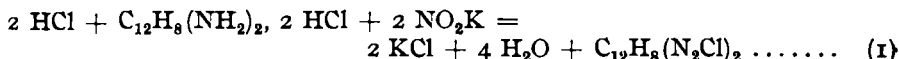


## 211. J. A. Atanasiu und A. I. Velculescu: Potentiometrische Bestimmung von Benzidin durch Diazotierung.

(Eingegangen am 2. Juni 1932.)

Die quantitative Bestimmung von Benzidin wird ausgeführt, indem man eine Lösung von salzsaurem Benzidin mit einer titrierten Lösung von Kaliumnitrit kalt diazotiert. Das Ende der Reaktion:



erkennt man durch wiederholtes Tüpfeln mit Jodkalium-Stärke-Papier.

Wir haben nun versucht, diese nicht sehr genaue Methode in eine streng wissenschaftliche umzuarbeiten, wobei wir uns vornahmen, als Indicator für die Erkennung des Reaktions-Endes den Potentialsprung, welcher durch quantitative Diazotierung von Benzidin hervorgerufen wird, anzuwenden.

Da neuerdings die Anwendung von Benzidin in der analytischen Chemie eine große Steigerung erfahren hat, so muß eine strenge Methode zu seiner quantitativen Bestimmung sowohl in bezug auf die Herstellung titrierter Lösungen als auch die Prüfung seiner Reinheit von hervorragender Wichtigkeit sein.

### Arbeitsmethode.

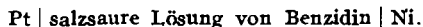
Die Grundlösung für unsere Versuche war eine wäßrige  $m/_{10}$ -Lösung von salzsaurem Benzidin mit 4 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) auf 100 ccm Lösung, d. h. die geringste Menge, in welcher sich das Benzidin vollständig löst. Diese Lösung diente weiterhin zur Herstellung verschiedener Verdünnungen, die je nach Bedarf bis zu  $m/_{400}$  gingen.

Das zu unseren Untersuchungen verwendete Benzidin war von Merck „pro analysi“, garantiert rein nach E. Merck: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 1922.

Als Titrationsflüssigkeit diente eine  $m/_{10}$ -Lösung von Kaliumnitrit, welche mit  $n/_{10}$ - $\text{MnO}_4\text{K}$  potentiometrisch bestimmt wurde<sup>1)</sup>.

Als potentiometrisches Dispositiv verwendeten wir das von Boutty nach der Methode Poggendorff, als Elektroden-System das bimetallische Platin-Nickel, welches von uns als sehr empfindlich sowohl bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen als auch in Reaktionen mit Niederschlags-Bildung erkannt wurde<sup>2)</sup>.

Das potentiometrische Titrations-Element hatte also folgende Form:



Nickel bildete immer den negativen Pol des Elementes, Platin den positiven.

Der Salzsäure-Gehalt der Benzidin-Lösung ist von größter Bedeutung für die potentiometrische Titration. Eine zu schwach saure Lösung trübt sich sofort, und der Potentialsprung gibt dann gar keinen Aufschluß über das Reaktions-Ende. Zu stark salzsaure Lösungen verursachen dieselbe Unsicherheit, d. h. zu kleine Potentialsprünge gegen Ende der Reaktion. Aus unseren Versuchen geht hervor, daß sich die besten Ergebnisse mit Lösungen, welche 10% HCl enthalten, erzielen lassen. Alle folgenden Bestimmungen beziehen sich also auf diesen Säure-Gehalt.

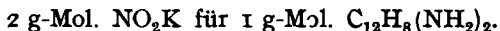
<sup>1)</sup> J. Atanasiu, Bul. Soc. Rom. Stiinte 20, Heft 1—3 [1927].

<sup>2)</sup> J. Atanasiu u. A. Velculescu, Ztschr. analyt. Chem. 85, 120—38 [1931].

Tabelle I: Titration von 5 ccm  $m_{10}$ -salzsaurem Benzidin, auf  $m_{100}$  verdünnt, mit 10% HCl bei 24°.

ccm $m_{10}$ -NO <sub>2</sub> K .	0	2	4	6	8	9.8	9.9	10	10.2	11
Millivolt . . . . .	760	750	751	759	779	810	815	870	881	891

Wie man sieht, wird das Reaktions-Ende ziemlich deutlich angezeigt und fällt genau mit den aus Gleichung 1 theoretisch gegebenen Werten zusammen, d. h.:



Es ist bekannt, daß Diazotierungen bei niedriger Temperatur ausgeführt werden, um das gebildete Produkt vor Zersetzung zu bewahren. Die von uns ausgeführten potentiometrischen Bestimmungen zeigten uns aber, daß die Lage des Umschlagpunktes der Titrationskurve (und folglich auch das Reaktions-Ende) immer dieselbe bleibt für eine beliebige Temperatur zwischen 10° und 80° mit dem Unterschied, daß der Potentialsprung mit der Temperatur wechselt. Unsere Beobachtungen zeigten uns weiter, daß der besterkennbare Potentialsprung, d. h. 160 Millivolt, um 60° herum liegt, also 3-mal größer ist als bei 24°, wie es aus Tabelle II ersichtlich ist.

Tabelle II.

ccm $m_{10}$ -NO <sub>2</sub> K .	0	2	4	6	8	9.8	9.9	10	10.2	11
Millivolt . . . . .	636	674	716	716	722	731	733	895	904	916

Wir sehen deshalb die Temperatur von 60° als die entsprechendste für die potentiometrische Titration von Benzidin an.

Über 80° schwimmt der Umschlagspunkt, über 90° verschwindet er gänzlich. Übrigens ist bekannt, das beim Kochen das Diazoprodukt des Benzidins in Diphenol übergeht.

Die Titration wurde sehr langsam ausgeführt, weil sich besonders anfangs das Potential nur allmählich einstellt. Beim Einführen des Reaktivs in die Benzidin-Lösung beobachten wir ein starkes Ansteigen des Potentials, hierauf fällt es im Verlaufe von 1—2 Min. auf seine ursprüngliche Stellung zurück und verharrt dort. Das Anfangspotential des Elementes:

Pt | salzsaure Lösung von Benzidin | Ni

schwankt um 740 Millivolt.

Je mehr wir uns dem Reaktions-Ende nähern, umso rascher stellen sich die Potentiale ein.

Diese Beobachtungen stimmen vollkommen mit denen Müllers<sup>3)</sup> überein, welcher denselben Vorgang bei der Diazotierung von Anilin, Toluidin und Oxy-toluidin mit Natriumnitrit feststellte<sup>3)</sup>. Es ist wahrscheinlich, daß die Diazotierung, besonders anfänglich, verhältnismäßig langsam verläuft, und daß die sofort nach Zusatz des Reaktivs abgelesenen Potentiale dem Überschuß an Kaliumnitrit entsprechen.

Aus unseren Beobachtungen haben wir festgestellt, daß man zu Beginn der Titration ungefähr 2 Min. zwischen dem Zusatz des Kaliumnitrits und dem Ablesen des Potentials verstreichen lassen muß. Gegen Reaktions-Ende kann man bei kleinen Mengen NO<sub>2</sub>K in der Benzidin-Lösung die Ablesung fast unmittelbar vornehmen.

<sup>3)</sup> E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **81**, 662 [1925].

Die Anfangs- und Endform der Titrationskurve kann man aus Tabelle III ersehen; die Endpotentiale zeigen die endgültige Lage an und bilden deshalb die eigentliche Titrationskurve. Die Titration wurde bei 50° ausgeführt.

Tabelle III.

ccm $m_{10}$ -NO <sub>2</sub> K .	0	2	4	6	8	9	9.8	10	10.2	11
Anfangs-Potentiale (Millivolt)	741	807	807	807	817	855	874	921	931	950
End-Potentiale (Millivolt) . . .	741	741	741	741	741	743	836	921	931	950

Die Bestimmung von Benzidinsulfat: Unsere Arbeiten haben bewiesen, daß man das Sulfat ebenso leicht potentiometrisch bestimmen kann wie das Benzidin selbst. In der 10-proz. salzsauren Lösung, welche für die obigen Titrations dienste, löst sich bei genügender Verdünnung das Benzidinsulfat selbst in der Kälte restlos auf und kann dann genau nach obigen Angaben titriert werden. Die Titration zeigt uns selbstverständlich die Gesamtmenge des Benzidins an.

Tabelle IV: Potentiometrische Titration von 5 ccm  $m_{10}$ -Benzidin + 5 ccm  $m_{10}$ -Benzidinsulfat in 10-proz. HCl mit Kaliumnitrit bei 20°.

ccm $m_{10}$ -NO <sub>2</sub> K . . . . .	0	2	4	6	9	9.8	9.9	10	11
Millivolt . . . . .	636	712	758	765	792	830	872	922	925

Man erhält einen einzigen Umschlagspunkt, welcher dem Gesamt-Benzidin in der Lösung entspricht. Wie man sieht, haben die Anionen SO<sub>4</sub>-- und Cl- weder einen Einfluß auf die Lage dieses Punktes noch auf die Elektrotitration im allgemeinen. Genau so verhält sich das Anion NO<sub>3</sub>-.

Institut für industrielle Chemie der Universität Bukarest.

## 212. W. Hieber und F. Mühlbauer: Derivate der Eisencarbonyle mit *o*-Phenanthrolin (XV. Mitteil. über Metallcarbonyle<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Mai 1932.)

Das Prinzip der Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Komplexbildung wird besonders vorteilhaft in solchen Fällen angewandt, bei denen die Bindung zwischen den komplexbildenden Komponenten, Salz und neutralen Molekülen, durch einen Nebervalenzring zustandekommt<sup>2)</sup>. Neben diesem rein sterischen Moment ist für die stabilisierende Wirkung noch die energetische Größe der Festigkeit der Bindung der betr. Molekül-Komponenten wesentlich. Pyridin gibt so bekanntlich infolge der besonders ausgeprägten „spezifischen Affinität“ des Pyridin-Stickstoffs gegenüber Metallsalzen bereits recht beständige Salzkomplexe. Beim *o*-Phenanthrolin sind nun beide Effekte vereinigt: Die Anwesenheit zweier Pyridin-Stickstoffatome, die zugleich die Bildung eines 5-gliedrigen Nebervalenzrings ermöglichen, bedingt eine ganz erhebliche Stabilisierung an sich labiler Ver-

<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: W. Hieber u. H. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 174 [1932].    <sup>2)</sup> W. Hieber u. F. Sonneck, B. **61**, 555, 558 [1928].