

Die photometrische Trübungstiteration zur Bestimmung kleinster Sulfatmengen

Von Dr. R. WICKBOLD, Marl*

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls G. m. b. H.,
Marl (Kreis Recklinghausen)

Die von Ringbohm beschriebene Sulfat-Bestimmung durch photometrische Trübungstiteration mit Bariumchlorid wird auf Sulfat-Mengen übertragen, die um zwei Zehnerpotenzen niedriger liegen. Damit gewinnt die Methode Bedeutung für die Schwefel-Spurenbestimmung in organischen Substanzen nach dem Verbrennungsverfahren. Diese und weitere Anwendungen werden mitgeteilt.

Die Schwefel-Spurenbestimmung in organischen Substanzen ist dadurch erschwert, daß es bisher kein direktes photometrisches Verfahren der exakten Sulfat-Bestimmung gibt. Es wird daher heute noch vielfach so gearbeitet, daß man große Substanzmengen in einer geeigneten Apparatur verbrennt und die in der Vorlage gesammelten geringen Sulfat-Mengen gravimetrisch bestimmt.

In Ermangelung eines besseren Spurenverfahrens hat man vielfach die Bariumsulfat-Trübung zur nephelometrischen Messung herangezogen. Das Verfahren ist zwar sehr empfindlich, leidet aber darunter, daß das zur Messung herangezogene Tyndalllicht nicht nur von der Konzentration des gefällten Bariumsulfats, sondern auch von dessen Teilchengröße abhängt. Diese Teilchengröße ist wiederum eine Funktion vieler Bedingungen, die nur äußerst schwierig alle konstant zu halten sind. Unsere eigenen Erfahrungen ließen uns jedenfalls von dieser Möglichkeit Abstand nehmen. Die Bariumsulfat-Trübung kann aber auf andere Weise zu einer sehr genauen Bestimmung ausgewertet werden. Ringbohm¹⁾ berichtet bereits 1941 über eine sog. Trübungstiteration von Sulfat mit Bariumchlorid-Lösung und umgekehrt. Neuerdings hat auch Frey²⁾ auf gleicher Grundlage gearbeitet. Danach ist es grundsätzlich möglich, unter Verwendung eines lichtelektrischen Kolorimeters die Trübungszunahme einer Sulfat-Lösung durch Bariumchlorid-Zugabe titrimetrisch zu verfolgen. Beide Autoren arbeiten jedoch noch mit Sulfatmengen, die auch gravimetrisch zugänglich sind. Unsere Methode wendet das gleiche Prinzip auf Sulfat-Mengen an, die um zwei Zehnerpotenzen niedriger liegen:

Methode	Bereich	
	mg SO ₄	mg S
Ringbohm	15–20	5–6,5
Frey	5–9	1,6–3
Eigene Methode ...	0,03–1,5	0,01–0,5

Eine derartige Titeration ist in Bild 1 dargestellt.

Es handelt sich dabei um die Titeration von etwa 100 γ Schwefel bzw. 300 γ SO₄. Man erkennt, daß die Extinktion durch die zunehmende Trübung vor dem Äquivalenzpunkt linear ansteigt, um danach praktisch konstant zu bleiben bzw. schwach abzufallen. Beide Kurvenäste stellen Gerade dar, deren Schnittpunkt der Äquivalenzpunkt ist. Bild 1 ist nicht idealisiert, sondern unserem Versuchsmaterial entnommen. Wie man erkennt, läßt sich eine solche Titeration sehr exakt auswerten.

*) Vorgetragen auf der 4. Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ am 17. 10. 1952 in Bonn.

¹⁾ A. Ringbohm, Z. analyt. Chem. 122, 263 [1941].

²⁾ H. Frey, Anal. Chm. Acta 6, 28 [1952].

Die Trübungstiteration kann nicht mehr in rein wäßriger Lösung ausgeführt werden. Ringbohm und Frey titrieren Lösungen, die 50% Alkohol enthalten. Dadurch wird die Löslichkeit des Bariumsulfats herabgesetzt, so daß der Niederschlag in einigen Sekunden quantitativ und derart feinteilig ausfällt, daß eine Stabilisierung überflüssig wird.

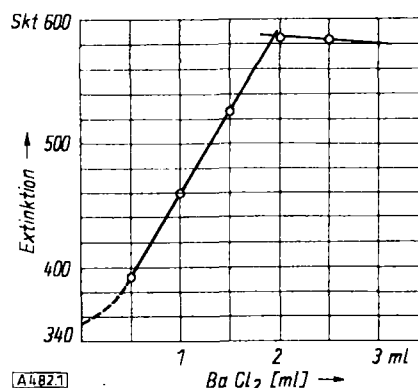


Bild 1

Trübungstiteration von 100 γ Schwefel bzw. 300 γ Sulfat

Diese Alkohol-Konzentration reicht für Sulfatmengen, wie wir sie bestimmen, nicht mehr aus. Man muß auf eine Konzentration von 80–90% gehen, um praktisch momentane Ausfällung zu erzielen. Damit ist aber ein Nachteil verbunden, den schon Ringbohm erkannte: Das Optimum der Trübung liegt bei einer Alkohol-Konzentration von 40%. In höher konzentrierten Lösungen werden die Kurven immer flacher und demgemäß schwieriger auswertbar. Wir fanden darüber hinaus, daß in höheren Konzentrationen Methanol dem Äthanol und dem Aceton vorzuziehen ist, und daß gewisse Elektrolyte einen beträchtlichen Einfluß auf die Stärke der erreichbaren Trübung haben. Bild 2

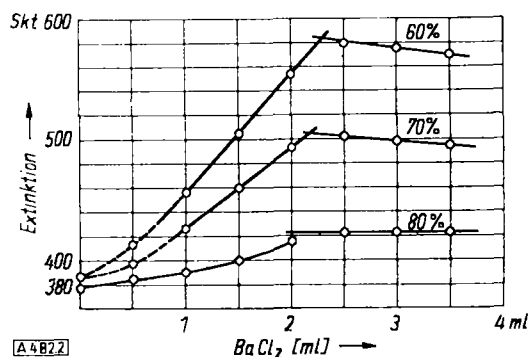


Bild 2

Titeration bei verschiedenen Methanol-Gehalten

zeigt den Einfluß der Methanol-Konzentration auf den Kurvenverlauf bei der Titration von jeweils etwa 100 γ Schwefel.

Während die in 60% bzw. 70% Methanol erhaltenen Kurven noch gut auswertbar sind, verläuft die in 80% aufgenommene Kurve zu flach, um noch einen exakten Schnittpunkt zu ergeben. Die geringeren Konzentrationen an Methanol scheiden jedoch für den praktischen Gebrauch aus, da die Einstellzeiten der jeweiligen Trübungen zu groß sind, so daß die bei 60% aufgenommene Kurve bereits etwa 1 h beansprucht. Es war daher zu prüfen, ob nicht der günstige Einfluß bestimmter Elektrolyte auf die Stärke der Trübung nutzbar gemacht werden könnte. Es zeigte sich, daß besonders die Chloride des Natriums, Ammoniums und Magnesiums günstig wirken. Wir untersuchten in 80–90% Methanol diese Elektrolyte für sich und in den verschiedensten Kombinationen miteinander. Natriumchlorid ist nur begrenzt anwendbar, da seine Löslichkeit in höherprozentigem Methanol gering ist. Man kommt aber mit folgender Kombination zum Ziele: 60 mg Magnesiumchlorid und 10 mg Ammonchlorid je Titration. Den Einfluß zeigt Bild 3.

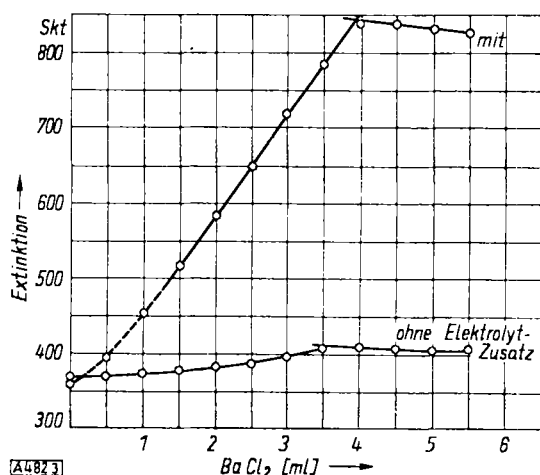


Bild 3

Titration in 80–90% Methanol mit und ohne Elektrolytzusatz

Die Elektrolyte werden in einer Lösung vereinigt. Diese Lösung muß auf ein bestimmtes p_H gebracht werden. Änderung des p_H der zu titrierenden Lösung verändert zwar nicht den Charakter der Kurven, wohl aber kann der Kurvenschnittpunkt verschoben werden. Je niedriger das p_H gestellt wird, um so mehr wird der Schnittpunkt nach links verschoben, so daß steigende Minusfehler auftreten. Der Kurvenschnittpunkt entspricht aber dem wahren Äquivalenzpunkt, wenn die Lösung ein p_H von 7,5 aufweist. Das erreichen wir, wenn wir die Elektrolytlösung auf p_H 8,0–8,2 einstellen. Nachdem 3 ml dieser Lösung mit 30 ml Methanol vereinigt werden, zeigt die Mischung, mit der Glaselektrode gemessen, das gewünschte p_H von 7,5.

Die in den Bildern 1 bis 3 gezeigten Kurven stellen die Titration von 100 bzw. 200 γ Schwefel dar. Noch kleinere Sulfat-Mengen lassen sich wieder nur mit größerer zeitlicher Verzögerung titrieren. Wir ziehen es daher bei kleineren Sulfat-Mengen vor, mit einer Vorgabe an Sulfat zu arbeiten. Durch Zugabe von genau 100 γ Schwefel verläuft die Titration stets im Gebiet hoher Einstellgeschwindigkeit. Die Vorgabe wird anschließend wieder abgezogen. Die Maßlösung wird so hergestellt, daß 1 ml 50 γ Schwefel entsprechen.

Eine solche Titration setzt ein exakt arbeitendes und sehr empfindliches Photometer voraus. Uns steht hierfür das Gerät nach Kortüm zur Verfügung. Die Extinktionsmessung geschieht dabei durch Verschiebung eines Graukeils. Es ist für die Geradlinigkeit der Kurven wesentlich, daß die Skalenteile des Gerätes den Extinktionen proportional sind. Für die Messung der Trübungen ist die Anwendung von Blaulicht günstig. Gemessen wird unter Vorschalten des Schottfilters BG 12. Zur Aufnahme der Lösung dient eine rechteckige Trogküvette, die bis zur Marke 33 ml faßt. Sie kann zusätzlich noch etwa 12 ml Titrierflüssigkeit aufnehmen. Die Maßlösung wird aus einer 10 ml-Mikrobürette in 0,5 ml-Portionen zugegeben. Nach jedem Zusatz wird mit einem dünnen Glasstab gerührt. Die Dauer der Titration richtet sich nach der Anzahl der Meßpunkte, sie beträgt durchschnittlich 5–10 min. Die Auswertung geschieht graphisch durch Auftragen der Extinktionen gegen den Verbrauch.

Erprobt wurde das Verfahren, indem mit der Wägebipette steigende Einwaagen von 0,01 n Schwefelsäure abgemessen wurden. Jeder Einwaage wurden 10 mg Natriumchlorid in Lösung zugegeben und das Ganze zur Trockne gebracht. Darauf wurde der aus Natriumsulfat und Natriumchlorid bestehende Trockenrückstand mit 3 ml Elektrolytlösung (Magnesium- und Ammonchlorid) aufgenommen, diese Lösung in die Titrierküvette übergeführt und mit reinem Methanol nachgespült. Die Küvette wurde mit Methanol bis zur Marke gefüllt. Die Ergebnisse der Titrationen finden sich in Tabelle 1:

g Einwaage (\sim n/100 H_2SO_4)	gegeben γ S	gefunden γ S	% Fehler
0,0599	9,5	9,5	± 0
0,0624	9,9	10,0	+ 1
0,1020	16,2	18,0	+ 11
0,1163	18,5	19,0	+ 3
0,1195	19,0	18,0	– 5
0,1832	29,1	30,0	+ 3
0,2510	39,9	39,7	– 0,5
0,3131	49,8	50,0	+ 0,4
0,3701	58,9	59,8	+ 1,5
0,6252	99,4	99,0	– 0,4
0,6299	100,2	100,0	– 0,2
0,9441	150,1	150,0	– 0,1
1,2698	202	204	+ 1,0
1,8775	299	305	+ 2,0
2,5574	407	400	– 1,8
3,1987	509	514	+ 1,0
3,8218	608	599	– 1,5

Tabelle 1

Titrationen gegebener SO_4 -Mengen

Bei den kleinen Werten bis 100 γ Schwefel wurden genau 100 γ Schwefel vorgegeben und anschließend abgezogen. Wie man sieht, sind die Fehler in Anbetracht dieser Differenzmethode bis herunter zu 10 γ Schwefel überraschend klein. Bis 30 γ kann man mit $\pm 10\%$, darüber mit $\pm 2\%$ Abweichungen rechnen.

Die Anwendung auf die Schwefel-Spurenbestimmung in organischen Substanzen ist ganz ähnlich möglich. Man hat, sofern die Verbrennungsvorlage mit Wasser und wenig Wasserstoffperoxyd beschickt wurde, in der Vorlage den Schwefel als freie Schwefelsäure vorliegen. (Eine neuartige zeitsparende Verbrennungsapparatur wird demnächst beschrieben werden.) Je nach der zu erwartenden Menge wird die Lösung entweder als Ganzes oder im aliquoten Teil zur Trockne gedampft, nachdem man 10 mg Natriumchlorid zum Fixieren der freien Schwefelsäure oder gegebenenfalls 10 ml Vorgabelösung, die 100 γ Schwefel als Kaliumsulfat enthalten, zugesetzt hat. Darauf wird mit Elektrolytlösung und Methanol aufgenommen und titriert.

Tabelle 2 zeigt Ergebnisse. Dabei wurde ein praktisch Schwefel-freies monomeres Styrol mit steigenden Zusätzen Schwefel-haltiger Produkte wie Thiophen bzw. Thioharnstoff versehen. Die Werte zeigen eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Substanz	mg S/kg gegeben	mg S/kg gefunden
Styrol allein	—	0,3–0,4
Styrol + Thiophen	1,7	2,0–2,1
Styrol + Thiophen	3,5	3,6–3,8
Styrol + Thiophen	7,9	7,6–8,2
Styrol + Thiophen	33,4	33,3–34,1
Styrol + Thiophen	58,0	57,4–57,8
Styrol + Thioharnstoff	1,4	1,6–1,8
Styrol + Thioharnstoff	9,1	8,5–9,0
Styrol + Thioharnstoff	27,8	29,0–29,0
Styrol + Thioharnstoff	44,9	44,2–44,9

Tabelle 2
Testverbrennungen mit Trübungstitrationen

Damit war die Brauchbarkeit des Verfahrens für die Schwefel-Spurenbestimmung hinreichend erwiesen. Die große Empfindlichkeit gestattet das Verbrennen relativ kleiner Substanzmengen. Bei Anwendung von 10 g lassen sich noch Schwefel-Mengen von 1 mg/kg sicher bestimmen.

Weitere Anwendungen seien nur kurz angedeutet: In flüchtigen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure können geringe Mengen Schwefelsäure nach Zugabe von wenig Natriumchlorid und dem Abdampfen der Säuren in gleicher Weise titriert werden. In den Neutralsalzen dieser Säuren kann das Sulfat ebenfalls erfaßt werden, wenn zuvor durch Kationenaustausch daraus die freien Säuren hergestellt wurden. Sulfat in Trink- und Gebrauchswässern bestimmt man zweckmäßig auch nach einer Austauscherbehandlung, da die Salze dieser Wässer häufig nicht in 90% Methanol löslich sind. Man kommt dabei mit wenig Wasser und sehr kleinen Harzmengen aus, so daß diese zusätzliche Behandlung eine nur geringe zeitliche Belastung darstellt.

Ausführung der Bestimmung bei organischen Substanzen

1) Vorgabelösung. Man bereitet eine Stammlösung, die 1:10 zur Vorgabelösung verdünnt wird. 50 g NaCl p.a. + 31,2 ml n/1 H_2SO_4 auf 5 l. Vorgabelösung: 100 ml Stammlösung auf 1 l; 10 ml enthalten 100 γ S und 10 mg NaCl. — 2) NaCl-Lösung. 10 g NaCl p.a. / 1 l. 1 ml enthält 10 mg NaCl. — 3) Elektrolytlösung. Stammlösung = 200 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 35 g NH_4Cl / 1 l, davon 100 ml / 1 l. Man gibt NH_3 hinzu, bis $pH = 8-8,2$ (alles p.a.) — 4) $BaCl_2$ -Maßlösung. 0,382 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ p.a. / 1 l. 1 ml entspricht genau 50 γ Schwefel. — 5) Methanol. Rein, destilliert, bzw. p.a.-Qualität.

Etwa 10 g Substanz werden in einer der üblichen Apparaturen verbrannt. Die Vorlagelösung (dest. Wasser + wenig Perhydrol) wird zunächst durch Weißbandfilter filtriert, dann als Ganzes oder im aliquoten Teil eingedampft, nachdem man entweder — bei sehr kleinen Sulfat-Mengen — genau 10 ml Vorgabelösung, oder — bei Mengen über 100 γ Schwefel — 1 ml NaCl-Lösung zugesetzt hat. Eingedampft wird auf einer elektrischen Heizplatte unter Ausschluß Schwefel-haltiger Dämpfe bis fast zur Trockene. Letzte Feuchtigkeitsmengen werden im Trockenschrank bei 150 °C entfernt. Der Rückstand darf nicht mehr nach Salzsäure riechen. Dann werden 3 ml Elektrolytlösung und aus einer Bürette zunächst etwa 10 ml Methanol zugegeben, um den Rückstand zu lösen. Die Lösung wird in eine Titrierküvette gegeben. Durch Nachspülen mit 2x10 ml Methanol werden 33 ml Lösung erhalten, die 90% Methanol enthalten. Beim Spektralphotometer nach Kortüm haben die 20 mm-Titrierküvetten bis zur Marke gerade dieses Volumen. Nach dem Einsetzen der Küvette in das Photometer wird gemessen. Vor die Lichtquelle setzt man ein Blaufilter (BG 12 von Schott) und kompensiert das Gerät mit der zunächst noch klaren Lösung. Aus einer Mikrobürette mit 10 ml-Gesamtinhalt läßt man 0,5 ml Bariumchlorid-Lösung zulaufen, streift mit einem dünnen Glasstab den etwa anhaftenden Tropfen ab und bringt ihn in die Küvette. Es wird gerührt, der Glasstab herausgenommen und sodann die Extinktion gemessen. Die Titration wird fortgesetzt, bis 3 oder 4 Punkte erhalten werden, bei denen die Extinktion nicht mehr zunimmt. Man trägt die Meßpunkte in Abhängigkeit vom Reagenzverbrauch auf. Die Kurve besteht aus zwei linearen Ästen, deren Schnittpunkt der Äquivalenzpunkt ist. Vom Reagenzverbrauch werden gegebenenfalls genau 2 ml für die Vorgabe der 100 γ Schwefel abgezogen. Der verbleibende Reagenzverbrauch wird mit 50 multipliziert und ergibt die γ Schwefel, die in der Einwaage vorhanden waren.

Eingeg. am 5. Dezember 1952 [A 482]

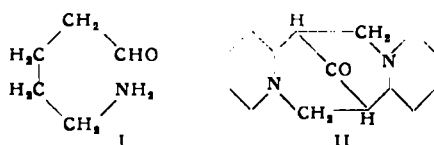
Zuschriften

Die Kondensation von Δ^1 -Piperidein mit Acetondicarbonsäure und Formaldehyd

Von Prof. Dr. CL. SCHÖPF, Dipl.-Chem. G. BENZ, Dipl.-Chem. FR. BRAUN, Dipl.-Chem. H. HINKEL und Dipl.-Chem. R. ROKOHL

Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt

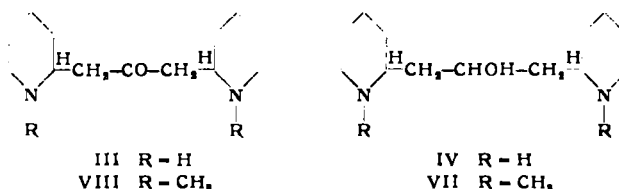
E. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie haben 1950 berichtet¹, daß es ihnen gelungen sei, aus dem durch Verseifung des entsprechenden Diäthylacetals dargestellten δ -Aminoaldehyd (I) durch Kondensation mit Aceton-dicarbonsäure und anschließend mit Formaldehyd eine Verbindung vom Fp 135 °C zu erhalten, die sie für mit 1 Mol Kristallwasser kristallisierendes 8-Oxo-sparteine (II; $C_{15}H_{24}ON_2$) hielten. Bei der Clemmensen-Reduktion dieser Base isolierten sie ein Dipikrat vom Fp 205–207 °C, das sie als Dipikrat des racem. Sparteins (II; CH_2 statt CO) ansahen, für das in der Literatur der gleiche Fp angegeben ist².



¹) Austral. J. sci. Res., Ser. A 3, 635 [1950]; vorl. Mittellg. Nature [London] 165, 35 [1950].

²) N. J. Leonard u. R. E. Beyler, J. Amer. chem. Soc. 70, 2298 [1948]; F. Šorm u. B. Keil, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12, 657 [1947]; 13, 544 [1948]; G. R. Clemo, R. Raper u. W. S. Short, J. chem. Soc. [London] 1949, 663.

Wir haben im Rahmen der Kondensationen von Δ^1 -Piperidein mit β -Ketosäuren³) unter zellmöglichen Bedingungen auch die Kondensation mit Aceton-dicarbonsäure untersucht und dabei bei pH 11,5 und 25 °C die beiden wegen der Anwesenheit zweier gleichwertiger asymmetrischer Kohlenstoffatome theoretisch möglichen, stereoisomeren 1,3-Bis-(α -piperidyl)-propanone-(2) der Formel III erhalten⁴). Das eine, bereits von Anet und Mitarbeitern als Dipikrolonat vom Fp 231–232 °C beschriebene¹) Isomere (Fp des Hydrobromids 229 °C, des in Aceton schwer löslichen, in zwei Modifikationen erhältlichen Dipikrats 195 °C bzw. 182 °C) liefert bei der Reduktion der Keto-Gruppe zwei stereoisomere Alkohole (α -Form Fp 80 °C, β -Form 57 °C) und erweist sich so als die meso-Form von III. Das andere Isomere (Fp Hydrobromid 251 °C, Pikrat 179 °C), das die racem-Form von III darstellt, liefert bei der Reduktion, wie zu erwarten, einen einheitlichen Alkohol vom Fp 95 °C. Beide Propanone gehen beim Stehen in wäßriger Lösung bei pH 7–11 z.Tl. wechselseitig ineinander über.



³) Z. B. mit Acetessigsäure zu Isopelletierin; vgl. diese Ztschr. 61, 31 [1949].

⁴) Vgl. Vortragsreferat R. Rokohl, ebenda 62, 452 [1950].