

## 177. Durchflussdetektor zur kontinuierlichen Messung der molalen Konzentration gelöster Stoffe

von **W. Simon, R. Dohner** und **J. T. Clerc**

(20. VIII. 65)

Die bis anhin beschriebenen Durchflussdetektoren zur kontinuierlichen Messung des Gehaltes einer Lösung beruhen im wesentlichen auf der Erfassung von stoffspezifischen Eigenschaften, wie z. B. der Lichtabsorption [1], der Adsorptionswärme [2], der Elementarzusammensetzung [3] und des Brechungsindex [4] (vgl. dazu auch [5]). Dementsprechend sind solche Detektoren nur für bestimmte Stoffklassen verwendbar und weisen grundsätzlich für verschiedene Stoffe unterschiedliche Empfindlichkeiten auf. Dagegen ist die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel innerhalb des Gültigkeitsbereiches des **RAOULT**'schen Gesetzes von der Art des gelösten Stoffes unabhängig und lediglich durch die Anzahl der gelösten Teilchen pro Mengeneinheit Lösungsmittel bestimmt. Eine Methode, die sich zur Anpassung an die Anforderungen zur kontinuierlichen Messung dieser Grösse besonders eignet, ist seit längerer Zeit bekannt; sie beruht auf der Messung der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Lösungsmittel und Lösung in einer an Lösungsmitteldampf gesättigten Atmosphäre [6] [7]. Im Gegensatz zu den längst bekannte statischen Messverfahren [7] [8] [9] lassen sich die zur Erfassung von  $\Delta T$  benötigten Temperatursensoren (Thermistoren) derart anordnen, dass die Probelösung ohne Störung der Messung laufend erneuert werden kann. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Detektors ist aus Fig. 1 ersichtlich. Ein auf einem ähnlichen Prinzip beruhender Detektor ist von **STERNBERG & CARSON** [10] vorgeschlagen worden.

Wie verschiedentlich gezeigt wurde [7] [9] [11], ist das gemessene Signal  $\Delta T$  von der Geometrie der mit den Sensoren in unmittelbarem Kontakt stehenden Flüssigkeiten abhängig. Aus diesem Grunde sind die Sensoren mit einem Platinnetz derart umgeben worden (Fig. 1), dass die zur Messung an verdünnten Lösungen unbedingt notwendige Reproduzierbarkeit dieser Geometrie gewährleistet ist [12].

Bei unendlich kleinem mit dem Lösungssensor in unmittelbarem Kontakt stehenden Flüssigkeitsvolumen (Messvolumen) und unendlich raschem Ansprechen des Sensors folgt die von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Anzeige trägheitslos der Lösungszusammensetzung. Bei endlichem Messvolumen  $V_M$  ergeben sich von der Strömungsgeschwindigkeit  $\dot{V}$  sowie von  $V_M$  abhängige Verzerrungen, die in Fig. 2 für Konzentrationsstösse verschiedener Dauer und unterschiedliche Verhältnisse von  $k_0 = \dot{V}/V_M$  wiedergegeben sind. Diese sind unter Annahme unendlich rascher Durchmischung im Messvolumen sowie trägheitslosem Ansprechen der Sensoren durch numerische Integration der folgenden Beziehung berechnet worden:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{V}{V_M} (c_z - c) . \quad (1)$$

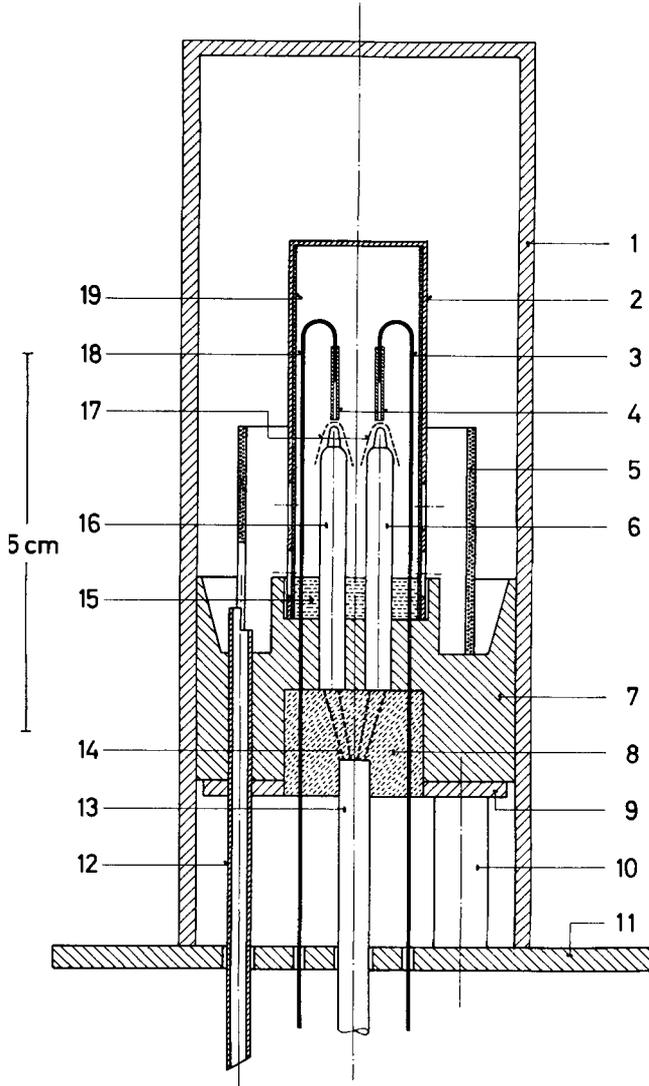


Fig. 1. Schematische Darstellung des Detektors

- |   |   |
|---|---|
| 1 Thermostatierte Kammer (Kupfer)                         | 11 Grundplatte  |
| 2 Messingbecher (gelocht)                                 | 12 Überlauf   |
| 3 Kapillare aus rostfreiem Stahl<br>(Lösungsmittelzufuhr) | 13 Kabel für Thermistoren                                 |
| 4 Teflonkapillare   | 14 Elektrische Anschlüsse für Thermistoren                |
| 5 Extraktionshülse  | 15 Lösung/Lösungsmittelsumpf                              |
| 6 Lösungsmittelthermistor                                 | 16 Thermistor für Messgut                                 |
| 7 Teflonstopfen   | 17 Platinnetz   |
| 8 Araldit   | 18 Kapillare aus rostfreiem Stahl<br>(Zufuhr von Messgut) |
| 9 Messingplatte   | 19 Filterpapier   |
| 10 Bolzen   |   |

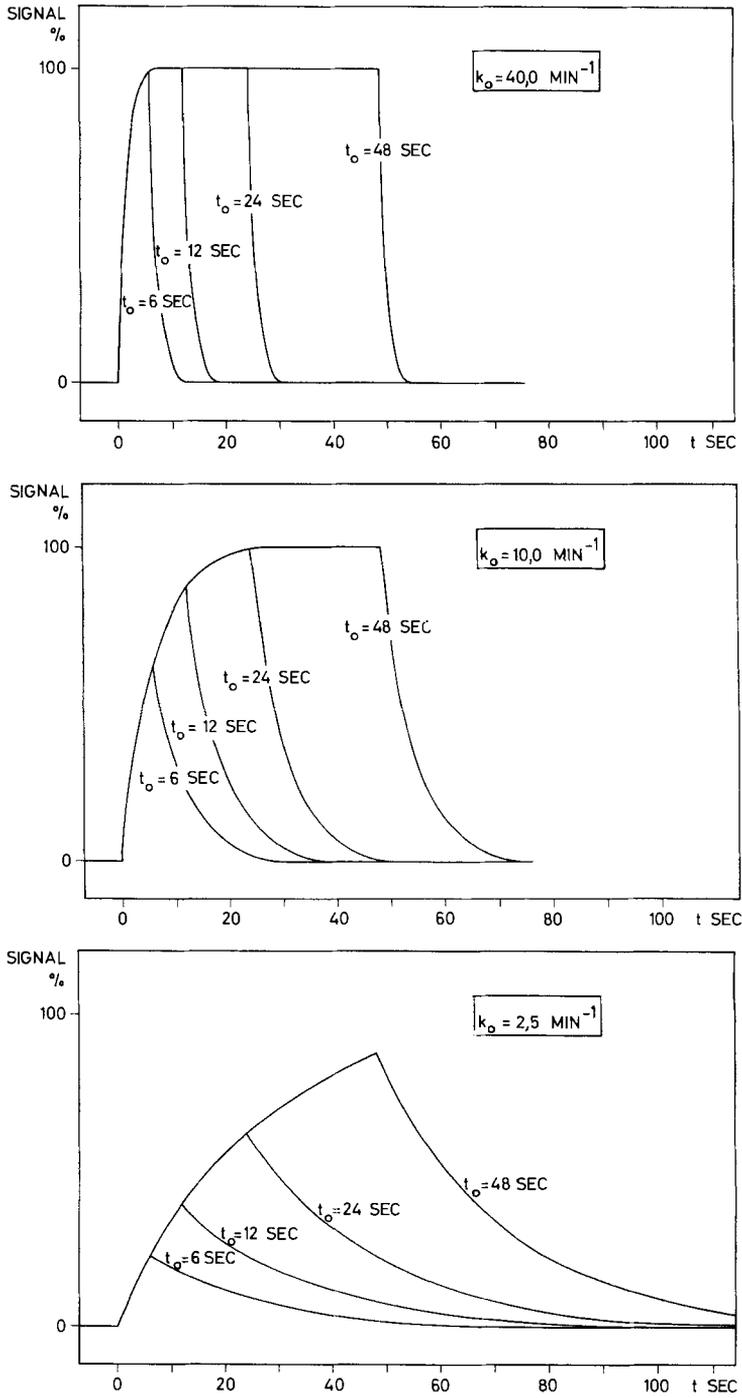


Fig. 2. Berechnete Detektorsignale für Konzentrationsstöße verschiedener Dauer

Dabei sind  $c_z$  und  $c$  die Konzentrationen der Zufluss- bzw. Messlösung. Ändert sich die Zuflusskonzentration entsprechend einer GAUSS'schen Glockenkurve, wie dies im Eluat einer chromatographischen Trennkolonne annähernd der Fall ist, so ergibt sich die in Fig. 3 wiedergegebene Kurvenschar. Sie wird durch Integration der Gleichung (2)

$$\frac{d c}{d t} = k_0 \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{t^2}{\sigma^2}} - c \right] \quad (2)$$

$$u = \frac{t}{\sigma} - k_0 \sigma \quad (3)$$

erhalten. Nach Ersatz von  $t$  mit Hilfe der Gleichung (3) ergibt sich die jeweilige Konzentration im Messvolumen zu<sup>1)</sup>:

$$c = k_0 \sigma e^{-(1/2) k_0^2 \sigma^2} e^{-u k_0 \sigma} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-(1/2) u^2} du. \quad (4)$$

Die Zweckmässigkeit der in Fig. 3 getroffenen Wahl des Parameters  $k_0 \sigma$  und der unabhängigen Variablen  $t/\sigma$  ergibt sich aus den Gleichungen (3) und (4).

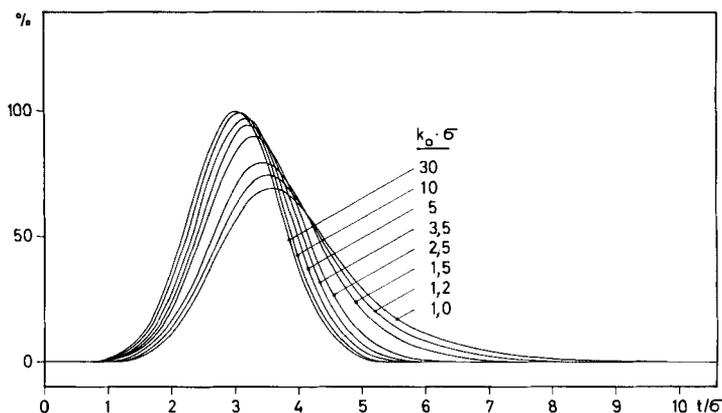


Fig. 3. Berechnete Detektorsignale für Konzentrationsänderungen entsprechend einer GAUSS'schen Verteilung

Ein nach dem skizzierten Prinzip arbeitender Detektor mit  $\dot{V} = 0,1$  ml/min,  $V_M = 0,005$  ml und dementsprechend  $k_0 = 20$  min<sup>-1</sup> ergab für Konzentrationsstösse (0,035-molare Lösung) von 14 und 7 s Dauer die in Fig. 4 wiedergegebenen Signale, die im wesentlichen den Erwartungen entsprechen. Dies gilt auch für die in Fig. 5 dargestellten Signale, bei denen der zeitliche Verlauf der Zuflusskonzentration annähernd einer GAUSS'schen Verteilung entspricht. Mit der weiter unten beschriebenen Messanordnung ergeben sich Temperaturdifferenzen  $\Delta T$ , die etwa halb so gross sind

1) Die Gleichung (2) wird vorerst integriert, wobei aus der in Gleichung (2) vorhandenen Summe bzw. Differenz ein Produkt entsteht, in dem noch das Integral einer nicht *explicite* integrierbaren Funktion vorkommt. Durch Substitution mit (3) wird dieses Produkt so umgeformt, dass die nicht *explicite* integrierbare Funktion in das GAUSS'sche Fehlerintegral übergeht, das mittels Näherungsformeln integriert werden kann.

*Erfassungsgrenzen des Detektors*  
(Strömungsgeschwindigkeit  $\dot{V} \sim 0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $30^\circ\text{C}$ )

Lösungsmittel	$\Delta T$ für 1-molare Lösung [ $^\circ\text{C}$ ]	Kleinste erfassbare Konzentrationsänderung [ $\text{Mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^{-3}$ ]	Kleinste erfassbare Menge = $\text{MG} \cdot \sigma \cdot q$ $q$ [ $\text{Mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-9}$ ]
Äther	0,88	0,37	0,81
Methylenchlorid	1,0	0,33	0,71
Chloroform	1,0	0,33	0,71
Methanol	0,26	1,3	2,8
Tetrachlorkohlenstoff	0,98	0,34	0,73
Benzol	0,52	0,63	1,36
Äthylacetat	0,56	0,59	1,28
Wasser	0,10	3,3	7,1

wie jene, die in einem analogen statischen System erhalten werden [11]. So lassen sich die in der Tabelle für 1-molare Lösungen angegebenen  $\Delta T$ -Werte abschätzen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $0,1 \text{ ml/min}$  beträgt das Rauschsignal etwa  $1,5 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}$ , woraus sich die kleinsten noch erfassbaren Konzentrationsänderungen im Messvolumen ableiten lassen (vgl. Tab.). Erfahrungsgemäss kann ein Signal vom Typus einer Glockenkurve dann noch erfasst werden, wenn der Quotient  $q$  aus der Anzahl Mole der zu messenden Komponente und der Standardabweichung  $\sigma$  des Signals die in der Tabelle angegebenen Werte überschreitet. Die eben noch nachweisbare Menge eines Stoffes ergibt sich dementsprechend durch Multiplikation des in der Tabelle angegebenen Quotienten  $q$  mit dem Molekulargewicht dieser Kompo-

## SIGNAL

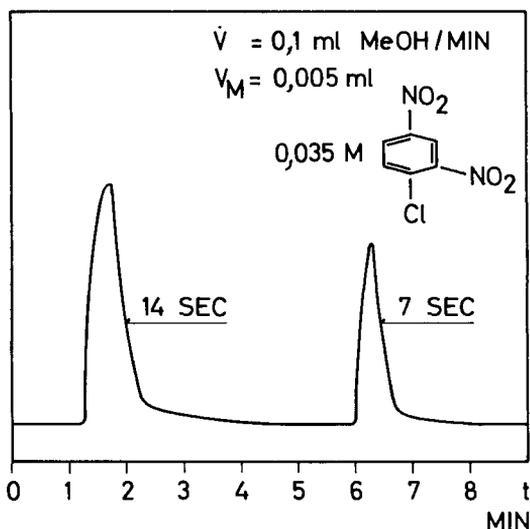


Fig. 4. Beobachtete Detektorsignale für Konzentrationsstösse

Die Signale links bzw. rechts entsprechen rund  $132$  bzw.  $66 \mu\text{g}$  Chlordinitrobenzol.

nente und der Standardabweichung  $\sigma$  des entsprechenden Signals. So lassen sich also z. B. 0,001 mg Azobenzol ( $M_G = 182$ ) in Benzol bei  $\sigma = 4$  s gerade noch eindeutig erfassen. Bei hohen Konzentrationen ( $> 0,05$ -molal) sind infolge der Abweichung von der Idealität der Lösungen Linearitätsfehler von mehreren Prozenten zu erwarten. Erfahrungsgemäss liegen bei Konzentrationen  $< 0,03$ -molal und Molekulargewichten  $< 1500$  die durch Nichtidealität verursachten Fehler unter 2% (Standardabweichung) [8].

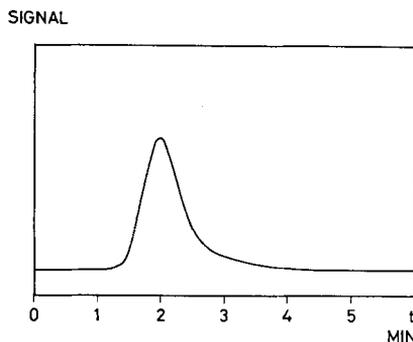


Fig. 5. Beobachtetes Detektorsignal für entsprechend einer GAUSS'schen Verteilung ändernde Konzentration

$V = 0,05$  ml Benzol/min       $V_M = 0,005$  ml  
Das Signal entspricht  $32,5 \mu\text{g}$  Azobenzol

**Experimentelles.** – Als thermostatierte Kammer (1 von Fig. 1) fand ein auf  $30^\circ \pm 0,02^\circ$  gehaltener Kupferbecher (22 mm  $\varnothing$ ; 45 mm Höhe) Verwendung. In seinem Innern befinden sich zwei Thermistoren [ $100\,000 \Omega$  ( $20^\circ$ ); Typ Stantel F 15 der Firma STANDARD TELEPHONES & CABLES LTD., Sidcup, England] mit einer Widerstandsänderung von  $1 \Omega$  für  $3,3 \cdot 10^{-4}^\circ$  ( $30^\circ$ ). Die Registrierung des Signals erfolgte durch Abgleichung einer WHEATSTONE'schen Brücke mit Hilfe eines Servosystems. Sie erlaubte eine Erfassung von Widerstandsänderungen  $< 0,2 \Omega$ . Als Flüssigkeitszufuhr zu den Thermistoren fanden Kapillaren aus rostfreiem Stahl (i.  $\varnothing$  0,25 mm; a.  $\varnothing$  0,5 mm) Verwendung, die zur Temperierung der eintretenden Flüssigkeiten zu einer Länge von ca. 1 m ebenfalls im Thermostaten untergebracht waren.

#### SUMMARY

A detector to measure continuously the molality of non volatile solutes in volatile solvents using vapour phase osmometry is described.

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. VERZELE, *Nature* **183**, 604 (1959); F. ALDERWEIRELDT, *J. Chromatogr.* **5**, 98 (1961); D. H. SPACKMAN, W. H. STEIN & S. MOORE, *Analyt. Chemistry* **30**, 1191 (1958).
- [2] G. CLAXTON, *J. Chromatogr.* **2**, 136 (1959).
- [3] E. HAAHTI, T. NIKKARI & J. KÄRKKÄINEN; A. T. JAMES, J. R. RAVENHILL & R. P. W. SCOTT; Preprints of papers to be read at the Fifth International Symposium on Gas Chromatography in Brighton, 1964; A. T. JAMES, J. R. RAVENHILL & R. P. W. SCOTT, *Chemistry & Ind.* **78**, 746 (1964), vgl. auch E. HAAHTI & T. NIKKARI, *Acta chem. scand.* **17**, 2565 (1963); A. KARMEN, T. WALKER & R. L. BOWMAN, *J. Lipid Res.* **4**, 103 (1963).

- [4] A. TISELIUS & S. CLAEISSON, *Arkiv Kemi 15 B*, No. 18, 1 (1942); K. SHIMOMURA, H. F. WALTON, *Analyt. Chemistry 37*, 1012 (1965); J. HIRSCH in «Digestion, Absorption Intestinale et Transport des Glycérides chez les Animaux Supérieurs», Centre National de la Recherche Scientifique, éd., Paris 1961, S. 11; F. A. VANDERHEUVEL & J. C. SISPOS, *Analyt. Chemistry 33*, 286 (1961).
- [5] F. OEHME, *Chem. Rundschau 76*, Nr. 11, Nr. 13, Nr. 20 (1963); J. R. BENDALL, S. M. PARTRIDGE & R. G. WESTALL, *Nature 160*, 374 (1947); E. GLUEKAUF, *J. chem. Soc. 1947*, 1302; A. T. JAMES, A. J. P. MARTIN & S. S. RANDALL, *Biochem. J. 49*, 293 (1951); O. FORSANDER & P. NEUENSCHWANDER, *J. Chromatogr. 5*, 515 (1961); D. E. LASKOWSKI & R. E. PUTSCHER, *Analyt. Chemistry 24*, 965 (1952); R. N. JEFFREY, *ibid. 23*, 936 (1951).
- [6] A. V. HILL, *Proc. Roy. Soc. A 127*, 9 (1930).
- [7] W. SIMON & C. TOMLINSON, *Chimia 14*, 301 (1960).
- [8] DOROTHÉE WEGMANN, C. TOMLINSON & W. SIMON, *Microchem. Journal Symposium Series, Proceedings, 1961 – International Symposium on Microchemical Techniques*, University Park, Pennsylvania, 1961. Ed.: N. D. CHERONIS, Volume II, Interscience Publishers, New York, London 1962.
- [9] J. VAN DAM, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas 83*, 129 (1964).
- [10] J. C. STERNBERG & L. M. CARSON, *J. Chromatogr. 2*, 53 (1959).
- [11] CH. CHYLEWSKI & W. SIMON, *Helv. 47*, 515 (1964); C. TOMLINSON, CH. CHYLEWSKI & W. SIMON, *Tetrahedron 19*, 949 (1963).
- [12] W. SIMON, J. T. CLERC & R. DOHNER, in Vorbereitung (vgl. International Symposium on Microchemical Techniques, University Park, Pennsylvania, 1965).

## 178. Die Cardenolide von *Parquetina nigrescens* (AFZEL.) BULLOCK<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 270. Mitteilung [1]

von R. Berthold, W. Wehrli und T. Reichstein

(20. VIII. 65)

*Parquetina nigrescens* (AFZEL.) BULLOCK [2] (= *Periploca nigrescens* AFZEL., *Asclepiadaceae*) enthält besonders in Stamm und Wurzelholz reichlich Cardenolide [3]. Eine beim Dorf Bogona (Strasse Gemena–Karawa, Congo Oubangui) gesammelte Probe lieferte nach fermentativem Abbau mit Strophanthobiase fünf kristallisierte Genine (Strophanthidin, Strophanthidol, Nigrescigenin, sowie die Substanzen E.Sch. 12 und E.Sch. 16) und Spuren eines kristallisierten Glykosids (Substanz E.Sch. 17). Die Genine waren ursprünglich als D-Glucoside vorhanden, von denen Strophanthidin- $\beta$ -D-glucopyranosid in reiner Form isoliert wurde [4]. Wir haben die Untersuchung von *Parquetina nigrescens* erneut aufgenommen. Zuerst sollte eine grössere Menge Nigrescigenin isoliert werden, um dessen Konstitution aufklären zu können. Da das neue Material jedoch kein Nigrescigenin, dafür aber andere Stoffe enthielt, beschreiben wir hier die Analyse<sup>1a)</sup>.

**Beschaffung des Ausgangsmaterials.** – Zur Verfügung standen:

*Probe a.* 12 kg getrocknete, dünne Zweige (mit relativ viel Rinde), frei von Blättern und Früchten.

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. R. BERTHOLD, Basel 1962.

<sup>1a)</sup> Die Konstitution von Nigrescigenin wurde anhand des von SCHENKER [3] isolierten Materials kürzlich in unserem Institut aufgeklärt (Diss. R. BRANDT, Basel 1965, und spätere Publikation).