

Luftfeuchtigkeit z. T. die Ursache für die Diskrepanz ist.

Die laufenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der Verbesserung der Untersuchungstechnik (Verwendung einer luftdichten Küvette) und der Sammlung weiterer Erfahrungen über die Deutierbarkeit von Mikrogramm-Mengen.

Literatur

1. Beyermann, K.: Diese Z. **226**, 15 (1967).
2. Beyermann, K.: Clin. Chim. Acta **18**, 143 (1967).
3. Schatenstein, A. I.: Isotopenaustausch u. Substitution des Wasserstoffs in org. Verbindungen. Berlin: VEB Deutscher Verlag d. Wiss. 1963.
4. Silverstein, R. M., Bassler, G. C.: Spectrometric identification of organic compounds. New York: Wiley International 1967.
5. Williams, D. H., Fleming, I.: Spektroskop. Methoden der organ. Chemie. Stuttgart: Thieme 1970.

Prof. Dr. K. Beyermann
Institut für anorganische Chemie
und Kernchemie der Universität
BRD-6500 Mainz
Deutschland

1 M Nitrosylschwefelsäure als Maßlösung zur Bestimmung schwer wasserlöslicher primärer aromatischer Amine

1 M Nitrosyl Hydrogen Sulphate as Standard Solution for the Determination of Difficultly Water Soluble Primary Aromatic Amines

W. PFAB

Untersuchungslaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen/Rhein
Eingegangen am 19. Mai 1971

Schwer wasserlösliche primäre Amine wurden früher zur Gehaltsbestimmung in einer Mischung aus 1 Teil 50%iger Schwefelsäure und 2 Teilen Essigsäure gelöst und mit 0,1 N wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Der Endpunkt wurde durch Tüpfeln gegen Kaliumjodidstärkepapier erkannt. Die Methode war umständlich und wegen der schlechten Erkennbarkeit des Endpunkts ungenau. Vor über 8 Jahren haben wir uns das Prinzip der voltametrischen Indikation der Diazotierung [1] zunutze gemacht mit der Maßgabe, daß wir anstelle des üblichen wäßrigen Milieus aus Lösungsgründen das obige Gemisch verwenden und anstelle der Natriumnitritlösung eine 1 M Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure benutzen. Der Verbrauch der Nitrosylschwefelsäure ist gegen Ende der Titration hin schleppend. Der Endpunkt wird als erreicht angesehen, wenn die Polarisationsspannung — er-

zwungener Stromfluß 0,2 mA, $V_{\text{Pol}} \sim 600$ mV — 15 min konstant bleibt. Diesem Nachteil steht die Genauigkeit der Methode als Vorteil gegenüber; er wird weiter dadurch kompensiert, daß an eine Apparatur mehrere Meßstellen parallel angebaut und mehrere Analysen gleichzeitig ausgeführt werden können.

Die Maßlösung wird durch Verdünnen kommerziell erhältlicher Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäure hergestellt. Die Einstellung des Titers erfolgt mit reiner Sulfanilsäure als Urtiter. Die permanganometrische Einstellung der Nitrosylschwefelsäure erwies sich als nicht möglich, da die technische Nitrosylschwefelsäure noch kleine Mengen einer weiteren Permanganat verbrauchenden, aber nicht diazotierenden Komponente enthält.

Die Methode wird in unserem Laboratorium routinemäßig für die Gehaltsbestimmung folgender in 90—100%iger Reinheit angelieferter Amine benutzt:

Tabelle

	Standard- abweichung (%)
2-Aminoanthrachinon	0,15
2-Amino-3-chloranthrachinon	0,11
2-Amino-3-oxyanthrachinon	0,19
1,5-Diaminoanthrachinon	0,16

Die in der Tabelle gleichzeitig angeführte Standardabweichung errechnete sich aus jeweils 10 Doppelbestimmungen.

Darüber hinaus bewährte sich die Methode bei der Gehaltsbestimmung der nachstehend aufgeführten Amine:

- 2-Amino-5-chlorbenzotriazol
- 3-Amino-5-nitro-7-brom-2,1-benzisothiazol
- 3-Amino-5-nitrobenzothiazol
- 2-Aminothiazol
- 1,8-Diaminoanthrachinon
- 2-Aminodiphenylsulfon
- 3-Chlor-4-nitro-6-bromanilin
- 3,5-Dichloranthranilsäure
- 2-Amino-3-brom-5-nitrobenzotriazol
- 2-Amino-5-chlorbenzotriazol
- 2,6-Dibrom-4-nitranilin
- 1-Amino-2,4-dioxyanthrachinon
- 4-Nitranilin-2-methylsulfon.

Literatur

1. Büchler, W.: diese Z. **186**, 154 (1962).

Dr. Wolfgang Pfab
Untersuchungslaboratorium der BASF
BRD-6700 Ludwigshafen/Rhein