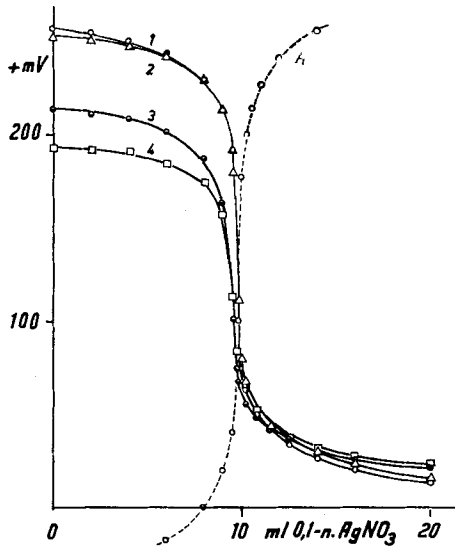


Fig. 9. Fremdelektrolyteinfluss auf die Fällungstiteration Cl^- mit Ag^+
 1. Kein Fremdelektrolytzusatz (10 ml 0,1-n. KCl + 90 ml Wasser). 2. 1 ml 1-n. KNO_3 .
 3. 10 ml 1-n. KNO_3 . 4. 20 ml 1-n. KNO_3 . Gegenelektrolyt: 0,1-n. AgNO_3
 Messzeit für jeden Kurvenpunkt 1 Min. A: Ag/AgCl -Elektrode (verschoben in der Höhe)

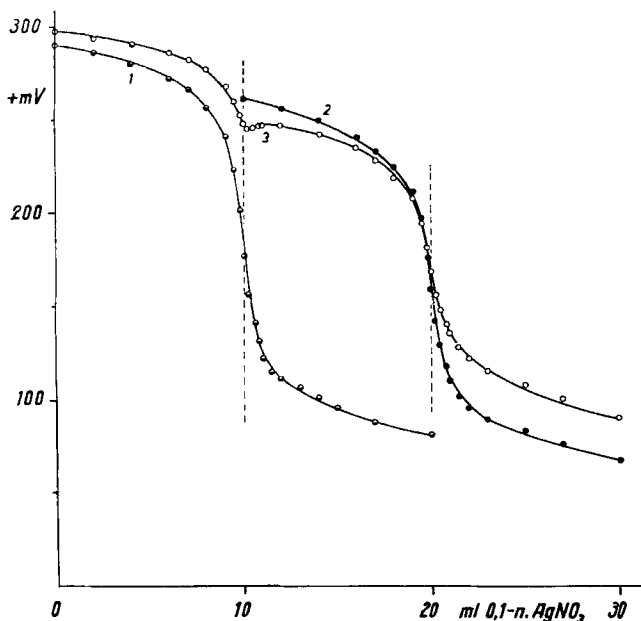


Fig. 10. Fällungstiteration von J^- und Cl^- mit Ag^+
 1. J^- allein 2. Cl^- allein 3. $J^- + Cl^-$
 Gegenelektrolyt: $AgNO_3$ 0,1-n. Messzeit für jeden Kurvenpunkt 1 Min.

Diskussion: Die wiedergegebenen Kurven stellen eine kleine Auswahl aus einer Vielzahl gleichwertiger Ergebnisse dar. Die Reproduzierbarkeit der Potentialsprünge ist gut. Der Fehler in der Anzeige des Äquivalenzpunktes liegt zwischen 0 und 4%. Die Anwendung auf andere volumetrische Titrations sowie spezielle Fällungstitrations verliefen ebenfalls erfolgreich (Publikation erscheint später).

Dem Nationalen Forschungsrat möchten wir für die grosszügige Unterstützung unsern Dank aussprechen. Den Firmen METROHM AG., Herisau, und AIAG, Neuhausen, möchten wir für die apparative Unterstützung bzw. für die Überlassung von Reinstaluminium danken. Herr Prof. Dr. K. HUBER, Bern, hatte die Güte, uns die Elektronenmikroskop-Aufnahme zur Verfügung zu stellen.

Zusammenfassung

Das feinporige Membransystem von Aluminiumoxyddeckschichten wurde als Membranelektrode bei Fällungstitrations von Silbersalzen verwendet. Der Äquivalenzpunkt wird bei geeigneter Wahl der Elektrolytsysteme durch einen relativ grossen Potentialsprung angezeigt.

Abteilung für Chemie, Technikum Winterthur