

Silberkomplex-Verbindungen als Grundlage einer einfachen maßanalytischen Bestimmungsmethode für primäre aliphatische Mono- und Diamine sowie Aminosäuren

Von Dr. HANS BINDER, Rottweil/Neckar

Aus dem Forschungslaboratorium der Rottweiler Kunstseidefabrik A.G., Rottweil am Neckar

Lösliche Silbersalze geben mit prim. aliphatischen Diaminen und einigen prim. Monoaminen sowie mit Alkalisalzen von Aminosäuren Komplexverbindungen, wobei zwei Amino-Gruppen auf eine Molekel Silbersalz entfallen. Dies wird zur maßanalytischen Bestimmung von prim. Aminen, vor allem aber zur Bestimmung von Diaminen und Aminosäuren ausgenutzt. Der Titrationsendpunkt wird durch wenige Tropfen Kaliumchromat, Kaliumcarbonat oder Natronlauge erkennbar. Bei überschüssigem Silbersalz bildet sich rotes Silberchromat bzw. eine Trübung von Silbercarbonat bzw. Silberoxyd. Bei den Aminosäuren ist eine exakte Neutralisation der Carboxyl-Gruppe erforderlich, weshalb man gleichzeitig mit Natronlauge und Silbersalzlösung titriert. Eine geeignete Vorrichtung dazu wird beschrieben.

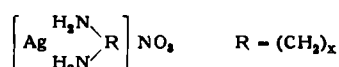
Einleitung

Silbersalze bilden mit Ammoniak Komplexverbindungen. So löst sich Silberchlorid in Ammoniak zu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$. Analog dem Ammoniak können auch organische Amine mit Silbersalzen Komplexe bilden. Man macht davon Gebrauch z. B. beim qualitativen Nachweis von Pyrimidon oder zur quantitativen Abscheidung des Histamins. Eingehend bearbeitet wurden die Komplexverbindungen vorwiegend mehrwertiger Metalle wie Cu, Co, Cr u. a. mit prim. aliphatischen Diaminen wie Äthylendiamin, wobei in den entspr. Metallammoniakaten zwei Molekeln Ammoniak durch eine Molekel Diamin vertreten werden.

Es war zu erwarten, daß sich auch in den Silberammoniakaten zwei Molekeln Ammoniak durch eine Molekel Diamin ersetzen lassen. Tatsächlich erhält man mit aliphatischen Diaminen farblose Komplexverbindungen, deren komplexes Kation so beständig ist, daß auf diesem Komplexbildungsvermögen eine einfache maßanalytische Bestimmung von aliphatischen primären Diaminen aufzubauen ist, die auch auf bestimmte primäre Monoamine sowie vor allem auf Aminosäuren ausgedehnt werden kann.

A) Untersuchungen an Diaminen

Versetzt man eine wäßrige Diamin-Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Kaliumchromat-Lösung mit Silbernitrat-Lösung, so bildet sich so lange kein rotes Silberchromat als noch nicht komplex gebundenes Diamin in der Lösung vorhanden ist. Erst wenn alles Diamin verbraucht ist, entsteht Silberchromat, dessen Auftreten den Endpunkt der Titration anzeigt. Die maßanalytische Bestimmung ähnelt der entspr. Halogentitration, nur daß bei der Diamin-Titration die Lösung klar bleibt und der Farbumschlag von gelb nach rot deutlicher ist als bei der Halogen-Titration. Eine Molekel Diamin tritt mit einer Molekel Silbernitrat zur Komplexverbindung zusammen, wie die titrimetrischen Ergebnisse beweisen. Es entsteht also:



Die Komplexverbindung läßt sich auch direkt isolieren. So kann man die Komplexverbindung zwischen Silbernitrat und Hexamethyldiamin durch Einengen der wäßrigen Lösung im Vakuum gewinnen. Die rein weißen Kri-

stalle sind aus wenig heißem Wasser gut umkristallisierbar; Fp 140–140,5 °C. Die Analyse des Silber-, Diamin- und Nitrat-Anteils bestätigt obige Zusammensetzung.

Die wäßrige Lösung der Komplexverbindung enthält nicht genügend freie Silber-Ionen, um mit dem vorhandenen Kaliumchromat rotes Silberchromat zu bilden. Die durch Spaltung des Komplexes in geringem Maße vorhandenen Silber-Ionen reichen aber aus, um mit Alkalihalogeniden oder Alkalicyaniden Silberhalogenid- bzw. Silbercyanid-Niederschläge zu erhalten. Für die Diamin-Titration ist es nahezu gleichgültig, ob viel oder wenig Kaliumchromat angewandt wird.

Zur Titration können nicht nur Silbernitrat, sondern auch andere wasserlösliche Silbersalze wie z. B. Silberperchlorat angewandt werden. Man kann sogar wasserunlösliches, frisch gefälltes Silberoxyd, das von Diaminen allmählich gelöst wird, verwenden (s. u.). Auch Silberchlorid wird von Diaminen analog wie von Ammoniak gelöst. Dasselbe Verhalten ist auch von einigen einfachen Aminen bekannt. Die Konzentration des Diamins darf zur Lösung von Silberchlorid oder Silberbromid nicht zu niedrig gewählt werden. In verdünnter Lösung spaltet sich der gebildete Komplex wieder und es fällt Silberhalogenid aus. Silberjodid wird von Diaminen ebenso wie von Ammoniak nicht gelöst.

Es ist nicht unbedingt notwendig, die Titration der Diamine in Gegenwart von Kaliumchromat auszuführen. Man kann auch einige Tropfen Natriumcarbonat- oder Kaliumcarbonat-Lösung zufügen. Den Endpunkt der Titration erkennt man an dem Auftreten einer Trübung durch ausgeschiedenes Silbercarbonat.

Schließlich kann man als Indikator auch wenige Tropfen n/10 Natriumhydroxyd-Lösung verwenden. Der Titrationsendpunkt wird durch die Bildung einer gelblichen Trübung, die allmählich in dunkles Silberoxyd übergeht, angezeigt. Der Komplex ist so stabil, daß er das Silber sogar der fallenden Wirkung der Lauge entzieht. Wichtig ist, daß wenig Natronlauge angewandt wird, da sonst die Titration an Genauigkeit einbüßt.

Besonders interessant ist das Titrationsergebnis von einem Polyamin wie Diäthylentriamin. Auch hier wird je Molekel trotz der drei Amino-Gruppen nur eine Molekel Silbernitrat verbraucht. Das Diäthylentriamin verhält sich wie ein primäres Diamin. Da im Diäthylentriamin zwei prim. und eine sek. Amino-Gruppe enthalten sind, spricht die Reaktion mit Silbernitrat nur auf die prim.

endständigen Amino-Gruppen an. Es gelingt daher, mit der erwähnten Titration auch die Polyamine zu bestimmen, die sonst schlecht und durch acidimetrische Titration nur ungenau erfaßt werden können.

Die einfachsten Diamine, die Hydrazine, lassen sich mit Silbersalz-Lösungen nicht titrieren, da sie stark reduzierend wirken. Die primären aromatischen Diamine wie zum Beispiel o- oder p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminotoluol oder Benzidin bilden mit Silbersalzen teilweise farbige schwer lösliche Verbindungen, die bei der Titration sofort ausfallen. Die aromatischen Diamine sind infolgedessen nach der Silbertitrationmethode maßanalytisch nicht erfaßbar.

Die neue Titrationmethode kann auch umgekehrt zur Bestimmung des Silber-Gehalts in Silbersalz-Lösung angewandt werden. Man titriert dann mit einer genau eingestellten Diamin-Lösung. Zweckmäßigerweise gibt man zuerst einen Überschuß an aliphatischem Diamin zu und titriert denselben mit Silbernitrat-Lösung bekannter Stärke zurück. Aus dem Verbrauch an Diamin-Lösung läßt sich die ursprünglich vorgelegene Silber-Menge unter Zugrundelegung der Zusammensetzung der Komplexverbindung errechnen.

Bei der Zugabe eines Überschusses an Silbernitrat zu einer aliphatischen Diamin-Lösung erhält man einen schnell dunkel werdenden Niederschlag, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde.

B) Untersuchungen an Monoaminen und Ammoniak

Auch primäre Monoamine geben mit Silbersalzen Komplexverbindungen. Cycloaliphatische und araliphatische primäre Monoamine wie Cyclohexylamin und Benzylamin lassen sich nach der gleichen Methode wie die Diamine titrieren. Je Molekel Silbernitrat werden bei den Monoaminen aber zwei Molekeln Monoamin komplex gebunden.

Überraschenderweise lassen sich einfache aliphatische primäre Monoamine wie Methyl-, Äthyl- und Propylamin nicht quantitativ durch Titration mit Silbernitrat erfassen. Dagegen kann man Ammoniak ohne weiteres mit Silbernitrat titrieren, sowohl bei Gegenwart von Kaliumchromat als auch einer ganz kleinen Menge Natronlauge als Titrationsindikator.

Rein aromatische primäre Monoamine lassen sich wie die aromatischen Diamine nicht mit Silbersalz-Lösungen titrieren.

Sekundäre Amine. Aliphatische und heterocyclische sekundäre Monoamine wie Dimethyl-, Diäthyl-, Dibutylamin und Piperidin verbrauchen ebenfalls etwas Silbersalz. Zum Unterschied von den primären aliphatischen Diaminen und titrierbaren aliphatischen primären Monoaminen ist der Silbersalzbedarf je Molekel sek. Amin nur noch gering. Die verbrauchte Menge Silbersalz steht in keinem festen stöchiometrischen Verhältnis zur Menge des angewandten sek. Amins. Von den niedersten Gliedern der aliphatischen sek. Amine wird fast kein Silbersalz mehr gebunden. Das erklärt auch das Verhalten des Diäthylentriamins, in welchem nur die endständigen prim. Amino-Gruppen, nicht aber die sek. Amino-Gruppe mit Silbersalz reagieren. Aromatische sek. Amine verbrauchen kein Silbersalz.

Tertiäre Amine, gleichgültig ob aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Natur, geben keine Komplexverbindungen mit Silbersalzen. Die beschriebene neue maßanalytische Methode kann also auch zur Unterscheidung prim. Amine von tert. Aminen und in beschränktem Umfang auch von sek. Aminen dienen sowie zur quantitativen Erfassung prim. aliphatischer Diamine, cycloaliphatischer und araliphatischer primärer Monoamine neben tert. Aminen.

Die Bestimmung der mit Silbersalz-Lösungen titrierbaren Diamine und Monoamine soll bei Gegenwart von

Kaliumchromat nur in Wasser und nicht in Gegenwart von Lösemitteln wie Methanol oder Aceton ausgeführt werden, da sonst zu niedrige Werte gefunden werden. Wählt man aber einige Tropfen n/10 Natronlauge als Indikator, kann man auch in methanolischer Lösung oder in einer Lösung in Glykol titrieren.

C) Andere Stoffe mit NH₂-Gruppen. Bestimmung freien Diamins neben Diaminsalzen

Säureamide, ebenso ringförmige Säureamide wie Lactame, ferner Urethane und Oxime geben mit Silbersalzen in wäßriger Lösung keine Komplexverbindung. Es ist daher möglich, aliphatische primäre Diamine sowie titrierbare Monoamine neben Säureamiden titrimetrisch zu erfassen, was zur Kontrolle von Amidierungsvorgängen wertvoll ist.

Die Salze der titrierbaren prim. Amine und Diamine mit Mineralsäuren oder organischen Säuren gehen mit Silbersalzen keine Komplexbildung ein. Man kann daher freies Monoamin bzw. Diamin bei Gegenwart von Kaliumchromat neben den entsprechenden Salzen der Amine einwandfrei durch Titration mit Silbernitrat bestimmen. Man titriert so, als ob kein Aminsatz vorliegen würde. Ist aber ein Aminsatz mit Halogenwasserstoffsäure, Blausäure oder Rhodanwasserstoffsäure neben freiem Diamin oder Amin vorhanden, so fällt zunächst Silberhalogenid, Silbercyanid oder Silberrhodanid aus unter Bildung des nicht titrierbaren salpetersauren Salzes des betreffenden Amins, wenn man mit Silbernitrat titriert. Ohne Umschlag des Indikators (Kaliumchromat) geht die Titration weiter bis auch das freie Amin bzw. Diamin unter Bildung der Silberkomplexverbindung verbraucht ist. Erst dann folgt der Titrationsendpunkt unter Bildung von rotem Silberchromat. Handelt es sich um ein Gemisch eines aliphatischen Diamins und des neutralen chlorwasserstoffsäuren Salzes desselben, so werden je Mol Chlorhydrat 2 Mole Silbernitrat und je Mol Diamin nur 1 Mol Silbernitrat verbraucht. Aus dem Gesamtverbrauch an Silbernitrat läßt sich die anteilmäßige Zusammensetzung des untersuchten Gemisches an Diamin und neutralem Chlorhydrat errechnen. Liegt ein Gemisch von Hexamethyldiamin und neutralem Hexamethylen-diaminchlorhydrat vor, so gilt, wenn E die Einwaage des Gemisches in g, a die gesamte Menge an verbrauchter n/10 Silbernitrat-Lösung und x der Diamin-Anteil in g ist, folgende Beziehung:

$$x = 5,395 E - 0,051 a$$

Es ist wichtig, den Gesamtverbrauch a an Silbernitrat möglichst genau zu bestimmen, da schon geringe Titrationsfehler große Abweichungen bei der rechnerischen Ermittlung bedingen. Für andere Diamine oder Monoamine ist die Formel analog aufzustellen, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei Monoaminen 2 Mole auf 1 Mol Silbernitrat kommen.

Da die Silbersalz-Aminkomplexverbindung mit Alkalihalogenid, Cyanid oder Rhodanid in das entsprechende Silbersalz und freies Amin zerfällt, ist die Volhardsche Titration mit Silbernitrat und Rhodanid bei Gegenwart von Eisen(III)-salzen, wie sie zur Halogenbestimmung angewandt wird, zur Titration von Aminen ungeeignet. Dagegen kann man, wenn man den rechnerischen Weg nicht wählen will, eine Probe des zu untersuchenden Substanzgemisches von Amin und Aminhalogenid nach Volhard auf den Halogengehalt untersuchen und anschließend eine zweite Probe des Gemisches mit Silbernitrat titrieren bei Gegenwart von Kaliumchromat. Zieht man den Silbernitrat-Titrationswert nach Volhard vom Silbernitrat-

Titrationwert nach der vorliegenden Methode ab, so erhält man den Silbernitrat-Verbrauch für das im Gemisch enthaltene freie Amin.

Bei basischen Diaminsalzen, in welchen eine Amino-Gruppe mit einer Säure zum Ammoniumsalz umgesetzt ist, bildet nur die andere freie Amino-Gruppe mit Silber-salzen Komplexe. Dabei kommen auf eine Molekel Silber-nitrat zwei Molekeln basisches Diaminsalz.

Reines Ammoniumcarbonat gibt mit Silbersalzen keine Komplexverbindung, wohl aber das Ammoniumcarbamat. Man kann infolgedessen den Carbamat-Anteil im tech-nischen Ammoniumcarbonat nach der neuen Titrations-methode gemeinsam mit freiem Ammoniak bestimmen.

D) Bestimmung von Aminosäuren

Gleich den Aminsalzen sind auch die Aminosäuren nicht direkt titrierbar, weil ihre Amino-Gruppen durch die Carboxyl-Gruppen neutralisiert werden. Stellt man das Alkalisalz der Aminosäure her, neutralisiert also die Carboxyl-Gruppe, so verhalten sich die Aminosäuren wie primäre Amine und bilden mit Silbersalzen Komplexe. Wieder kommt auf zwei NH_2 -Gruppen ein Atom Silber. Arbeitet man mit einem Überschuß von Alkali, so tritt die Bildung des Silberoxyds zu spät auf, da ein kleiner Teil desselben in überschüssiger Natronlauge löslich ist. Gibt man zu wenig Lauge zu, so erhält man zu niedrige Werte. Eine genaue Neutralisierung der Aminosäuren ist also unerläßlich. Die acidimetrische Titration der Aminosäuren nach den bekannten Verfahren ist aber nicht sehr genau. Man kann sie leicht umgehen, wenn man gleichzeitig mit Natronlauge und Silbernitrat titriert, und zwar mit einer doppelt so starken Natronlauge wie der Silbernitrat-Lösung entspricht, am besten mit 0,2 n NaOH und 0,1 n Silber-nitrat-Lösung, weil bei Monoaminosäuren zwei Amino-Gruppen und daher zwei Molekeln Aminosäure mit einer Molekel Silbernitrat die Komplexverbindung eingehen.

Liegt eine Aminosäure mit mehreren Carboxyl-Gruppen und nur einer Amino-Gruppe vor (z. B. Asparaginsäure), so muß man die Konzentration der Natronlauge gegenüber dem Silbernitrat nochmals verdoppeln, so daß z. B. 0,4 n NaOH- und 0,1 n Silbernitrat-Lösung zu verwenden wäre.

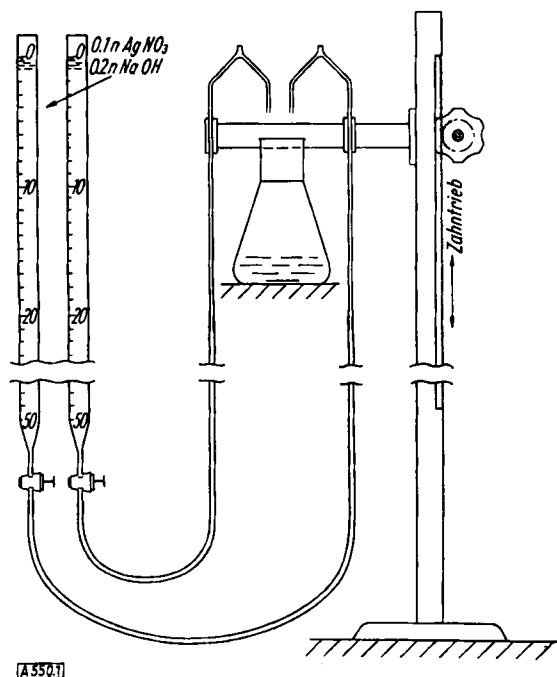


Bild 1

Apparatur zur maßanalytischen Bestimmung von Aminosäuren

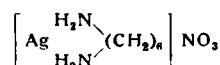
Zur exakten Ausführung dieser Doppeltitration wählt man zwei Büretten gleicher Weite und gleicher Abstände der Kalibrierungsstriche. Die Bürettenausläufe versieht man mit Schläuchen, die in gebogene Glasausläufe mit gezogener Spitze und Entlüftungsöffnung am höchsten Punkt des Bogens enden. Die höchsten Stellen der gebogenen Glasausläufe werden genau gleich hoch an einer Klammer befestigt, welche mit einem Stativ in Verbindung steht. Mit Hilfe einer Zahnstange und eines entsprechenden Zahntriebs am Stativ kann man die beiden Glasausläufe gleichmäßig miteinander absenken, so daß das Niveau der Lösungen in den Büretten ebenfalls in gleichem Maße abnimmt. So gelingt es, eine genaue und gleichmäßige Dosierung der beiden Titrationsflüssigkeiten gleichzeitig zu erzielen. Bild 1 zeigt das Prinzip dieser Anordnung. Titriert man so Aminosäuren, so laufen Neutralisation und Komplexbildung stets parallel. Beim ersten Tropfen überschüssiger Natronlauge bzw. überschüssigen Silbernitrats bildet sich sofort eine Trübung, welche schnell in Silberoxyd übergeht. Der Augenblick, in welchem die Trübung eintritt, ist der Endpunkt der Titration. Die Genauigkeit der Bestimmung der Amino-säuren auf die geschilderte Art ist beträchtlich.

Wie erwähnt, bilden Lactame mit Silbernitrat in wäßriger Lösung keine Komplexverbindungen. Es ist daher möglich, den Aminosäure-Gehalt in Lactamen oder umgekehrt den Lactam-Gehalt in Aminosäuren zu ermitteln. Das ist von praktischer Bedeutung für die Untersuchung der ω -Aminocapronsäure und des Caprolactams.

Experimenteller Teil

1.) Komplexverbindung zwischen Silbernitrat und Hexamethyldiamin: Man versetzt eine Lösung von 7,4 g reinem dest. Hexamethyldiamin in Wasser mit einer wäßrigen Lösung von 10,8 g Silbernitrat, wobei Wärme frei wird. Nach Filtration von etwa ausgefallenen geringen Mengen dunkler Flöckchen engt man im Vakuum bei 40 °C ein. Mit zunehmender Konzentrierung scheidet sich die Verbindung allmählich ab. Man kristallisiert aus wenig heißem Wasser um und erhält rein weiße Kristalle. Man filtriert, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet bei 78 °C im Vakuum. Die Verbindung färbt sich am Licht allmählich dunkel; Fp 140–140,5 °C.

Die analytischen Daten beweisen folgende Formulierung:



2.) Titration von Äthylendiamin mit Silbernitrat. Angewandt je 10 cm³ einer 0,09 molaren Äthylendiamin-Lösung = 0,0540 g Äthylendiamin.

Verbrauch n/10 AgNO₃: (Indikator 5 Tropfen 1proz. K₂CrO₄-Lsg.) } 9,00 cm³
Verbrauch n/10 AgNO₃: (Indikator 0,2 cm³ 5proz. K₂CO₃-Lsg.) } 9,02 cm³

Das entspricht: (Mittelwert) 0,05406 g.

Verbrauch n/10 H₂SO₄: (Methylrot) 18,00 cm³.

Das entspricht: 0,0540 g.

Die Titration von Hexamethyldiamin mit Silbernitrat in Gegenwart von Kaliumchromat bzw. Kaliumcarbonat bzw. Natronlauge im Vergleich mit der Säuretitration gab ähnlich übereinstimmende Werte.

3.) Titration von freiem Hexamethyldiamin neben Hexamethyldiaminsulfat: Angewandt 0,1 molare Hexamethyldiamin-Lösung: 9,83 cm³.

Zugesetzt 0,1 normale H₂SO₄: 5,0 cm³.

Im Gemisch sind also noch vorhanden: 7,33 cm³ Diamin-Lsg.

Verbrauch n/10 AgNO₃: 7,35 cm³.

Das entspricht: 100,2 % d.Th.

4.) Titration von freiem Hexamethyldiamin neben Hexamethyldiamin-ohlorhydrat mit Silbernitrat: Angewandt 0,1 mol. Hexamethyldiamin-Lösung 19,75 cm³.

Zugesetzt an 0,1 normaler HCl: 10,0 cm³.

Das entspricht: Hexamethyldiamin 0,1711 g

Diaminohlorhydrat 0,0945 g

Zusammen: 0,2656 g

Verbrauch an n/10 AgNO₃: 24,75 cm³.

Errechnung des theoret. Verbrauchs an n/10 AgNO₃:

10 cm³ n/10 HCl verbrauchen 10 cm³.

An freiem Diamin sind noch vorhanden: 19,75–10/2 = 14,75 cm³

Theoretischer Gesamtverbrauch an AgNO₃: 24,75 cm³.

Die Werte stimmen vollkommen überein.

5.) Titration einer Silbernitrat-Lösung mit genau eingestellter Hexamethyldiamin-Lösung: Angewandt

n/10 AgNO₃-Lösung: 10,0 cm³. Zugesezt 0,1 molarer Hexamethylendiamin-Lösung: 11,0 cm³. Rücktitration mit genau 0,1 n AgNO₃-Lösung (Kaliumchromat): 1,02 cm³. Errechnet als Verbrauch an m/10 Hexamethylendiamin-Lösung 9,98 cm³.

Das Ergebnis stimmt also befriedigend mit der vorhandenen Silbernitrat-Menge überein.

6.) Titration von Benzylamin mit Silbernitrat-Lösung: Angewandt: Je 10 cm³ wäßrige Lösung von Benzylamin. In 10 cm³ sind enthalten auf Grund der Säuretitration: 0,04708 g. Verbrauch an n/10 AgNO₃ (K₂CrO₄ als Indikator): 2,1; 2,2; 2,2; 2,2; 2,2, Mittelwert: 2,18 cm³. Das entspricht: 0,04665 g oder 99,1 % d.Th.

7.) Bestimmung von Glykokoll: Es wurde die oben beschriebene Apparatur zur gleichzeitigen Titration mit Silbernitrat und Natronlauge verwendet. Benutzt 0,1 n Silbernitrat-Lösung und 0,2 n Natronlauge; kein Indikator. Beim ersten Tropfen überschüssiger Lösung tritt eine Trübung auf.

Je 10 cm³ einer Lösung von 14,89 g Glykokoll in 1000 cm³ H₂O = 0,1489 g Glykokoll.

Verbrauch an n/10 AgNO₃ bzw. n/5 NaOH: 9,95; 9,95 cm³, Mittelwert: 9,95 cm³. Das entspricht: 0,1492 g Glykokoll oder 100,2 % d.Th.

Entsprechende Versuche mit Alanin, γ-Aminobuttersäure und ω-Aminocaprinsäure gaben gleich gute Ergebnisse.

8.) ω-Aminocaprinsäure neben größeren Anteilen von Caprolactam. Einwaage: ω-Aminocaprinsäure 100proz.: 0,2463 g + Caprolactam techn.: 0,2204 g. Verbrauch an n/10 AgNO₃ bzw. n/5 NaOH: 9,55 cm³. Das entspricht an ω-Aminocaprinsäure: 0,2500 g oder 101,2 % d.Th.

Der etwas höher gefundene Wert an ω-Aminocaprinsäure rührt von einem gewissen Gehalt des technischen Caprolactams an ω-Aminocaprinsäure her.

9.) Bestimmung von p-Aminobenzoesäure. Die Titration wurde wie beim Glykokoll ausgeführt, jedoch verursacht schon der erste Tropfen Silbernitrat-Lösung bzw. Natronlauge eine schwache Trübung, die sich bei weiterer Titration nicht verstärkt. Der Titrationsendpunkt ist in einer plötzlichen Gelbrosa-Färbung deutlich erkennbar. Jeder weitere Tropfen Titrationslösung ruft starke Trübung hervor. Nach einiger Übung macht die Titration auch von p-Aminobenzoesäure keinerlei Schwierigkeiten mehr.

Einwaage: 0,3405 g. Verbrauch an n/10 AgNO₃ bzw. n/5 NaOH: 11,90 cm³. Das entspricht an p-Aminobenzoesäure: 0,3261 g oder 95,7 %. Die p-Aminobenzoesäure ist also 95,7proz.

Eingeg. am 4. Januar 1954 [A 550]

Zur maßanalytischen Eisen-Bestimmung nach vorangegangener Reduktion mit Zinn(II)-chlorid

Von PETER WEHBER

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Metallhütte Mark A.-G., Hamburg-Wilhelmsburg

Eisen(II)-Lösungen, durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid erhalten, können schnell und genau mit Hilfe von zwei Redox-Indikatoren titriert werden. Mit einer Kaliumdichromat-Maßlösung wird zuerst der Zinn(II)-Überschuß gegen Kakothelin oxydiert. Anschließend ermittelt man den Eisen-Gehalt durch Titration gegen Diphenylaminsulfonsäure

Bei der volumetrischen Einzelbestimmung des Eisens reduziert man meist die Eisen(III)-Ionen mit Zinn(II)-chlorid. Der Überschuß an Reduktionsmittel wird durch Zusatz von Quecksilber(II)-chlorid oxydiert. Bei dieser Arbeitsweise treten u. a. folgende Nachteile auf:

a) Die salzsaure Eisen(III)-salzlösung muß auf ein kleines Volumen eingeeengt werden, damit die Gelbfärbung der Chloroform- (III)-Ionen deutlich sichtbar wird, da sie bei der Reduktion als Indikator dienen.

b) Der Endpunkt der Zinn(II)-chlorid-Zugabe ist nicht sehr scharf erkennbar.

c) Bei einem etwas zu großen Überschuß an Zinn(II)-chlorid entsteht ein kräftiger Quecksilber(I)-chlorid-Niederschlag oder sogar eine Quecksilber-Abscheidung. Beide verursachen durch Reduktion zu hohe Ergebnisse.

Diese Nachteile sind zu umgehen, wenn das Quecksilber(II)-chlorid durch ein anderes Oxydationsmittel ersetzt wird. Zweckmäßig wählt man hierfür die für die Eisen-Titration vorgesehene oxydierende Maßlösung. Doch muß jetzt ein Indikator den Endpunkt der Zinn(II)-Oxydation anzeigen. Dieser Redox-Indikator soll umschlagen, bevor die Eisen(II)-Ionen oxydiert werden. Anschließend titriert man die Eisen(II)-Ionen gegen einen zweiten Redox-Indikator.

Schwierig ist es, einen geeigneten Redox-Indikator für den ersten Umschlag zu finden. So oxydieren Titus und Sill^{1, 2)} den Zinn(II)-chlorid-Überschuß mit einer Kaliumdichromat- bzw. Cer(IV)-sulfat-Maßlösung gegen Molybdatkieselsäure. Leider wird die Bestimmungsmethode dadurch wieder kompliziert. Der Indikatorumschlag ist nicht besonders deutlich und muß, vor allem bei kleineren Eisen-Mengen, unter einer Fluoreszenzlampe be-

obachtet werden. Kurz vor dem Endpunkt muß man sehr langsam titrieren (1 Tropfen pro $\frac{1}{2}$ bis 1 min). Schließlich muß die Molybdatkieselsäure vor der eigentlichen Eisen-Titration durch 20 min Kochen in schwefelsaurer Lösung zerstört werden.

Schließlich wurde im Kakothelin, einem Nitroprodukt des Brucins, ein geeigneter Indikator gefunden. Nach Syrokomskij und Silaeva³⁾ soll sein scheinbares^{4, 5)} Redox-Potential, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode, bei etwa + 0,4 V liegen. Oxydiert sieht es gelb aus, die vermutlich zur Nitroso-Verbindung reduzierte Form ist rotviolett. Diese Redox-Stufe ist nach Lang⁶⁾ reversibel. Wahrscheinlich wird die violette Nitroso-Form in zweiter Stufe irreversibel in die farblose Amino-Gruppe überführt. Durch Zinn(II)-chlorid in 1n Salzsäure wird bei Zimmertemperatur die reduzierte Form der reversiblen Stufe schnell, die der irreversiblen Stufe hingegen nur sehr langsam erreicht⁶⁾. Der Indikator widersteht in kalter Lösung starken Oxydationsmitteln. Die Farbumschläge der Redox-Indikatoren, die für die nachfolgende Titration des Eisens hauptsächlich benutzt werden (Diphenylaminsulfonsäure, Phenyl-anthranilsäure und Ferroin), werden durch die Gelbfärbung des Kakothelins nicht gestört. Als Beispiel für die verschiedensten maßanalytischen Bestimmungsmöglichkeiten des Eisens nach vorangegangener Reduktion mit Zinn(II)-chlorid sei hier die Titration mit einer Kaliumdichromat-Maßlösung eingehender beschrieben.

¹⁾ V. S. Syrokomskij u. E. V. Silaeva, Betriebs-Lab., Moskau 15, 1015 [1949].

²⁾ E. H. Swift: A system of chemical analysis, New York 1939, Prentice-Hall, S. 540.

³⁾ G. Charlot, Analyt. chim. Acta 2, 150 [1948].

⁴⁾ R. Lang, Z. analyt. Chem. 128, 167 [1948].

¹⁾ A. C. Titus u. C. W. Sill, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13 416 [1941].

²⁾ A. C. Titus u. C. W. Sill, Ind. Engng. Chem. 14, 121 [1942].