

Anwendung von Kohlenstoffindikationselektroden bei potentiometrischen Neutralisationstitrations. IV. Kohlenstoffelektroden im Medium von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Acetonitril

J. BERČÍK, M. ČAKRT und Z. HLADKÝ

*Institut für analytische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1*

Eingegangen am 27. Februar 1970

Im Medium von Essigsäureanhydrid wurden unter Benutzung der Kohlenstoffelektrode, die durch Oxydation mittels 0,2 M-KMnO₄ in 0,5 M-H₂SO₄ und hierauf durch Reduktion mit 0,05 M-SnCl₂ in 1 M-HCl aktiviert wurde, folgende Stoffe potentiometrisch titriert: Tetramethylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumjodid, Trimethylphenylammoniumjodid, Trimethyl-laurylammoniumchlorid (Septonex), Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Hydroxyäthyltheophyllin. Im Medium von wasserfreiem Acetonitril wurden potentiometrisch titriert: Diphenylguanidin, Morpholin, *N*-Äthylpiperidin, Anilin, *N,N*-Dimethylanilin, *N,N*-Diäthylanilin, Pyridin, α -Picolin und 8-Hydroxychinolin. Die Kohlenstoffindikationselektrode wurde in diesem Falle durch Oxydation mittels einer angesäuerten Lösung von Kaliumpermanganat aktiviert. In beiden Fällen wurde mit 0,05 N-HClO₄ titriert. Die Standardabweichung der einzelnen Bestimmung von 0,1 mVal der Base überschritt in beiden Medien nicht den Wert von 0,3 μ Val.

Tetramethylammonium iodide, tetraethylammonium iodide, trimethylphenylammonium iodide, trimethyl-laurylammonium chloride (septonex), pyridine, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and hydroxyethyltheophylline were titrated potentiometrically in the medium of acetic anhydride by using the carbon electrode activated by the oxidation with 0.2 M-KMnO₄ in 0.5 M-H₂SO₄ and subsequent reduction with 0.05 M-SnCl₂ in 1 M-HCl. Diphenylguanidine, morpholine, *N*-ethylpiperidine, aniline, *N,N*-dimethylaniline, *N,N*-diethylaniline, pyridine, α -picoline, and 8-hydroxyquinoline were titrated potentiometrically in the medium of anhydrous acetonitrile. In this case the indication carbon electrode was activated by the oxidation with an acidified solution of potassium permanganate. It was the 0.05 N solution of HClO₄ which was used as titrating agent in both cases. The standard deviation did not exceed 0.3 μ val for an individual determination of 0.1 mval of base.

Essigsäureanhydrid und Acetonitril als aprotische neutrale Lösungsmittel haben sich bei der Titration basischer Stoffe bewährt [1–15]. Der Endpunkt der Titration wurde mit Hilfe chemischer Indikatoren [16], konduktometrisch [17] und am häufigsten potentiometrisch unter Anwendung einer Glaselektrode [3–12], einer Antimonelektrode [18], einer Ionenaustauschmembranelektrode [19] und einer Quecksilberelektrode [20] indiziert.

Experimenteller Teil

Elektroden

Die benutzten Kohlenstoffelektroden wurden in gleicher Weise zubereitet wie in der Arbeit [24]. Als Elektrodenmaterial wurde Elektrographit EK 25 und EK 37, Spektralkohlenstoff SU 104, Elektrographit beim technologischen Prozeß der Erzeugung von „zweifach imprägniertem“ EK 25 (2i), Graphit N 12 (alles vom Nationalunternehmen Elektrokarbon, Topolčany), Naturgraphit aus Ceylon CY, einheimischer Graphit D 3 und glasartiger Kohlenstoff GC 20 (Tokai Elektrode MFG, Japan) verwendet. Sämtliche Materialien, mit Ausnahme von glasartigem Kohlenstoff, wurden im Vakuum mittels Paraffin (für Titrationsen in Essigsäureanhydrid), gegebenenfalls mittels chemisch hochbeständigem Epoxidharz (für Titrationsen in Acetonitril) imprägniert. Die Elektroden wurden mit Hilfe von chemischen, elektrochemischen und kombinierten Verfahren aktiviert. Chemisch wurden die Elektroden mit Permanganat (15 Sekunden bis 5 Minuten in 0,2 M-KMnO₄ in 0,5 M-H₂SO₄), mit Chloramin (5 Minuten in 0,1 M Chloramin T in 0,5 M-HCl) und mit Cer(IV)-sulfat (5 Minuten in 0,1 M-Ce(SO₄)₂ in 4 M-HClO₄) aktiviert. Mangan(IV)-oxid aus der Aktivierung mit Permanganat wurde von der Oberfläche der Elektrode durch Reduktion mittels Zinn(II)-chlorid (1 Minute in 0,05 M-SnCl₂ in 1 M-HCl), ferner durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure (5 Minuten in HCl 1 : 4) oder durch kathodische Reduktion mit einem Strom von 1–2 mA beseitigt, so daß der Oberflächenfilm des MnO₂ reduziert wurde (potentiometrisch untersucht). Vor der Durchführung der chemischen Aktivierung wurden die Elektroden 1 Minute in 0,005%igem Triton X-155 (Tensid) benetzt.

Als Bezugselektrode diente eine wäßrige Kalomelektrode, die vom Meßmedium durch eine Brücke mit einer gesättigten Lösung von Lithiumperchlorat in einem entsprechenden Lösungsmittel abgetrennt ist.

Lösungen und Chemikalien

Essigsäureanhydrid p. a. (Lachema) wurde durch Destillation gereinigt.

Acetonitril p. a. (Reanal, Ungarn) wurde auf der Kolonne umdestilliert und die Fraktion bei 80,5–81,5°C auf neutralem Aluminiumoxid für Chromatographie der Aktivität I nach Brockmann gereinigt. Der Wassergehalt überschreitet nicht den Wert von 0,01 Masse%.

Dioxan (Lachema) wurde mit festem Kaliumhydroxid [21] gereinigt und hierauf destilliert.

Die Maßlösung 0,05 N-HClO₄ für die Titration in Essigsäureanhydrid wurde in einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid (1 : 1) [5] zubereitet, und für die Titration in Acetonitril in 1,4-Dioxan aus 70%iger Perchlorsäure p. a. (Apolda, DDR). Diese Lösungen veränderten während einiger Wochen weder ihr Aussehen noch ihre Wirksamkeit. Als Grundstoff im Medium von Essigsäureanhydrid wurde Kaliumhydrophthalat p. a., und im Medium von Acetonitril Diphenylguanidin verwendet, welches letzteres durch Umkristallisation aus Toluol, Äthanol und wiederum aus Toluol gereinigt wurde.

Anilin, *N,N*-Dimethylanilin, Morpholin, *N*-Äthylpiperidin, Pyridin, α -Picolin (Lachema) wurden frisch umdestilliert. Die Lösungen der übrigen zu bestimmenden Stoffe wurden aus reinsten Handelspräparaten (Lachema) durch Auflösen in dem entsprechenden Lösungsmittel hergestellt.

Apparatur und Arbeitsverfahren

Die Titrier- und Meßapparatur, sowie auch das Arbeitsverfahren waren die gleichen, wie sie in Arbeit [24] beschrieben wurden. Die benutzte Bürette war eine 5 ml Kolbenhandbürette E 274 (Metrohm, Schweiz) mit einer Ausführungskapillare und Kugelschliffen mit der Möglichkeit des Ablesens von 0,005 ml.

Ergebnisse und Diskussion*Titrationen im Medium von Essigsäureanhydrid*

Bei Anwendung der bereits beschriebenen Aktivierungsverfahren [22–26] durch Oxydation in 0,2 M-KMnO₄ in 0,5 M-H₂SO₄ wurden die Potentialänderungen im Äquivalenzpunkt zwar höher gemessen als bei Benutzung einer nichtaktivierten Graphitelektrode, aber immerhin waren diese kleiner als bei Anwendung der Glasin-

Tabelle 1

Auswertung der Titrationen von 100 μ Val Kaliumhydrophthalat in einem Volumen von 20 ml Essigsäureanhydrid mit 0,05 N-HClO₄ unter Anwendung verschiedener Aktivierungen und unterschiedlicher Kohlenstoffelektroden

Elektrode, Aktivierung	Gefunden [μ Val]	Unterschied [μ Val]	ΔE (45°) [mV]	Inflexions- potential [mV]
Glaselektrode	100,0	0,0	470	500
EK 25 nichtaktiviert	100,0	0,0	270	380
EK 25, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄	100,1	+0,1	330	870
EK 25, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute in SnCl ₂	100,0	0,0	470	500
EK 25, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 mA	100,1	+0,1	430	680
EK 25, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 2 mA	100,1	+0,1	550	550
EK 25, oxydiert 5 Minuten 20 mA	111,0	+11,0	350	1220
EK 25, oxydiert 5 Minuten 20 mA, reduziert 2 mA	107,0	+7,0	655	430
EK 37, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute mit SnCl ₂	100,0	0,0	300	590
SU 104, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute mit SnCl ₂	100,0	0,0	460	560
D 3, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute in SnCl ₂	104,0	+4,0	400	340
CY, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute in SnCl ₂	100,2	+0,2	470	560
EK 25 (2i), oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute mit SnCl ₂	100,0	0,0	510	520
N 12, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute mit SnCl ₂	100,2	+0,2	530	550
GC 20, oxydiert 5 Minuten in KMnO ₄ , reduziert 1 Minute mit SnCl ₂	100,0	0,0	250	330
GC 20 nichtaktiviert	100,0	0,0	340	550

dikationselektrode. Die Aktivierung mittels einer elektrochemischen Oxydation im Medium 0,1 M- H_2SO_4 führte zu analogen Kurven, darüber hinaus aber erfolgte die Stabilisierung der Potentiale weitaus langsamer und bei der Titration kam es zu großen positiven Fehlern.

In Tabelle 1 werden die Ergebnisse, die mit einer Indikationselektrode aus Graphit EK 25, aktiviert nach verschiedenen Verfahren, sowie jene Ergebnisse angeführt, die unter Verwendung verschiedener Kohlenstoffelektroden, aktiviert durch Oxydation mit KMnO_4 und sodann reduziert mit Zinn(II)-chlorid, gemessen wurden. Bei Anwendung der Kohlenstoffelektroden D 3, N 12 und des glasartigen Kohlenstoffs waren die Titrationskurven erheblich asymmetrisch. Beim glasartigen Kohlenstoff wurden bessere Ergebnisse mit einer nichtaktivierten Elektrode erzielt, was offensichtlich mit dessen Struktur im Zusammenhang steht, in der sich auch Sauerstoff vorfindet [27]. Bei Benutzung der nach dem angeführten Verfahren hergestellten Elektroden wurde allgemein eine etwas langsamere Stabilisierung des Potentials im Vergleich mit der Stabilisierung des Potentials der Glasindikationselektrode wahrgenommen, u. zw. insbesondere nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes.

Die besten Ergebnisse wurden mit den Graphitelektroden EK 25 und EK 25 (2i) erzielt, die in 0,2 M- KMnO_4 in 0,5 M- H_2SO_4 während 1–5 Minuten und in 0,05 M- SnCl_2 in 1 M-HCl während 1 Minute aktiviert wurden. In Abb. 1 werden die Titrationskurven von wiederholten Titrations nach einer solchen Aktivierung angeführt. Zum Vergleich wird auch die Titrationskurve 6 für die Glaselektrode angeführt. Daraus ist zu ersehen, daß zum Unterschied von den bisherigen Ergebnissen in anderen nichtwäßrigen Medien die Potentialänderungen der „reduzierten“ Elektrode größer sind als bei der „oxydierten“ Elektrode. Bei den mittels Kaliumpermanganat oxydierten Kohlenstoffelektroden gelangt in der Mehrheit der Fälle das gemischte Potential der Mangan(IV)-oxid-Elektrode und des Lösungsmittels zur Geltung [28]. Durch die Einwirkung der angesäuerten Zinn(II)-chloridlösung wird das MnO_2 entfernt und das Potential der Elektrode wird lediglich durch die reduzierte Form des Oberflächenoxidfilms des Kohlenstoffs bestimmt.

Die Ergebnisse der Titrations einiger Basen im Medium von Essigsäureanhydrid unter Benutzung der aktivierten Elektrode EK 25 werden in Tabelle 2 angeführt.

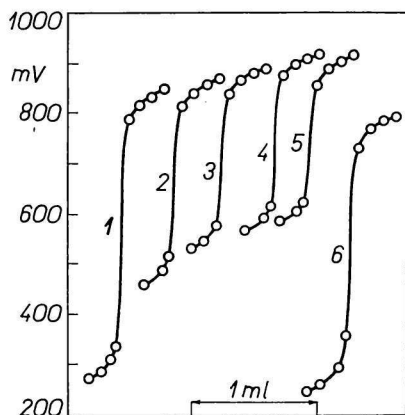


Abb. 1. Titrationskurven wiederholter Titrations von 20 ml 0,005 N Kaliumhydrophthalat in Essigsäureanhydrid mit 0,05 N- HClO_4 nach einer Aktivierung der Elektrode EK 25 mit KMnO_4 (5 Minuten) und mit SnCl_2 (1 Minute).

Tabelle 2

Auswertung der Titrationsen einiger Basen unter Anwendung der Graphitelektrode EK 25 im Medium von Essigsäureanhydrid*

Stoff	Berechnet** [μ Val]	Gefunden [μ Val]	Unterschied [μ Val]	Inflexionspotential*** [mV]		Änderung der Spannung ΔE [mV]	
				Glas- elektrode	Graphit- elektrode	Glas- elektrode	Graphit- elektrode
Kaliumhydrophthalat	100,0	100,0	0,0	500	550	470	500
Tetramethyl- ammoniumjodid	20,5	21,0	+0,5	350	550	550	390
Tetraäthyl- ammoniumjodid	123,6	123,9	+0,3	670	330	160	220
Tri- <i>n</i> -butyl- ammoniumjodid	121,4	121,6	+0,2	630	330	160	240
Triäthyl- <i>n</i> -butyl- ammoniumjodid	120,0	120,0	0,0	640	330	160	250
Trimethylphenyl- ammoniumchlorid	123,7	124,0	+0,3	570	560	320	330
Trimethyläthyllauryl- ammoniumchlorid (Septonex)	68,1	68,1	0,0	650	670	230	250
Pyridin	133,4	133,4	0,0	530	570	420	400
Dimethylformamid	126,0	126,3	+0,3	700	720	70	120
Dimethylsulfoxid	129,7	129,9	+0,2	660	870	130	190
Hydroxyäthyl- theophyllin	139,6	140,0	+0,4	660	930	130	190

* Titriertes Volumen 20 ml Lösung des Stoffs in Essigsäureanhydrid mit 0,05 N-HClO₄.

** Festgestellt bei gleichzeitiger Indikation mit der Glaselektrode.

*** Gemessen gegen eine wäßrige gesättigte Kalomelektrode, verbunden mit einer Brücke aus 0,1 N-LiClO₄ in Essigsäureanhydrid.

Die Genauigkeit der Titrationsen wurde aus zehn Bestimmungen des Kaliumhydrophthalats ermittelt. Die Standardabweichung der einzelnen Bestimmung für eine Menge von 0,1 mVal bei Benützung einer Glasindikationselektrode beträgt 0,38 μ Val und bei Verwendung einer aktivierten Kohlenstoffelektrode ergibt sich dafür ein Wert von 0,3 μ Val. Die Standardabweichung der arithmetischen Mitte bei Benützung einer Glaselektrode beträgt 0,12 μ Val und bei Anwendung einer Kohlenstoffelektrode ergibt sich dafür ein Wert von 0,1 μ Val. Der systematische Fehler beträgt +0,3 μ Val, was sich noch in den Grenzen der Standardabweichung bewegt. Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, daß es bei der angeführten Art und Weise der Aktivierung möglich ist, schwache Basen im Medium von Essigsäureanhydrid mit einer Graphitindikationselektrode mit den gleichen Ergebnissen zu titrieren wie bei Benützung einer Glasindikationselektrode.

Titrationen im Medium von Acetonitril

Vergleichsgrundlage für die einzelnen Indikationselektroden waren die Titrationskurven, die bei Benützung der Glaselektrode erhalten wurden. Kriterien für die Wahl eines geeigneten Verfahrens zur Herstellung von Elektroden für die Indikation

waren insbesondere die Größe und der Richtungskoeffizient der Potentialänderung im Gebiete des Endpunkts der Titration, die Geschwindigkeit der Stabilisierung des Potentials und die Richtigkeit der Titrationsergebnisse. Diesen Anforderungen entspricht am besten die Graphitelektrode, die mit Permanganat aktiviert ist (Abb. 2), welche die größten Änderungen bei praktisch gleich rascher Stabilisierung des Potentials darbot wie die Glaselektrode.

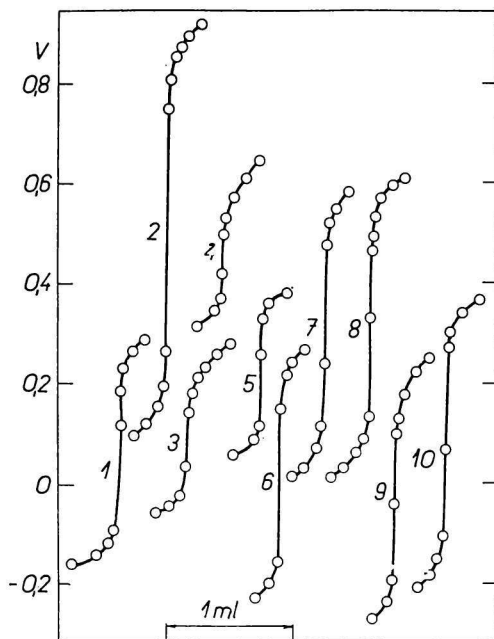


Abb. 2. Titrations von 20 ml 0,005 M Diphenylguanidin in Acetonitril mit 0,05 M-HClO₄ in 1,4-Dioxan mittels verschiedener Indikations Elektroden.

1. Graphit, nichtaktiviert; 2. Graphit, aktiviert mit Permanganat; 3. glasartiger Kohlenstoff, nichtaktiviert; 4. glasartiger Kohlenstoff, aktiviert mit Permanganat; 5. Graphit, aktiviert mit Chloramin; 6. Graphit, aktiviert mit Permanganat und reduziert mit Zinn(II)-chlorid; 7. Graphit, aktiviert mit Cer(IV)-sulfat; 8. Graphit, aktiviert mit Permanganat und untergetaucht in eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure; 9. Gold-elektrode; 10. Glaselektrode.

Die Identität des indizierten Endes der Titration mit dem Äquivalenzpunkt wurde bei der Bestimmung von 0,1 mVal 8-Hydroxychinolin konstatiert, wobei die Standardabweichung der arithmetischen Mitte aus zehn Bestimmungen für die Glas- und Graphitelektrode 0,1 μ Val betrug. Die Standardabweichung der einzelnen Bestimmung machte in beiden Fällen 0,3 μ Val aus. Der Unterschied der arithmetischen Mitte jener Ergebnisse, die sowohl mit einer aktivierten Graphitelektrode als auch mit einer Glaselektrode erhalten wurden, war 0,25 μ Val, was den Rahmen der experimentellen Fehler nicht überschreitet.

Tabelle 3

Ergebnisse der Titrationsen basischer Stoffe in Acetonitril

Stoff	Berechnet* [μ Val]	Gefunden [μ Val]	Unterschied [μ Val]	ΔE (45°)** [mV]		E_i [mV]	
				Glas- elektrode	Graphit- elektrode	Glas- elektrode	Graphit- elektrode
Diphenylguanidin	100,0	100,3	0,3	510	770	100	500
Morpholin	79,6	79,7	0,1	510	670	25	350
N-Äthylpiperidin	111,7	111,7	0,0	630	640	—	400
Anilin	94,4	94,6	0,2	210	170	225	620
N,N-Dimethylanilin	93,7	94,1	0,4	250	200	250	580
N,N-Diäthylanilin	94,5	94,8	0,3	320	400	200	500
Pyridin	88,7	88,8	0,1	270	350	200	600
α -Picolin	80,3	80,1	-0,2	320	420	130	530
8-Hydroxychinolin	101,4	101,6	0,2	230	350	170	530

* Ergebnisse der gleichzeitigen Indikationen mittels der Glaselektrode.

** Die Gesamtänderung ΔE wurde als Unterschied der Werte von zwei Punkten der Titrierkurve gemessen, in denen sich der unter einen Winkel von 45° geführte Richtungskoeffizient berührt.

Die potentiometrischen Titrationskurven bei Anwendung einiger anderer Verfahren zur Aktivierung der Elektrode werden in Abb. 2 verbildlicht. Unter den Kohlenstoffelektroden verhielt sich wesentlich unterschiedlich nur die glasartige Kohlenstoffelektrode, während die übrigen benutzten Arten des Elektrographits und Spektralkohlenstoffs praktisch übereinstimmende Ergebnisse erbrachten wie Elektrographit EK 25, mit welcher Elektrode sämtliche der angeführten Werte erhalten wurden.

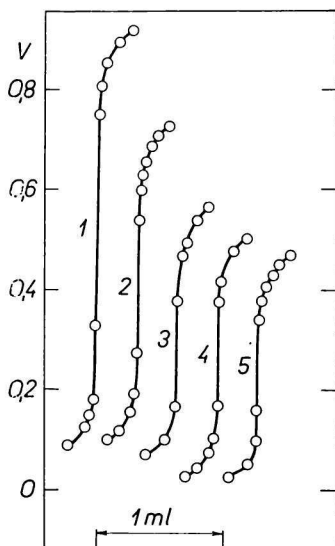


Abb. 3. Titration von 20 ml 0,005 M Diphenylguanidin in Acetonitril mit 0,05 M-HClO₄ in 1,4-Dioxan.

1. Graphit, aktiviert mit Permanganat; 2–5. wiederholte Titrationsen ohne eine weitere Aktivierung.

Eine Übersicht über die Ergebnisse der Titrationsen organischer Basen wird in Tabelle 3 dargeboten.

Die Oberfläche der Elektrode wurde vor jeder der angeführten Titrationsen erneuert und aktiviert, nachdem sich bei wiederholten Titrationsen nach nur einer Aktivierung die Größe der Potentialänderung verringerte (Abb. 3). Bei dem angeführten Verfahren der Aktivierung wird das Potential der Indikationselektrode durch die aktive Schicht des Mangan(IV)-oxids bestimmt. Nach dessen Beseitigung (Kurven 6 und 8 auf Abb. 1) und nach der Anwendung anderer Oxydationsmittel wird das Potential der Elektrode auf der Oberfläche der Elektrode durch die entstandenen Verbindungen des Graphits bestimmt, die sowohl in oxydierter als auch in reduzierter Form auftreten können [28].

Literatur

1. Huber W., *Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1964.
2. Gyenes I., *Titration in Non-aqueous Media*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1967.
3. Fritz J. S., Fulda M. O., *Anal. Chem.* **25**, 1837 (1953).
4. Gremillion A. F., *Anal. Chem.* **27**, 133 (1955).
5. Streuli C. A., *Anal. Chem.* **30**, 997 (1958).
6. Wimer D. C., *Anal. Chem.* **30**, 77 (1958).
7. Wimer D. C., *Anal. Chem.* **30**, 2060 (1958).
8. Wimer D. C., *Anal. Chem.* **34**, 873 (1962).
9. Bezinger N. N., Galperi G. D., Abdurachmanov M. A., *Ž. Anal. Chim.* **16**, 91 (1961).
10. Muth C. W., Darlak R. S., Englisch W. H., Hammer A. T., *Anal. Chem.* **34**, 1163 (1962).
11. Cowell D. B., Selby B. D., *Analyst* (London) **88**, 974 (1963).
12. Puthoff M. E., Benedict J. H., *Anal. Chem.* **36**, 2205 (1964).
13. Georgievskij V. P., Dzujba N. P., *Ž. Anal. Chim.* **22**, 128 (1967).
14. Pietrzyk D. J., *Anal. Chem.* **39**, 1367 (1967).
15. Štefanec Z., Verbič A., *Z. Anal. Chem.* **232**, 113 (1967).
16. Hummelstedt L., Hume D. N., *Anal. Chem.* **32**, 577 (1960).
17. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., Sandhana Bhowmik, *Anal. Chem.* **39**, 1627 (1967).
18. Škodín A. M., Karkuzaki L. I., *Ž. Anal. Chim.* **15**, 676 (1960).
19. Gordiefskij A. V., Filipov E. L., Šterman V. S., Trizno V. V., *Ž. Anal. Chim.* **20**, 1164 (1965).
20. Mather W. B., Anson F. C., *Anal. Chem.* **33**, 132 (1961).
21. Kucharský J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích. (Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.)* Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1961.
22. Berčík J., *Chem. Zvesti* **14**, 372 (1960).
23. Berčík J., Hladký Z., *Chem. Zvesti* **17**, 95 (1963).
24. Berčík J., Čákrť M., *Chem. Zvesti* **22**, 755 (1968).
25. Berčík J., Čákrť M., Derzsiová K., *Chem. Zvesti* **22**, 761 (1968).
26. Berčík J., Hladký Z., *Chem. Zvesti* **22**, 768 (1968).
27. Kakinoki J., *Acta Crystallogr.* **18**, 578 (1965).
28. Berčík J., unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von K. Ullrich