

303. F. Feigl und J. Tamchyna: Eine komplexchemische Methode zur Bestimmung von Silber.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Institut in Wien.]

(Eingegangen am 22. Juni 1929.)

In der überwiegenden Mehrzahl der bisher bekannten Fälle wird durch Komplexbildung die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung herabgesetzt, indem durch die Entstehung von Komplex-Ionen die Konzentration einer ursprünglich vorhandenen Ionen-Art eine so weitgehende Verringerung erfährt, daß das für eine Fällungs- oder Farbreaktion erforderliche Ionen-Produkt nicht erreicht werden kann. Von einer derartigen „Maskierung“ von Reaktionen wird in der Praxis der analytischen Chemie, vornehmlich bei der Trennung von Metallen, vielfach Gebrauch gemacht. Wie der eine von uns bereits gezeigt hat¹⁾, ist aber auch die entgegengesetzte Erscheinung möglich und analytisch sehr beachtenswert: Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit eines Stoffes nach dessen Einbau in eine Komplexverbindung.

K. A. Hofmann und H. Wagner²⁾ haben schon 1908 auf ein sehr instruktives Beispiel einer durch Komplexsalz-Bildung bewirkten erhöhten Reaktionsfähigkeit hingewiesen; dasselbe betraf das Verhalten von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in alkalischer Lösung. Bekanntlich ist $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ein sehr schwacher Elektrolyt; in der wäßrigen Lösung dieses Salzes bleibt daher auf Zusatz von AgNO_3 die für das CN' -Ion charakteristische Fällung von AgCN aus. Diese Fällung kommt aber sofort zustande, wenn der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung NaOH , KOH oder Na_2CO_3 zugesetzt wird; auch sonst treten, worauf Hofmann und Mitarbeiter hingewiesen haben³⁾, mit solchen Lösungen andere für das CN' -Ion bzw. für das Hg' -Ion charakteristische Umsetzungen ein, die in reinen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösungen ausbleiben: Überführung von Pikrat in Isopurpurat, Bildung von Cyanat durch KMnO_4 und quantitative Oxydation zu Cyanat durch Jod, ferner Bildung von Quecksilberacetylid.

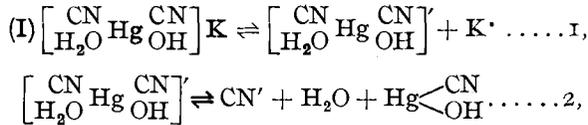
Diese Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ durch Alkali-Zusatz hat seine Ursache offenbar in der Bildung der von Hofmann und Wagner auch im festen Zustande isolierten Komplexverbindung $\text{Hg}(\text{CN})_2$,

¹⁾ F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 454 [1922], **74**, 369, 386 [1928]. — F. Feigl u. E. Chargaff, Monatsh. Chem. **49**, 417 [1928]. — F. Feigl u. P. Krumholz, B. **62**, 1138 [1929].

²⁾ B. **41**, 317, 1628 [1908].

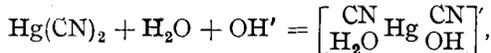
³⁾ l. c., ferner K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, B. **41**, 314 [1908].

KOH, H₂O⁴). Wir nehmen an, daß die Verbindung gemäß I konstituiert ist und nach:



zerfällt; es werden dann durch die Dissoziation des komplexen Anions CN'-Ionen frei gemacht, die in normaler Weise zu reagieren vermögen.

Sofern dieses Dissoziationsschema zu Recht besteht und die Bildung des komplexen Anions gemäß:



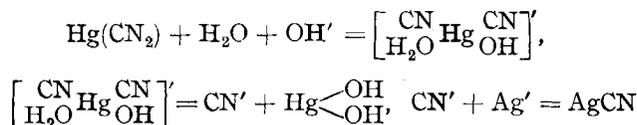
sowie dessen Zerfall nach 2) momentan verläuft, stand zu erwarten, daß sich darauf eine quantitative Bestimmung von Silber gründen lassen müsse. Diese Erwartung konnte durch Versuche bestätigt werden.

Fügt man zu einer klaren Lösung von Hg(CN)₂ und AgNO₃ oder zu der Lösung der leicht darstellbaren Verbindung Hg(CN)₂, AgNO₃, 2H₂O⁵) einen Tropfen einer verdünnten, mit Phenol-phthalein geröteten Laugenlösung hinzu, so erfolgt momentane Entfärbung unter gleichzeitiger Trübung durch Abscheidung von AgCN. Die Tatsache, daß Hg(CN)₂ schon durch geringe OH'-Mengen zur Bildung des komplexen Anions und dadurch zur Abgabe von CN'-Ionen veranlaßt wird, erklärt auch die von Hofmann und Wagner gemachte Beobachtung, wonach Hg(CN)₂ sich zwar nicht mit AgNO₃, wohl aber mit Ag-Acetat oder AgNO₂ teilweise unter AgCN-Bildung umsetzt. Ag-Acetat und -Nitrit sind als Salze der schwachen Essig- bzw. salpetrigen Säure teilweise hydrolysiert, wodurch die zur CN'-Abgabe erforderlichen OH'-Ionen geliefert werden. Damit steht auch unsere Beobachtung im Einklang, daß die Lösung von Hg(CN)₂, AgNO₃, 2H₂O schon durch Zusatz eines Tropfens einer sehr verdünnten Na-Acetat-, KNO₂-, KF-Lösung, sowie anderer Salze schwacher Säuren momentan unter AgCN-Bildung getrübt wird. Die Lösung von Hg(CN)₂, AgNO₃, 2H₂O kann als anorganischer Indicator betrachtet werden. Wie potentiometrische Messungen ergaben, besitzt die Lösung von Hg(CN)₂, AgNO₃, 2H₂O ein p_H = 4.2, ihr Trübungspunkt liegt bei p_H = 4.2—4.5. Der Umstand, daß Hg(CN)₂ auf Zusatz von OH'-Ionen mit AgNO₃ unter AgCN-Bildung reagiert und überschüssiges OH' die äquivalente Menge gegen Phenol-phthalein oder Methylrot alkalisch reagierenden CN' frei macht, bietet nun die Möglichkeit, sowohl aus Silbersalz-Lösungen bei Gegenwart von Hg(CN)₂ durch Alkali AgCN quantitativ abzuscheiden und dieses zur Wägung zu bringen, als auch das

⁴) Von Hofmann und Wagner wurden auch die analogen und z. T. alkoholhaltigen Verbindungen Hg(CN)₂, NaOH, H₂O, ferner Hg(CN)₂, KOH, C₂H₅.OH und Hg(CN)₂, NaOH, 2CH₃.OH hergestellt.

⁵) Diese Verbindung wurde erstmalig von F. W. Schmidt (Zeitschr. anorgan. Chem. **9**, 415 [1895]) hergestellt; sie entsteht leicht auf folgende Weise: 15 g AgNO₃ und 25 g Hg(CN)₂ werden in 80—100 ccm kochenden Wassers gelöst und filtriert. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert die Verbindung in farblosen Prismen aus.

Silber alkalimetrisch durch NaOH aus neutralen Lösungen zu titrieren, wobei nach:



ein Gramm-Atom Ag einem Gramm-Mol Alkali entspricht. Man kann somit auch die Titer von AgNO_3 - und Laugen-Lösungen aufeinander einstellen.

Die nachstehenden Beleg-Analysen zeigen die Anwendbarkeit dieser Methode, welche auf einer durch Komplexbindung bewirkten erhöhten Reaktionsfähigkeit des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ beruht. Sie ist auch für die Bestimmung von Silber bei Gegenwart von viel Thallium anwendbar und besitzt gegenüber den bisher für die Ag-Tl-Trennung gebräuchlichen Methoden infolge ihrer Einfachheit erhebliche Vorteile; desgleichen läßt sich auch Silber neben Blei bestimmen, falls die Blei-Konzentration nicht zu hoch ist.

Beschreibung der Versuche.

I. Gravimetrische Silber-Bestimmung.

A. In reinen AgNO_3 -Lösungen: Die Probelösung (Volumen etwa 150 ccm) wird mit einigen Kubikzentimetern 2-proz. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung versetzt, zum Sieden erhitzt und nun tropfenweise so lange unter ständigem Umrühren $n/10$ -NaOH hinzugesetzt, bis die Lösung Phenol-phthalein schwach rötet. Nach Abkühlung wird durch einen Filtertiegel filtriert, zuerst mit Wasser, zuletzt mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen, bei 110° getrocknet und als AgCN ausgewogen.

Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.0260 g Ag. — Gef.: 0.0320, 0.0321, 0.0318 g AgCN = 0.0258, 0.0259, 0.0256 g Ag. — Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.1039 g Ag. — Gef.: 0.1291, 0.1293, 0.1286 g AgCN = 0.1040, 0.1041, 0.1036 g Ag. — Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.3070 g Ag. — Gef.: 0.3815, 0.3819 g AgCN = 0.3073, 0.3076 g Ag.

B. Ag-Tl-Trennung: Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.1033 g Ag neben 0.0263 g Tl (als Tl_2SO_4). — Gef.: 0.1283, 0.1278, 0.1276 g AgCN = 0.1034, 0.1030, 0.1029 g Ag. — Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.1026 g Ag neben 0.1294 g Tl (als Tl_2SO_4). — Gef.: 0.1276, 0.1271, 0.1274 g AgCN = 0.1028, 0.1024, 0.1027 g Ag. — Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.0513 g Ag neben 0.2589 g Tl (als Tl_2SO_4). — Gef.: 0.0634, 0.0640, 0.0638 g AgCN = 0.0511, 0.0516, 0.0514 g Ag.

Nach Filtration und Waschen des AgCN kann das Tl im Filtrat in üblicher Weise durch überschüssiges KJ als TlJ gefällt werden.

C. Ag-Pb-Trennung: Eine Bestimmung von Silber neben Blei kann in der Weise durchgeführt werden, daß man durch Zusatz von überschüssiger Lauge zu der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -haltigen Probelösung sämtliches Ag (als AgCN) und einen Teil des Bleis (als $\text{Pb}[\text{OH}]_2$) fällt und nach Filtration durch einen Porzellan-Filtertiegel den Niederschlag mit 1-proz. HNO_3 digeriert, wodurch sämtliches $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in Lösung gebracht wird.

Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.1017 g Ag neben 0.1007 g Pb (als Nitrat). — Gef.: 0.1254, 0.1261, 0.1260 g AgCN = 0.1010, 0.1016, 0.1016 g Ag. — Verw.: 50 ccm einer AgNO_3 -Lösung mit einem Gehalt von 0.0519 g Ag

neben 26 g Pb (Ag: Pb = 1: 500). — Gef.: 0.0648, 0.0639, 0.0643 g AgCN = 0.0522, 0.0515, 0.0518 g Ag.

II. Maßanalytische Bestimmung des Silbers.

A. In reinen AgNO₃-Lösungen: Die alkalimetrische Bestimmung des Silbers setzt das Vorliegen neutraler Lösungen voraus; ist dies der Fall, so kann nach Zusatz von 2-proz. Hg(CN)₂-Lösung und einigen Tropfen Methylrot oder Phenol-phthalein direkt mit *n*/₁₀-NaOH bis zum Indicator-Umschlag titriert werden. Die Titration hat unter beständigem Umschütteln zu erfolgen, der Farbumschlag ist in der Flüssigkeit über dem AgCN-Niederschlag deutlich erkennbar.

Verw.: 0.0257 g Ag (als AgNO₃). Verbr.: 2.36, 2.44, 2.41 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.0258 g Ag. — Verw.: 0.2052 g Ag (als AgNO₃). Verbr.: 19.06, 19.01, 19.02 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.2053 g Ag. — Verw.: 0.3079 g Ag (als AgNO₃). Verbr.: 28.46, 28.54, 28.51 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.3075 g Ag.

Ist die Probelösung sauer, so kann durch Zusatz von BaCO₃ überschüssige Säure entfernt und nach Zusatz von Hg(CN)₂ wie früher titriert werden; hierbei ist eine Entfernung des ungelösten BaCO₃ nicht erforderlich. Als zweckmäßiger haben sich jedoch die folgenden Verfahren erwiesen: Die Probelösung wird mit 2-proz. Hg(CN)₂-Lösung versetzt (gegenüber dem Ag höchstens 5-facher Überschuß), auf 70–80° erwärmt und tropfenweise *n*/₁₀-NaOH zufließen gelassen, bis eine dauernde Trübung entsteht. Die NaOH, die weiterhin erforderlich ist, um einen Umschlag von zugesetztem Methylrot oder Phenol-phthalein herbeizuführen, ist dann ein Maß für die Silbermengen.

Verw.: 0.1038 g Ag (als AgNO₃). Verbr.: 9.56, 9.62, 9.58 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.1037 g Ag.

Noch einfacher ist das folgende Verfahren: Zur sauren Probelösung werden einige Tropfen Methylrot hinzugefügt und *n*/₁₀-NaOH bis zum Umschlagspunkt zugesetzt. Hierauf wird 2-proz. Hg(CN)₂-Lösung zugesetzt und dadurch infolge der Bildung von Hg(CN)₂, AgNO₃, 2H₂O ein p_H = 4.2 erreicht. Titriert man nun mit NaOH bis zum Umschlagspunkt gelb, so entspricht die verwendete NaOH dem Silber-Gehalt.

B. Ag-Tl-Trennung: Die Anwesenheit von Tl-Ion in der Ag-Lösung beeinträchtigt die Titration nicht im mindesten.

Verw.: 1033 g Ag (als AgNO₃) neben 0.1035 g Tl (als Tl₂SO₄). Ag: Tl = 1: 1. Verbr. 9.55, 9.61, 9.58 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.1034 g Ag. — Verw.: 0.0516 g Ag (als AgNO₃) neben 0.2631 g Tl (als Tl₂SO₄). Ag: Tl = 1: 5. Verbr.: 4.76, 4.81, 4.80 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.0517 g Ag. — Verw.: 0.0516 g Ag (als AgNO₃) neben 0.9718 g Tl (als Tl₂SO₄). Ag: Tl = 1: 20. Verbr.: 4.82, 4.76, 4.78 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.0515 g Ag.

C. Ag-Pb-Trennung: Die neutrale Probelösung wird mit einem Überschuß von Na₂SO₄ versetzt, wodurch PbSO₄ ausfällt, und nach Zusatz von 2-proz. Hg(CN)₂-Lösung, ohne zu filtrieren, mit *n*/₁₀-NaOH unter Verwendung von Methylrot als Indicator titriert.

Verw.: 0.1022 g Ag (als AgNO₃) neben 0.50 g Pb (als Pb(NO₃)₂). Verbr.: 9.57, 9.55, 9.53 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.1024 g Ag. — Verw.: 0.0516 g Ag (als AgNO₃) neben 10 g Pb (als Pb(NO₃)₂). Ag: Pb = 1: 200. Verbr.: 4.91, 4.86, 4.85 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.0525 g Ag. — Verw.: 0.0256 g Ag (als AgNO₃) neben 25 g Pb (als Pb(NO₃)₂). Ag: Pb = 1: 1000. Verbr.: 2.53, 2.37, 2.41 ccm *n*/₁₀-NaOH = im Mittel 0.0263 g Ag.

D. Gegenseitige Titer-Stellung von AgNO_3 - und NaOH -Lösungen: Verwendet wurde $n/_{10}$ - AgNO_3 -Lösung; die Lösung wird auf 50–100 ccm gebracht, mit 2-proz. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung und einigen Tropfen Methylrot versetzt und unter Umschütteln mit $n/_{10}$ - NaOH bis zum Farbschlag titriert.

Verw.: 10 ccm $n/_{10}$ - AgNO_3 . Verbr.: 10.03, 9.96, 10.01 ccm $n/_{10}$ - NaOH . — Verw.: 12 ccm $n/_{10}$ - AgNO_3 . Verbr.: 12.04, 11.95 ccm $n/_{10}$ - NaOH . — Verw.: 16 ccm $n/_{10}$ - AgNO_3 . Verbr.: 15.97, 15.95, 16.01 ccm $n/_{10}$ - NaOH . — Verw.: 25 ccm $n/_{10}$ - AgNO_3 . Verbr.: 25.04, 25.02, 24.98 ccm $n/_{10}$ - NaOH .

Erwähnt sei, obwohl es von keinem praktischen Interesse ist, daß man auch den Titer einer NaOH -Lösung gravimetrisch bestimmen kann durch Wägung der gemäß der Reaktionsfolge aus $\text{NaOH} + (\text{HgCN})_2 + \text{AgNO}_3$ gebildeten AgCN -Menge.

304. M. Bergmann, L. Zervas und H. Köster: Autoracemisation arginin-haltiger Aminosäure-anhydride¹⁾. (Beitrag zur Struktur des Clupeins).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 8. Juni 1929.)

Das *d*-Phenylalanyl-*d*-arginin-anhydrid (I) erleidet als freie Base einen so raschen Abfall seines Drehungsvermögens, daß bei 21° schon nach 19 Min. die Hälfte der Aktivität verschwunden ist. Der Verlauf gehorcht dem Gesetz monomolekularer Reaktionen. Die in Tabelle I wiedergegebenen Zahlen wurden mit der Auflösung des Monochlorhydrats²⁾ in der äquimolekularen Menge $n/_{5}$ -Natronlauge erhalten:

Tabelle I.

Zeit in Min.	α gef. (1-dm-Rohr)	$k \cdot 10^{-2}$
0	(-3.71°) ³⁾	
8	-2.84°	3.34
13	-2.33°	3.58
18	-1.91°	3.69
23	-1.62°	3.60
28	-1.37°	3.56
33	-1.15°	3.55
38	-0.96°	3.56
43	-0.79°	3.60
48	-0.67°	3.57
58	-0.47°	3.55
73	-0.27°	3.59

Tabelle II.

Zeit in Min.	beobachtet (1-dm-Rohr)	$k \cdot 10^{-2}$
0	(-1.07°) ⁴⁾	
9	-0.76°	3.80
11	-0.71°	3.73
16	-0.65°	3.11
21	-0.55°	3.17
26	-0.45°	3.33
31	-0.40°	3.17
36	-0.32°	3.35
41	-0.26°	3.45
46	-0.20°	3.65
51	-0.19°	3.39
56	-0.16°	3.39
61	-0.11°	3.73
91	-0.05°	3.37

¹⁾ 27. Mitteilung über Umlagerungen peptid-ähnlicher Stoffe; vergl. hierzu auch M. Bergmann, Naturwiss. **17**, 314 [1929]. — 26. Mitteilung s. Biochem. Ztschr. **203**, 280 [1928].

²⁾ Ztschr. physiol. Chemie **173**, 259 [1928].

³⁾ Dieser Anfangswert ist errechnet.

⁴⁾ Der Anfangswert ist errechnet.