

Analytisch-technische Untersuchungen

Titrationen von schwachen Basen und starken Säuren in Eisessiglösung

(Nach Versuchen von Dr. G. BANDEL).

Von Dr. K. BLUMRICH, I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Höchst.

Basen sind durch Titration mit starken Säuren in wäßriger Lösung um so weniger genau bestimmbar, je schwächer sie erscheinen, d. h. je stärker die entstehenden Salze hydrolysisierbar sind. Mit zunehmender Hydrolyse erhöht sich die Wasserstoffionenkonzentration schon während des Titrierens immer beträchtlicher, so daß der verbleibende, indicierende Potentialsprung immer kleiner wird und schließlich vollständig verschwindet. Für sehr schwache Basen läßt sich deshalb der Äquivalenzpunkt in wäßriger Lösung weder elektrometrisch noch mittels Farbindikatoren mit hinreichender Genauigkeit feststellen.

Während Ammoniak und Alkylamine in wäßriger Lösung sowohl potentiometrisch als auch mit Methylrot als Indicator noch mit befriedigender Genauigkeit titrierbar sind, lassen sich etwas schwächere Basen, z. B. Pyridin und seine Homologen, in Wasser nicht mehr mit hinreichender Schärfe bestimmen. Ist die Basizität noch erheblich kleiner, wie bei manchen Alkaloiden oder aromatischen Aminen, so versagt die Methode der wäßrigen Titration so gut wie vollständig.

Es liegt nun nahe, die störende Hydrolyse durch Zusätze von organischen Lösungsmitteln zum Wasser zurückzuführen. Das gelingt ziemlich befriedigend bei Titrations schwacher Säuren, wie Fettsäuren, deren Löslichkeit durch Alkohol gleichzeitig verbessert wird, oder bei der Titration der Aminosäuren nach Willstätter. Für die Maßanalyse schwacher Basen ist jedoch ein Alkoholzusatz ganz ungeeignet, wie die außerordentlich schlechten Indicatorumschläge zeigen. Wir konnten auch keine anderen Zusätze finden, die für diesen Zweck von Vorteil gewesen wären.

Dagegen brachte der vollständige Ausschluß von Wasser einen bedeutenden Fortschritt in der genauen Bestimmbarkeit schwacher Basen.

Das Verhalten von Säuren und Basen in wasserfreien Lösungsmitteln ist seit einigen Jahren eingehender untersucht worden. Hierbei zeigte sich, daß die klassischen Anschauungen über Säuren und Basen auf andere Lösungsmittel als Wasser kaum angewandt werden können. Wasserstoffionen und Hydroxylionen, die unter Wasserbildung zusammentreten, kommen ja schon deshalb nicht mehr in Frage, weil dann wieder Wasser in dem System eine Rolle spielen würde. Man muß also andere Auffassungen, z. B. die von Brønsted¹⁾, heranziehen, um sich ein Bild von den Säure-Basen-Funktionen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln machen zu können.

Für die Titration schwacher Basen kommen vor allem Lösungsmittel in Frage, in welchen die Basen möglichst aktiv erscheinen bzw. möglichst weitgehend dissoziiert sind. Dissoziierend oder die Ionen solvatisierend sind vor allem Lösungsmittel, die einen ausgesprochenen Dipolcharakter haben. Aus diesem Grunde läßt die Titration von schwachen Basen in Benzol oder Chloroform, wie sie Vorländer²⁾ empfohlen hat, im Indicatorumschlag und in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit noch viel zu wünschen übrig. Auch wasserfreie Alkohole eignen sich als Lösungsmittel für Titrations mit starken Säuren nicht, da diese allmählich durch Veresterung mit den Alkoholen verschwinden.

Dagegen sind niedere, wasserfreie Carbonsäuren vorzügliche Lösungsmittel für die genaue Titration schwacher Basen. Insbes. trifft dies auf Eisessig zu. Der Grund hierfür scheint nicht nur in seinen Dipoleigenschaften, sondern auch darin zu liegen, daß er die nach Brønsted zur Dissoziation von Basen nötigen Protonen leicht abgibt³⁾.

Man kann auch der Ansicht sein, daß die Lösung einer starken Säure in Eisessig infolge ihres extrem sauren Charakters (n-Perchlorsäure in Eisessig hat ein p_H (HAc) von $-4,4$)⁴⁾ auch schwache Basen vollständig in Salze überführt, die weitgehend

dissoziiert sind. Sie verhalten sich dann ähnlich wie starke Basen in Wasser und lassen sich mit starken Säuren sehr genau titrieren.

Die Bestimmungen sind mittels elektrometrischer oder mittels Farbstoffindication durchführbar. Mit ersterer haben Hall u. Werner⁴⁾ unter Zusatz von Tetrachlorchinhydrin an Stelle des in wäßrigen Lösungen üblichen Chinhydrins gearbeitet. Nadeau u. Branches⁵⁾, die auf diese Weise Aminosäuren titriert haben, fanden dann in Kristallviolett, α -Naphtholbenzein und Benzoylauramin sehr brauchbare Indikatoren, von welchen besonders die beiden ersteren beim Äquivalenzpunkt mäßig starker Basen sehr scharfe Umschläge von Blau bzw. Gelb nach Grün zeigen. Das besonders scharf umschlagende α -Naphtholbenzein wird zweckmäßig in Benzol gelöst, weil die Eisessiglösung nicht lange haltbar ist.

Für die Maßlösung wird wäßrige Perchlorsäure verwendet, der man zur Wasserbindung die ihrem Gehalt genau entsprechende Menge Essigsäureanhydrid zufügt. Diese Mischung wird mit reinem Eisessig auf die gewünschte Konzentration verdünnt und auf wasserfreies, reines Natriumcarbonat, das in Eisessig gelöst wird, eingestellt. Essigsäureanhydrid darf nicht im Überschuß vorhanden sein, wenn man acetylierbare primäre oder sekundäre Amine titrieren will. Andererseits kann es dazu dienen, wasserhaltige tertiäre Basen oder Hydroxyde vor der Titration zu entwässern.

Wegen der relativ großen Wärmeausdehnung des Eisessigs müssen die Titrations stets bei der Einstelltemperatur, am besten bei 20°, vorgenommen werden, um genaue Werte zu erhalten. Das Arbeiten mit Wägebüretten ist dann nicht notwendig.

Die Vorteile der von uns vielseitig benutzten Titrationsmethode sind bisher noch kaum bekannt. Außer der großen Genauigkeit, die den Endpunkt bei geeigneter Verdünnung und Anwendung von $n/10$ -Maßlösung meist auf einen Tropfen genau bestimmen läßt, ist das gute Lösungsvermögen des Eisessigs für die verschiedensten organischen Basen hervorzuheben, das es gestattet, auch hochmolekulare Fettamine und andere wasserunlösliche Basen ohne Schwierigkeiten zu titrieren.

Genau bestimmbar sind alle organischen primären, sekundären und tertiären Amine, wenn sie in ihrer Basizität nicht zu sehr durch negative Substituenten geschwächt sind. So ermitteln wir laufend die Gehalte der verschiedensten aliphatischen und cyclischen Basen und Alkaloide, wie Mono-, Di- und Trialkylamine, Pyridin, Nicotin und dgl. nach dieser Arbeitsweise glatt und sicher.

Von den aromatischen Aminen sind Monoalkyl-, Dialkyl- und Oxyalkylaniline, Benzylamine usw. ohne weiteres bestimmbar. Mit zunehmend negativer Substitution im Kern werden jedoch die Umschläge der angegebenen Farbindikatoren immer schlechter und man erhält etwas zu niedrige Gehalte. Elektrometrisch läßt sich dann aber immer noch der Wendepunkt der Titrationskurven mit befriedigender Genauigkeit bestimmen.

Die potentiometrische Titration wird auch in allen Fällen angewandt, in welchen die Lösungen durch Verunreinigungen zu dunkel gefärbt sind, um Indicatorumschläge beobachten zu können. Außer der Tetrachlorchinhydronelektrode kommen dann auch Glaselektroden in Betracht.

Tabelle 1.

Nr.	Base	Mol.-Gew.	Einwaage g	Verbrch. cm ³ $n/10$ -HClO ₄	Gef. % N	Ber. % N
1	Oktadecylamin	270,3	0,7118	26,47	5,21	5,18
2	Triäthanolamin	149,1	0,6004	40,20	9,37	9,39
3	Pyridin	79,0	0,3636	45,93	17,70	17,71
4	Tribenzylamin	287,2	1,2000	41,88	4,89	4,88
5	Dimethylanilin	121,1	0,5590	45,96	11,51	11,56
6	Methylanilin	107,1	0,4199	38,93	12,99	13,07
7	Anilin	93,1	0,4630	49,50	14,97	15,04

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 1363 [1935].

¹⁾ Chem. Reviews 5, 232 [1928]; Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2049 [1928].

²⁾ Ebenda 66, 1789 [1933].

³⁾ Vgl. Kolthoff: Säure-Basen-Indikatoren, 4. Aufl. (Verl. Jul. Springer, Berlin 1932), Seite 92.

⁴⁾ Hall, Werner u. Conant, J. Amer. chem. Soc. 49, 3047 [1927]; 50, 2367 [1928]; 52, 4436 [1930]; 52, 5115 [1930].

Einige Beispiele für Amintitrationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie sind mit Farbindicatoren ausgeführt mit Ausnahme der Titration von Anilin, das bei potentiometrischer Indication etwas schärfer bestimmbar ist.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß sowohl wasserunlösliche als auch sehr schwache Basen, die in wäßriger Lösung überhaupt nicht mehr titrierbar sind, mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können.

Wie stark sich die Titralkurven von Aminen in Wasser und in Eisessig unterscheiden, zeigen die folgenden Kurven.

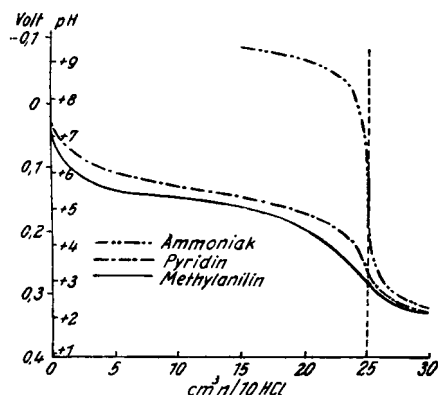


Abb. 1. 25 cm³ n/10-Base in Wasser titriert mit n/10-HCl in Wasser mit Chinhydrone-Zusatz gegen ges. Calomel-Elektrode.

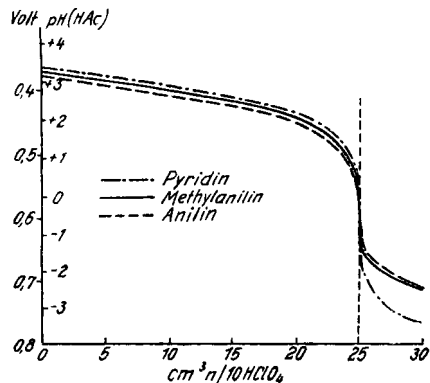


Abb. 2. 25 cm³ n/10-Base in Eisessig titriert mit n/10-HClO₄ in Eisessig mit Tetrachlorchinhydrone-Zusatz gegen ges. Calomel-Elektrode.

und Ammoniumsalze von Carbonsäuren wie die entsprechenden Basen. Man kann dieses Verhalten mit dem von Carbonaten in wäßriger Lösung vergleichen, die auf den Methylorangeumschlag oder auf den Potentialsprung unterhalb pH 5 ohne Störung durch die Kohlensäure titrierbar sind.

Es ist also möglich, den Stickstoff in Aminosäuren sowie an Carbonsäuren gebundene Basen in Eisessiglösung direkt zu titrieren, z. B. gebundenes Alkali in Alkaliacetaten oder in Seifen, wobei das an starke Säuren gebundene Alkali nicht miterfaßt wird. Die oben erwähnte Titerstellung der Perchlorsäure beruht übrigens auf der Titration von Natriumacetat.

Amide von Carbonsäuren und acylierte Amine sind so schwache Basen, daß sie mit den angegebenen Indicatoren nicht mehr titrierbar sind. Ihre Anwesenheit beeinflusst aber immerhin etwas den Farbumschlag und vermindert deshalb die Genauigkeit der gleichzeitigen Bestimmung anderer Basen. Ein gegen Säureamide ganz unempfindlicher, weniger saurer, aber auf mittelstarke Basen gut ansprechender Indicator ist o-Kresolrot. Noch etwas schärfer lassen sich Amine von Amididen durch potentiometrische Titration abgrenzen. Auf diese Weise gelingt es, Alkalisalze und Ammonsalze von Fettsäuren neben deren Amididen genau zu bestimmen, z. B. Ammoniumstearat neben Stearylamid.

Eine besonders vorteilhafte Auswertung dieser Möglichkeit ist nun eine neue, schnelle Bestimmungsmethode von tertiären

In wäßriger Lösung ist die Kurve für Pyridin schon an der Grenze der sicheren Ermittlung des Äquivalenzpunktes, während Methylanilin keinen deutlichen Sprung mehr zeigt. In Eisessiglösung dagegen können diese beiden Basen und auch noch Anilin mit großer Schärfe bestimmt werden. Zu bemerken ist, daß die Kurve für Pyridin in Eisessig deshalb hinter dem Sprung stark abfällt, weil sich das gebildete, in Eisessig wenig lösliche Perchlorat während der Titration ausscheidet, was auf die meisten tertiären Basen zutrifft. Stärkere Basen ergeben übrigens keine weitere Kurvenverschiebung nach höherem pH(HAc)⁴⁾.

Carboxylgruppen in den zu titrierenden Stoffen machen sich naturgemäß überhaupt nicht bemerkbar, weil das Lösungsmittel selbst eine Carbonsäure ist. So verhalten sich Amino- u. Iminosäuren sowie Alkali-, Erdalkali-

neben primären und sekundären Aminen. Während man zu diesem Zweck bisher auf indirekte oder langwierige Arbeitsweisen angewiesen war, wie die von Briner⁶⁾, die übrigens nur auf flüchtige tertiäre Basen anwendbar ist, gelang es uns, die nicht acylierbaren tertiären Basen nach Acetylierung der übrigen direkt zu titrieren. Man setzt zu diesem Zweck der Einwaage des Basengemisches Essigsäureanhydrid zu, läßt bei 30° etwa 3 h stehen und titriert das Acetylierungsgemisch mit eingestellter Perchlorsäure gegen Kresolrot als Indicator oder potentiometrisch mit Tetrachlorchinhydronezusatz.

Das Basengemisch darf auch Wasser enthalten. Nur muß dann entsprechend mehr Essigsäureanhydrid zugesetzt und zur Umsetzung geschüttelt werden.

Tabelle 2.

Nr.	Mischung			Verbrauch n/10-HClO ₄ cm ³	Gefunden g
	Basen	Mol.	Einwaage		
1	Diäthylamin		~ 1 g mit		
a	Triäthylamin	101,1	0,3463 g	34,21	0,3450
b	Triäthylamin	101,1	0,2218 g	21,02	0,2216
c	Triäthylamin	101,1	0,3276 g	32,44	0,3280
2	Methylanilin		~ 0,12 g mit		
	Dimethylanilin	121,1	0,2781 g	22,72	0,2751

Tabelle 2 zeigt an Beispielen die gute Übereinstimmung der gefundenen mit den eingewogenen Mengen tertiärer Basen.

Die äußerst reaktionsfähigen Alkylenoxyde, wie Äthylen- und Propylenoxyd, Epichlorhydrin, Glycid usw., setzen sich mit Chlorwasserstoff schnell zu Chlorhydrinen um, verbrauchen also ebenfalls Säure ähnlich wie Basen. Titriert man sie in üblicher Weise mit wäßrigen Säuren, so erhält man etwas zu niedrige Gehalte, weil sie hierbei teilweise unter Anlagerung von Wasser in Glykole übergehen. Wir fanden nun, daß Alkylenoxyde unter Ausschluß des störenden Wassers genau titrierbar sind, wenn man ihrer Lösung in Eisessig zunächst das Chlorhydrat einer tertiären Base, wie Trimethylaminchlorhydrat, im Überschuß zusetzt und die durch den Chlorwasserstoffverbrauch frei gemachte Base mit Perchlorsäure titriert.

Die Methode der wasserfreien Titration in Eisessig kann aber auch für die Bestimmung starker Säuren Vorteile bieten, wenn die Anwesenheit von Wasser stört. In diesem Falle muß mit eingestellten Basenlösungen titriert werden. Hierfür kommen vor allem Eisessiglösungen von wasserfreiem Natriumcarbonat oder Tribenzylamin, das durch Umkristallisieren sehr rein erhalten werden kann, in Betracht.

Eine Anwendung dieser Titration von starken Säuren ist die Bestimmung von Salzsäure oder Schwefelsäure neben Salzen von schwachen Basen, z. B. in Anilinchlorhydrat, das in wäßriger Lösung stark hydrolysiert ist.

Ferner hat sich die Arbeitsweise auch zur direkten Titration von freier Mineralsäure in Stoffen, die mit Wasser unter Abspaltung von starken Säuren reagieren, als gut geeignet erwiesen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß diese Stoffe nicht mit Eisessig selbst reagieren. So läßt sich auf diesem Wege freie Salzsäure in Phosgen oder Phosphorchloriden nicht bestimmen, weil sich diese Säurechloride mit Eisessig schon in der Kälte unter Abspaltung von Chlorwasserstoff umsetzen. Auch Acetylchlorid reagiert mit Eisessig, wenn auch nur sehr langsam, unter Bildung von Essigsäureanhydrid und HCl. Bei höheren Säurechloriden, wie Stearylchlorid, und Sulfochloriden, wie Benzolsulfochlorid, ist das aber nicht der Fall, so daß deren Gehalt an freier Mineralsäure in Eisessiglösung glatt titriert werden kann. In ähnlicher Weise gelang es uns, freie Methylschwefelsäure in Dimethylsulfat erheblich genauer zu bestimmen, als es bisher durch eiskalte Ausschüttelung mit Wasser und Laugtitration möglich war.

Mit den beschriebenen Arbeitsweisen haben wir in unserer Analysenpraxis sehr gute Erfahrungen gemacht. Ihre Mitteilung dürfte einen besonders vorteilhaften Weg weisen zum Ausschluß des störenden Einflusses von Wasser bei vielen analytischen Bestimmungen, die hierdurch einfacher und genauer gestaltet oder überhaupt erst ermöglicht werden.

⁴⁾ Helv. chim. Acta 14, 1283 [1931].

Eingeg. 24. Mai 1941. [A. 39.]