

Chem. **66**, 2499 (1962). — [5] SIEGEL, S., and H. S. JUDEIKIS: J. Chem. Phys. **42**, 3060 (1965). — [6] WRIGHT, M. R., R. P. FROSCHE, and G. W. ROBINSON: J. Chem. Phys. **33**, 934 (1960). — [7] ZANDER, M.: Chem.-Ing.-Techn. **37**, 1010 (1965). — Angew. Chem. Internat. Edn. **4**, 930 (1965). — [8] ZANDER, M.: Naturwissenschaften **52**, 559 (1965). — [9] ZANDER, M.: Erdöl u. Kohle **19**, 278 (1966)

Dr. M. ZANDER
Rütgerswerke und Teerverwertung AG.
Castrop-Rauxel

Beitrag zur Bestimmung von Schwefeldioxid mit Pararosanilin und Formaldehyd

F. NIETRUCH und K.-E. PRESCHER

Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Berlin-Dahlem

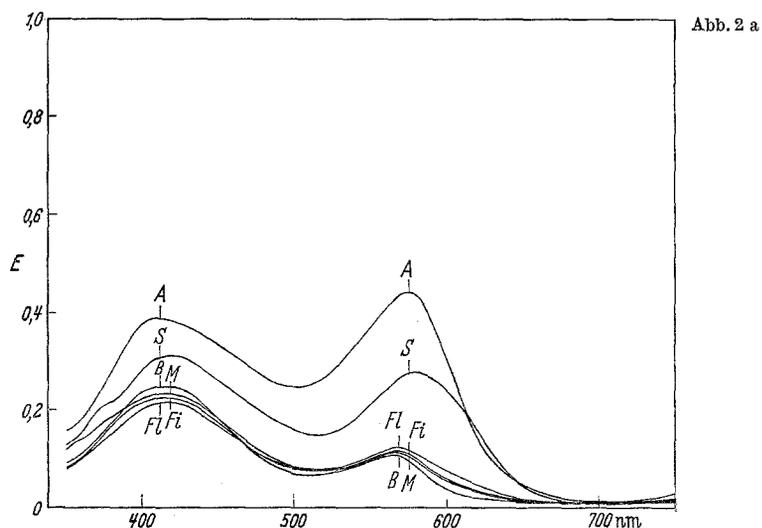
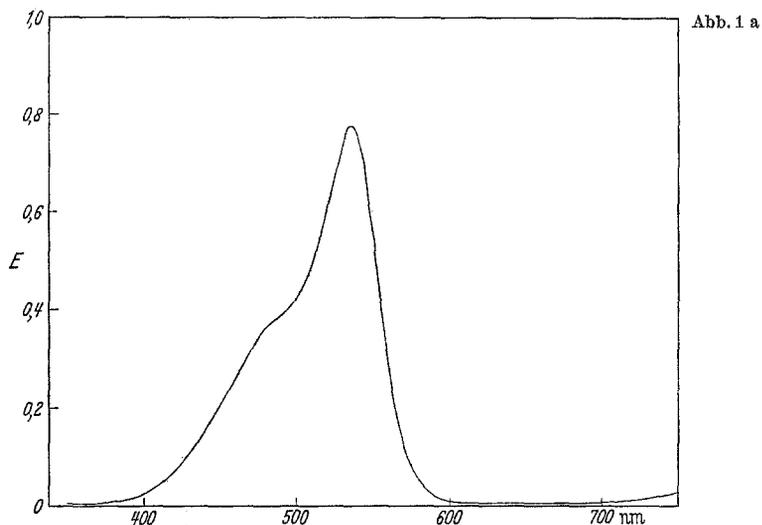
Eingegangen am 22. Juni 1966

Summary. The suitability of various commercial pararosaniline reagents for the SO₂ determination by the WEST and GAEKE method was studied. The absorption spectra of the pararosaniline reagents in neutral and hydrochloric solutions, and the spectra of the dyestuffs developed by formaldehyde, dichlorosulphitomercurate and hydrochloric pararosaniline solution were compared. In spite of different behaviour in hydrochloric solution, the pararosaniline reagents studied were suitable for the SO₂ determination. The importance of a control of pararosaniline reagents and the influence of dyestuff developing time for the reproducibility of results were pointed out.

Einleitung

Das Verfahren von WEST u. GAEKE [5] zur Bestimmung von niedrigen Schwefeldioxid-Konzentrationen in der Luft beruht auf folgendem Prinzip: Bei der Probenahme wird Schwefeldioxid in einer vorgelegten Natriumtetrachloromercurat-Lösung als Sulfitkomplex gebunden. Die auf Zusatz von Formaldehyd und salzsaurer Pararosanilinlösung entstehende intensive Rotfärbung¹ ist der SO₂-Konzentration proportional und wird photometrisch bestimmt. Die Methode ist in der Luftanalytik allgemein bekannt und gilt als genau und zuverlässig. Später erschienene Veröffentlichungen [1,3] und eigene Erfahrungen ergaben jedoch, daß bei dem West-Gaeke-Verfahren mit verschiedenen Fehlermöglichkeiten zu rechnen ist.

¹ NAUMAN, WEST, TRON u. GAEKE jr. [2] nehmen an, daß sich bei dieser Reaktion eine gefärbte Sulfonsäure bildet, die nach einiger Zeit wieder zerfällt. Wir übernehmen im folgenden diese Bezeichnung.



Wir untersuchten verschiedene Pararosanilin-Präparate auf ihre Verwendbarkeit für die SO_2 -Bestimmung nach WEST u. GAEBKE. Die Ergebnisse scheinen uns von allgemeinem Interesse zu sein.

Experimenteller Teil

Für unsere vergleichenden Versuche wurden handelsübliche Pararosanilin-Präparate der Firmen F. Fisher Scientific Co. (Fi), Fluka AG Chemische Fabrik Buchs SG (Fl), E. Merck AG Darmstadt (M) und Serva-Entwicklungs-labor v. Grothe u. Co. (S) verwendet. Da uns nicht bekannt

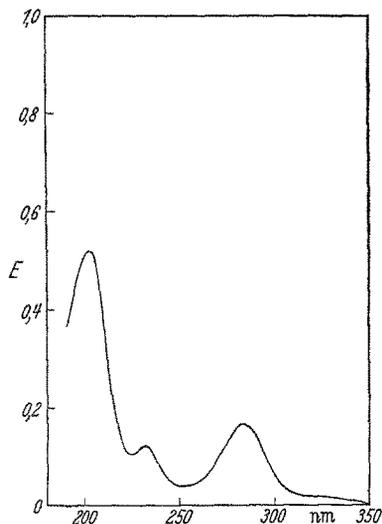


Abb. 1 b

Abb. 1a und b. Pararosanilinmonohydrochlorid in wäßriger Lösung. a Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich; b Absorptionsspektrum im ultravioletten Bereich (Konzentration: 3,3 mg/l, Schichtdicke: 1 cm, Vergleichslösung: Wasser)

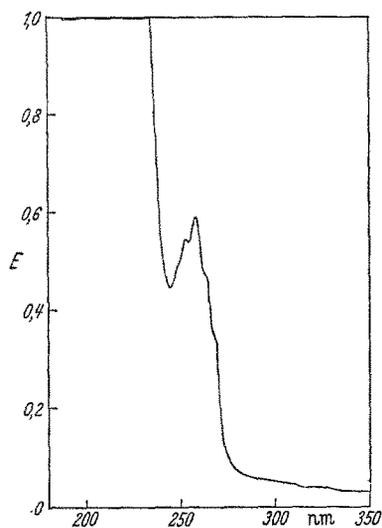


Abb. 2 b

Abb. 2a und b. Pararosanilin in salzsaurer Lösung. a Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich (Konzentration: 43 mg/100 ml Lösung, Schichtdicke: 1 cm, Vergleichslösung: Wasser); b Absorptionsspektrum im ultravioletten Bereich (Konzentration: 43 mg/100 ml Lösung, Schichtdicke: 0,5 cm, Vergleichslösung: Wasser)

war, nach welchem Verfahren diese Farbstoffe hergestellt wurden, bezogen wir zwei Präparate (A und B) in die Untersuchungen ein, bei denen durch den Synthesegang Isomerenfreiheit gewährleistet sein sollte².

Zunächst wurden die Spektren der in Wasser gelösten Pararosanilinmonohydrochloride mit einem registrierenden Spektralphotometer (Beckman DK-2A) aufgenommen. Die Spektren stimmen im Bereich von

² Für die freundliche Überlassung der Präparate danken wir Herrn Dipl.-Chem. HARRER, Arbeitsgruppe Prof. Dr. BROSEB, Organisch-Chemisches Institut der Freien Universität Berlin.

240—750 nm sehr gut überein (Abb. 1). Die Maxima liegen einheitlich bei 536 nm (sichtbarer Bereich) und bei 202,5, 232,5 und 283,5 nm (UV-Bereich).

Nach Vorschrift von WEST u. GÄEKE wird das Pararosanilin-mono-hydrochlorid in Salzsäure gelöst. Dabei bildet sich eine Lösung von Pararosanilin-trihydrochlorid bzw. Trianiliniumchlormethan. Beim Ver-

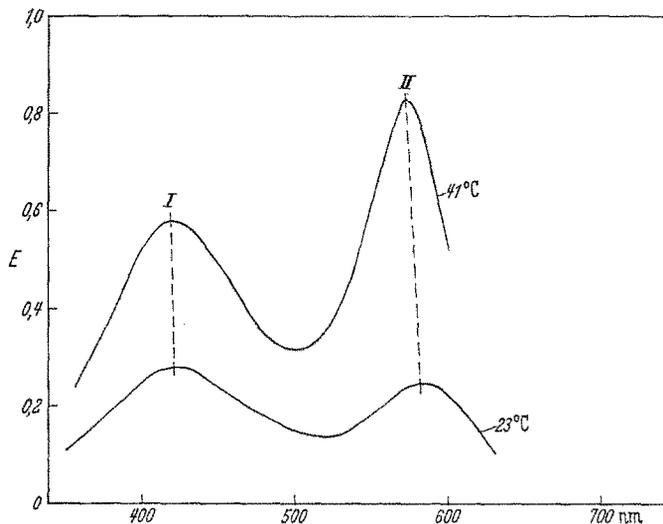


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von Pararosanilin in salzsaurer Lösung im sichtbaren Bereich (Präparat S, Konzentration: 43 mg/100 ml, Vergleichslösung: Wasser)

gleich der Präparate fällt auf, daß die entstehenden Färbungen zum Teil wesentlich differieren. Die salzsaure Lösung des Präparats A ist grau-violett, die des Präparats S dagegen grau-grün, alle übrigen untersuchten Präparate sind gelblich gefärbt. Die Spektrogramme ergeben für diese Farbstoffe einheitliche Spektren im UV (Maximum 259 nm mit Schulter bei 254 nm) und unterschiedliche Spektren im sichtbaren Bereich (Abb. 2). Salzsaure Lösungen haben bei Temperaturen von 20—40°C im Sichtbaren zwei Absorptionsmaxima, die in den Bereichen von 411—429 nm (I) und von 564—586 nm (II) liegen. Bei Temperaturerhöhung werden die Maxima uneinheitlich verändert (Abb. 3): Das Maximum I tritt mit steigender Temperatur beim Präparat S bei kleineren Wellenlängen, bei den übrigen Präparaten bei gleicher oder größerer Wellenlänge auf. Das Maximum II wird bei den Präparaten A und S blauverschoben, die anderen Präparate zeigen nur unwesentliche Verschiebungen. Der Abstand der beiden Maxima nimmt in der Regel ab.

Die Maxima werden bei Erwärmung merklich größer, entsprechend der kräftigen Farbvertiefung der Lösung. Die Vergrößerungen der beiden Maxima sind unterschiedlich stark.

Bei Gegenwart von Schwefeldioxid- bzw. Dichlorosulfitomercuratlösung bildet sich mit einer salzsauren 0,04%igen Pararosanilinlösung und 0,2%igem Formaldehyd ein intensiv roter Farbstoff (Pararosanilin-methansulfonsäure).

Das sichtbare Spektrum der rotviolettten Sulfonsäure hat ein Maximum bei ca. 400 nm und ein wesentlich stärkeres Maximum im Bereich von

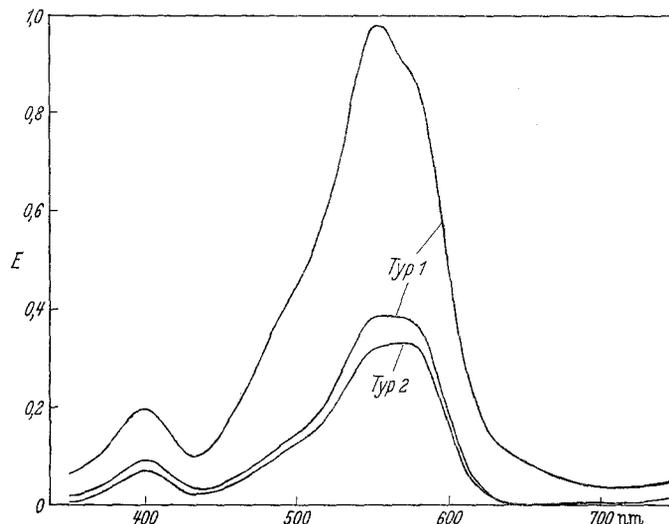


Abb. 4. Absorptionsspektrum von Pararosanilin-methansulfonsäure im sichtbaren Bereich (Schichtdicke: 1 cm, Vergleichslösung: Wasser)

552–570 nm (Abb. 4). Die mit den verwendeten Präparaten entstehende Hauptbande kann zwei verschiedene Formen aufweisen: entweder liegt das Maximum bei 552 nm mit einer Schulter bei 570 nm (Typ 1) oder das Maximum liegt bei 570 nm und die Schulter bei 552 nm (Typ 2). Auch die Bildung eines Plateaus von 552–570 nm wurde beobachtet.

Die Farbentwicklung bei verschiedenen SO_2 -Konzentrationen wurde über 55 min registrierend gemessen (Abb. 5). Die Farbintensität durchläuft ein Maximum. Aus den Farbstofflösungen scheiden sich nach längerem Stehen goldfarbige Schuppen ab. Abb. 6 zeigt die Spektren der gealterten Lösungen nach Abfiltrieren der Abscheidungen.

Diskussion

Die Spektren der wäßrigen Lösungen decken sich bei den von uns untersuchten Präparaten weitgehend mit den Untersuchungen von NAUMAN, WEST u. TRON [2], die für die Absorptionsmaxima Wellenlängen von 538, 280 und 232 nm angeben. Wir fanden bei allen Präparaten einheitlich Maxima bei 536, 283,5, 232,5 und 202,5 nm. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Angaben von PATE, LODGE u. WARBURG [3] und

KÜNDIG [1], die 544 bzw. 550 nm für λ_{\max} angeben. Die von uns untersuchten Präparate, die als Monohydrochloride ein einheitliches Spektrum in wässriger Lösung haben, zeigen in salzsaurer Lösung ein recht unter-

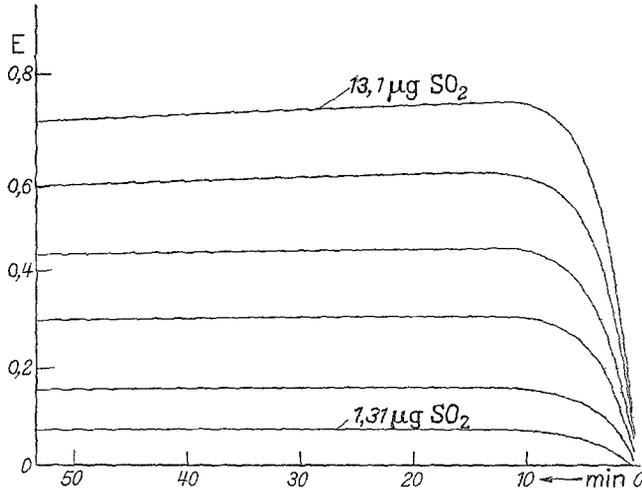


Abb. 5. Entwicklung der Pararosanilin-methansulfonsäure (Präparat B, Konzentration: von 1,31 μg bis 13,10 μg SO_2 /10 ml Absorptionslösung, Versuchsdauer: 55 min, Wellenlänge 550 nm, Schichtdicke: 1 cm)

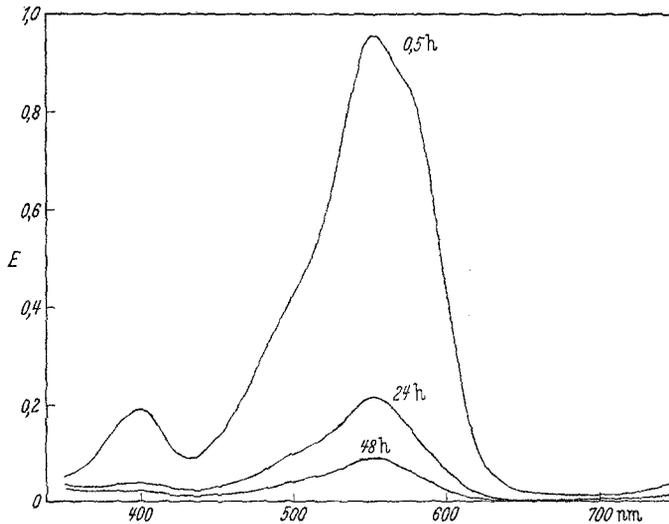


Abb. 6. Alterung der Pararosanilin-methansulfonsäure (17 μg SO_2 /10 ml Absorptionslösung)

schiedliches Verhalten. Auf diese Unterschiede wurde bisher von keiner Seite hingewiesen. Die Maxima der einzelnen Präparate stimmen in salzsaurer Lösung nicht genau überein, sondern sind gegeneinander in reproduzierbarer Weise rot-, aber auch blauverschoben. Bei Erwärmung

verstärkt sich dieser Effekt. Die temperaturbedingte Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts äußert sich als reversible, aber für die einzelnen Präparate qualitativ verschiedene Frequenzverschiebung und Farbvertiefung.

Trotz der beobachteten Verschiedenartigkeit der untersuchten Präparate in salzsaurer Lösung sind die nach dem West-Gaeke-Verfahren gebildeten roten Pararosanilinmethansulfonsäure-Farbstoffe im Spektrum wieder weitgehend identisch. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß das Maximum der registrierten Hauptbande bei 552 nm mit Schulter bei 570 nm (Typ 1) bzw. bei 570 nm mit Schulter bei 552 nm (Typ 2) liegen kann. Offensichtlich ist die Form dieser Bande konzentrations-, substanz- und temperaturbedingt. Die Präparate A, Fi, Fl, M und S bilden bei niedrigen SO_2 -Konzentrationen bevorzugt den Typ 2, bei höheren den Typ 1. Präparat B bildet jedoch in der Regel bereits bei niedrigen SO_2 -Konzentrationen den Typ 1. Bei Temperaturen unter 20°C wurde eine Verstärkung des Maximums bei 570 nm beobachtet.

Trotz ihres unterschiedlichen Verhaltens in salzsaurer Lösung waren alle untersuchten Pararosanilin-Präparate für das photometrische Verfahren nach WEST u. GAEKE brauchbar. Wir halten die Prüfung jeder neuen Farbstoffcharge dennoch für erforderlich, da eine Eignung nicht generell für alle im Handel erhältlichen Präparate angenommen werden kann [3]. Über die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der entstehenden Färbungen bzw. über den Zeitpunkt des Intensitätsmaximums existieren stark unterschiedliche Angaben. Wir stellten fest, daß die Entwicklungsdauer von der Schwefeldioxid-Konzentration abhängt. Bei niedrigen Pyrosulfiteinwaagen (bis ca. $5\ \mu\text{g SO}_2/10\ \text{ml}$ Absorptionslösung) ist das Extinktionsmaximum nach etwa 30 min, bei höheren Einwaagen (ca. $13\ \mu\text{g SO}_2/10\ \text{ml}$ Absorptionslösung) nach 15 min erreicht. Bei unseren Untersuchungen betrug der Fehler bereits ca. 3%, wenn die Extinktion generell nach 30 min gemessen wurde. Nach 60 min fielen die Extinktionen auf etwa 90% des Maximalwertes ab. Nach noch längerem Stehen scheidet sich der Farbstoff oder sein Zersetzungsprodukt aus. Diese Abscheidung ist nur mit einer Intensitätsabnahme der Absorptionsbanden verbunden, eine Verschiebung des Absorptionsmaximums tritt dabei nicht auf.

Arbeitsvorschrift

(in Anlehnung an VDI 2451 [4]).

Absorptionslösung. 27,2 g HgCl_2 p.a. und 11,7 g NaCl p.a. mit Aqua dest. auf 1000 ml aufgefüllt.

Pararosanilinlösung. 42,5 mg Pararosanilinhydrochlorid, gelöst in 6 ml konz. HCl, mit Aqua dest. auf 100 ml verdünnt.

Formaldehydlösung. 5 ml 35%ige Formaldehydlösung p.a. mit Aqua dest. auf 1000 ml verdünnt.

Die Lösungen werden bei 20°C in einem Thermostaten temperiert. In einem Meßkölbchen werden 10 ml der Absorptionslösung, die 1–15 µg SO₂ enthalten, mit 1 ml Pararosanilinlösung und 1 ml Formaldehydlösung versetzt. Nach 30 min bestimmt man die Extinktion bei 550 nm in einer 1 cm-Küvette bei 20°C.

Zusammenfassung

Verschiedene handelsübliche Pararosanilin-Präparate werden auf ihre Eignung für die SO₂-Bestimmung nach WEST u. GAEKE untersucht. Die Absorptionsspektren der Pararosaniline in neutraler und salzsaurer Lösung, bzw. der mit Formaldehyd, Dichlorosulfitomercurat und salzsaurer Pararosanilinlösung entstehenden Farbstoffe werden verglichen. Trotz unterschiedlichen Verhaltens in salzsaurer Lösung sind die untersuchten Pararosaniline für die SO₂-Bestimmung brauchbar. Auf die Bedeutung einer Überprüfung der Präparate und den Einfluß der Farbentwicklungsdauer auf die Versuchsgenauigkeit wird hingewiesen.

Literatur

[1] KÜNDIG, S.: Chem. Rundschau (Solithurn) **17**, 657 (1964). — [2] NAUMAN, R. V., P. W. WEST, F. TRON, and G. C. GAEKE jr.: Anal. Chem. **32**, 1307 (1960); vgl. diese Z. **182**, 57 (1961). — [3] PATE, J. B., J. P. LODGE, and A. F. WARTBURG: Anal. Chem. **34**, 1660 (1962); vgl. diese Z. **204**, 278 (1964). — [4] VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI 2451. Düsseldorf: VDI-Verlag 1963. — [5] WEST, P. W., and G. C. GAEKE: Anal. Chem. **28**, 1816 (1956); vgl. diese Z. **157**, 459 (1957).

Dipl.-Chem. FRANK NIETRUCH
Dr.-Ing. KARL-ERNST PRESCHER
Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-,
Boden- und Lufthygiene
1 Berlin 33, Corrensplatz 1

Zweistufentitration von Ascorbinsäure und Eisen(II) in gleicher Lösung mit Dichlorphenolindophenol

W. MÜLLER-MULOT

Analytisches Laboratorium der Deutschen Hoffmann-La Roche A.G.,
Grenzach/Baden

Eingegangen am 3. September 1966

Summary. A procedure for the quantitative determination of ascorbic acid and ferrous salts in solution is described. The titration with dichlorophenolindophenol determines in the presence of succinic or adipic acid the ascorbic acid contents only (step I); after addition of metaphosphoric acid ferrous salts can then be titrated (step II). A procedure for the analysis as well as examples for the use of the method are given. The relative standard deviation for each step is between 0.3–3.1% in the range decreasing from 200 to 10 mcg ascorbic acid or iron/ml.