

41. Potentiometrische Titration einiger Carotinoide mit Gold(III)-chlorid

von P. Karrer und W. Jaeger.

(31. I. 39.)

Bei der potentiometrischen Titration der Tocopherole mit Gold(III)-chlorid ist nach früheren Mitteilungen¹⁾ der „Carotinoidfehler“ zu berücksichtigen. Über dessen einfache Eliminierung ist kürzlich berichtet worden²⁾. Wenn auch nach dem l. c. beschriebenen Titrationsverfahren der Reduktionswert der einzelnen Carotinoide für die Durchführung einer potentiometrischen Vitamin-E-Bestimmung nicht bekannt sein muss, so schien es uns doch von Interesse, eine Reihe verschiedener Carotinoide potentiometrisch mit Gold(III)-chlorid zu titrieren, um ihre Reduktionswirkung gegenüber diesem Oxydationsmittel kennen zu lernen.

Das Ergebnis der nachfolgend beschriebenen Bestimmungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass mehrere Pigmente dieser Gruppe, nämlich β -Carotin, α -Carotin, Lycopin, Xanthophyll und Zeaxanthin gegen acht Äquivalente Gold(III)-chlorid verbrauchen. Weniger, nämlich ca. zwei Äquivalente, erfordern Astacin und Rhodoxanthin. Crocetin, Bixin, Fucoxanthin und Violaxanthin wurden unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen von Gold(III)-chlorid nicht merklich oxydiert. Die folgende Zusammenstellung gibt ein genaueres Bild der Versuchsergebnisse:

Substanz	Äquivalente (Mittelwerte)	Zeit (Min.)	Temperatur (°)
β -Carotin	7,87	140	65—70
α -Carotin	7,39	300	70—75
Xanthophyll . . .	7,57	260	70—75
Lycopin	7,88	250	60—68
Crocetin	—	—	—
Bixin	—	—	—
Zeaxanthin	7,46	300	65—75
Astacin	1,88	345	60—68
Fucoxanthin . . .	—	—	—
Rhodoxanthin . . .	2,18	180	65—75
Violaxanthin . . .	—	—	—

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Die Titrationsen wurden durchwegs in Alkohol als Titrierflüssigkeit ausgeführt. Da verschiedene Carotinoide in Alkohol sehr schwer

¹⁾ P. Karrer und H. Keller, Helv. **21**, 939, 1161 (1938); **22**, 253 (1939).

²⁾ P. Karrer und H. Keller, Helv. **22**, 253 (1939).

löslich sind, wurden diese in einem kleinen Volumen eines leicht lösenden Lösungsmittel gelöst und diese Lösung in den Alkohol eingeführt, sodass vollständige Lösung vorlag. Als Elektroden haben wir eine Platinelektrode gegen Normal-Kalomelektrode gewählt. Die wässrige Gold(III)-chloridlösung wurde ungefähr 0,01-n. eingestellt. Verwendung fand das „braune“ Gold(III)-chlorid.

1. Titration von β -Carotin.

Die eingewogene Menge β -Carotin wurde in 30 cm³ Äther gelöst und diese Lösung in 300 cm³ 80-proz. Alkohol von 65° eingegossen.

Messung:

Einwage: 4,10 mg. Temperatur: 65–70°. Titrationszeit: 135 Min. Mol.-Gew.: 536¹⁾.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	127
1,0	140
2,0	167
3,0	184
4,0	355
5,0	389
6,0	401

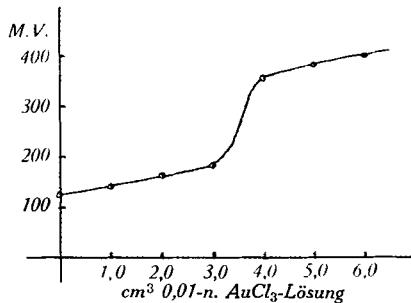


Fig. 1.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 3,5 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 6,02 cm³ 0,01-n. Gold(III)-chloridlösung. 536 g β -Carotin verbrauchen demnach 787,000 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **7,87** Äquivalente.

2. Titration von α -Carotin.

Die eingewogene Menge α -Carotin wurde in 50 cm³ Äther gelöst und diese Lösung in 300 cm³ 96-proz. Alkohol von 70° gegossen.

1. Messung:

Einwage: 2,0 mg. Temperatur: 70–75°. Titrationszeit: 300 Min. Mol.-Gew.: 536.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	029
1,0	094
1,5	110
2,0	130
2,5	188
3,0	445
3,5	470
4,0	485

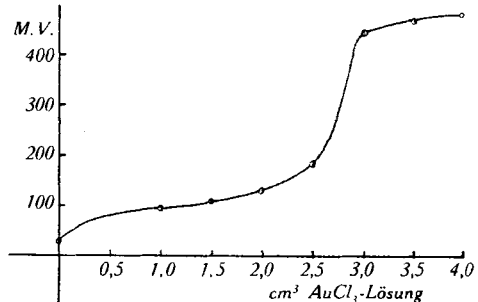


Fig. 2.

¹⁾ Alle Mol.-Gewichte sind hier ohne Dezimalen eingesetzt, da die Genauigkeit der Messungen geringer ist als die durch die Dezimalen bedingte Ausrechnung des Ergebnisses.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 2,75 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 2,80 cm³ 0,01-n. Gold(III)-chloridlösung.

536 g α -Carotin brauchen 750,400 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **7,50** Äquivalente.

2. Messung:

Einwage: 1,5 mg. Temperatur: 70—75°. Titrationszeit: 280 Min. Mol.-Gew.: 536.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	031
1,0	100
1,5	117
2,0	292
2,5	455
3,0	472
3,5	485

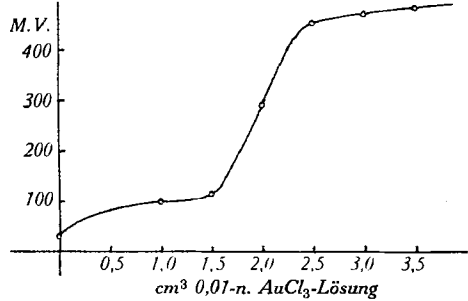


Fig. 3.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 2,00 cm³ Gold(III)-chloridlösung. Diese entsprechen 2,04 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg. 536 g α -Carotin brauchen 728,960 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **7,29** Äquivalente.

3. Titration von Xanthophyll.

Die eingewogene Menge Xanthophyll wurde in 30 cm³ Äther gelöst und diese Lösung in 200 cm³ 96-proz. Alkohol eingetragen.

Messung:

Einwage: 2,70 mg. Temperatur: 70—75°. Titrationszeit: 270 Min. Mol.-Gew.: 568.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	42,5
1,0	84,2
2,0	98,1
3,0	114,2
4,0	165,0
5,0	448,2

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 4,5 cm³ Gold(III)-chloridlösung. Diese entsprechen 3,60 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg. 568 g Xanthophyll verbrauchen 757,333 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **7,57** Äquivalente.

4. Titration von Lycopin.

Die eingewogene Menge Lycopin wurde in 25 cm³ Benzol gelöst und diese Lösung dem Alkohol beigegeben. 200 cm³ 96-proz. Alkohol. Das Gemisch durfte nicht zum Sieden gebracht werden, da das Lycopin nach dem Abdampfen des Benzols wieder ausgefallen wäre.

Messung:

Einwage: 3,4 mg. Temperatur: 60—68°. Titrationszeit: 250 Min. Mol.-Gew.: 536.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	034
1,0	083
2,0	089
3,0	100
4,0	112
5,0	338
6,0	490
7,0	505

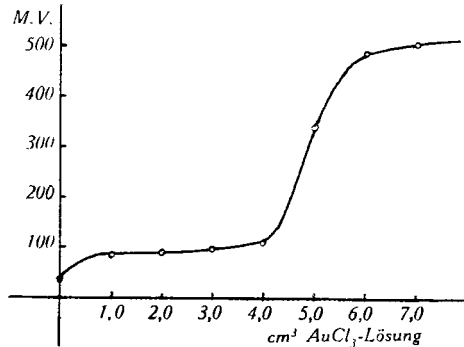


Fig. 4.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 4,9 cm³ Gold(III)-chloridlösung. Diese entsprechen 5,0 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg. 536 g Lycopin brauchen 788,235 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **7,88** Äquivalente.

5. Titration von Crocetin.

Die eingewogene Menge Crocetin löste sich glatt in 300 cm³ 96-proz. Alkohol.

Messung:

Einwage: 3,6 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 180 Min. Mol.-Gew.: 328.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	029
1,0	495
2,0	535
3,0	560

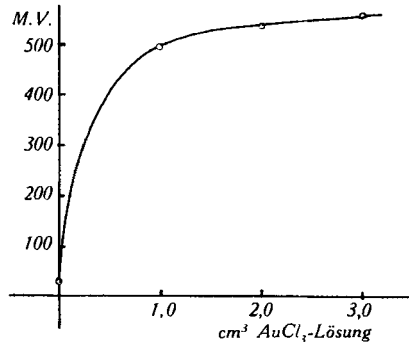


Fig. 5.

Das Kurvenbild zeigt, dass Crocetin von AuCl₃ nicht oxydiert wird. Die Potentiale blieben auch nach langem Warten unverändert.

6. Titration von Bixin.

Die eingewogene Menge Bixin löste sich glatt in 200 cm³ 96-proz. Alkohol.

Messung:

Einwage: 5,7 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 195 Min.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	016
1,0	465
2,0	480
3,0	490

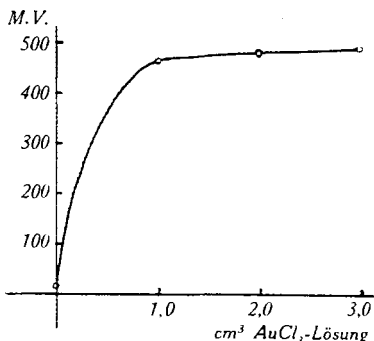


Fig. 6.

Das Kurvenbild zeigt, dass Bixin durch AuCl₃ nicht oxydiert wird. Die Potentiale blieben auch nach langem Warten unverändert.

7. Titration von Zeaxanthin.

Die eingewogene Menge Zeaxanthin löste sich ziemlich leicht in 200 cm³ 96-proz. Alkohol.

1. Messung:

Einwage: 3,4 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 300 Min. Mol.-Gew.: 568.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	047
1,0	061
2,0	077
3,0	102
4,0	168
5,0	498
6,0	520
7,0	535

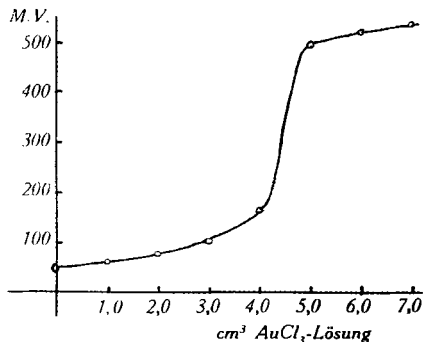


Fig. 7.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 4,4 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 4,48 cm³ 0,01-n. AuCl₃Lsg. 568 g Zeaxanthin brauchen 748,423 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **7,48** Äquivalente.

2. Messung:

Einwage: 3,5 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 315 Min. Mol.-Gew.: 568.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	027
1,0	063
2,0	086
3,0	110
4,0	137
5,0	490
6,0	530
7,0	545

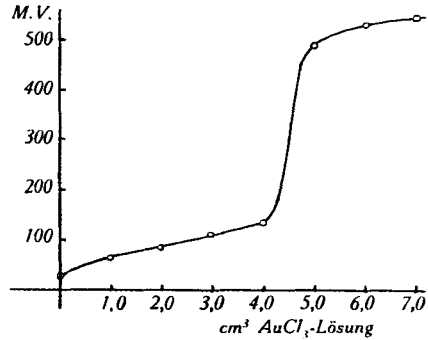


Fig. 8.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 4,5 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 4,59 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg. 568 g Zeaxanthin brauchen 744,885 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind 7,44 Äquivalente.

8. Titration von Astacin.

Die eingewogene Menge Astacin wurde in 30 cm³ Benzol gelöst und diese Lösung in 200 cm³ 96-proz. Alkohol gegossen, worauf eine klare Lösung vorlag. Auch hier musste Sieden der Titrierlösung vermieden werden.

1. Messung.

Einwage: 4,2 mg. Temperatur: 60—68°. Titrationszeit: 330 Min. Mol.-Gew. 584.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	029
0,5	103
1,0	125
1,5	400
2,0	435
2,5	450

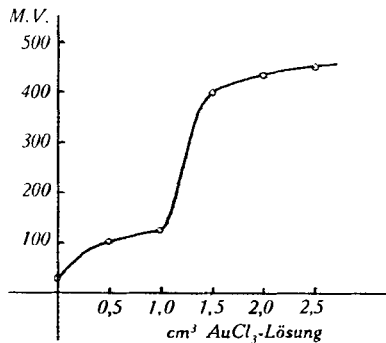


Fig. 9.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 1,25 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 1,275 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg. 584 g Astacin brauchen 177,285 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind 1,77 Äquivalente.

2. Messung:

Einwage: 5,2 mg. Temperatur: 60—68°. Titrationszeit: 360 Min. Mol.-Gew.: 584.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	025
0,5	110
1,0	126
1,5	145
2,0	420
2,5	446
3,0	470

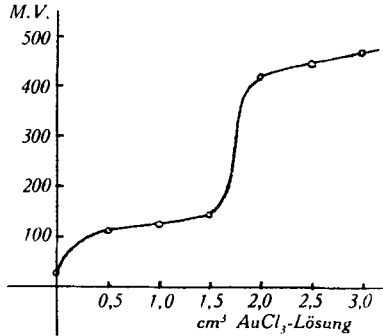


Fig. 10.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 1,75 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 1,785 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg. 584 g Astacin brauchen 200,461 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **2,00** Äquivalente.

9. Titration von Fucoxanthin.

Die eingewogene Menge Fucoxanthin löste sich in 300 cm³ 96-proz. Alkohol ziemlich leicht.

1. Messung:

Einwage: 4,0 mg. Temperatur: 68—75°. Titrationszeit: 300 Min. Mol.-Gew.: 632.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	099
1,0	284
1,5	382
2,0	430
2,5	446
3,0	460

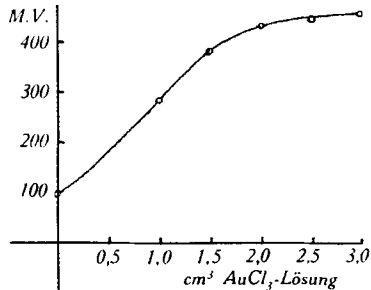


Fig. 11.

2. Messung:

Einwage: 3,4 mg. Temperatur: 68—75°. Titrationszeit: 300 Min. Mol.-Gew.: 632.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	099
0,5	169
1,0	292
1,5	413
2,0	445
2,5	455

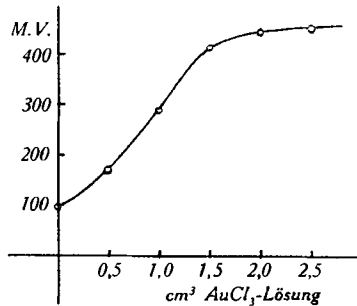


Fig. 12.

Aus den beiden Kurvenbildern kann kein Potentialsprung abgelesen werden. Weitere Titrations ergaben ähnliche Kurven.

10. Titration von Rhodoxanthin.

Die eingewogene Menge Rhodoxanthin wurde in 30 cm³ Benzol gelöst und diese Lösung in 300 cm³ 96-proz. Alkohol gegossen.

1. Messung:

Einwage: 3,6 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 195 Min. Mol.-Gew.: 562.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	022
0,5	120
1,0	128
2,0	408
3,0	466
4,0	481

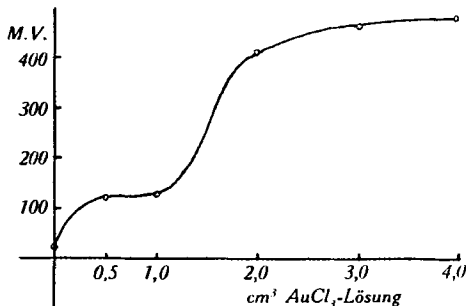


Fig. 13.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 1,5 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 1,53 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg. 562 g Rhodoxanthin brauchen 238,833 cm³ 0,01-n. Lsg., das sind **2,38** Äquivalente.

2. Messung:

Einwage: 3,6 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 165 Min. Mol.-Gew.: 562.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	023
0,5	117
1,0	133
1,5	362
2,0	381
3,0	435
4,0	450

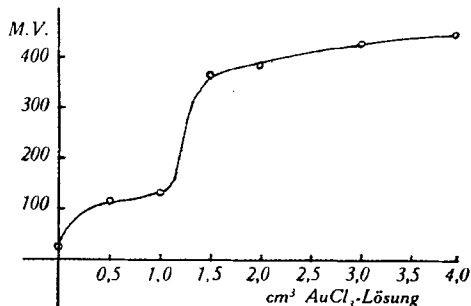


Fig. 14.

Der Mittelwert des Potentialsprunges liegt bei 1,25 cm³ AuCl₃-Lsg. Diese entsprechen 1,275 cm³ 0,01-n. Lsg. 562 g Rhodoxanthin brauchen 199,041 cm³ 0,01-n. AuCl₃-Lsg., das sind **1,99** Äquivalente.

11. Titration von Violaxanthin.

Die eingewogene Menge Violaxanthin löste sich in 300 cm³ 96-proz. Alkohol.

1. Messung:

Einwage: 2,2 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 100 Min.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,0	040
1,0	380
2,0	400
3,0	418

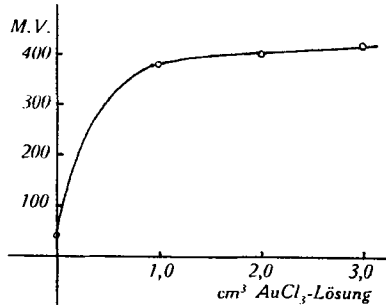


Fig. 15.

2. Messung:

Einwage: 2,0 mg. Temperatur: 65—75°. Titrationszeit: 120 Min.

cm ³ AuCl ₃ -Lsg.	Millivolt
0,00	016
0,25	108
0,50	221
0,75	302
1,00	377
1,25	395
1,50	410

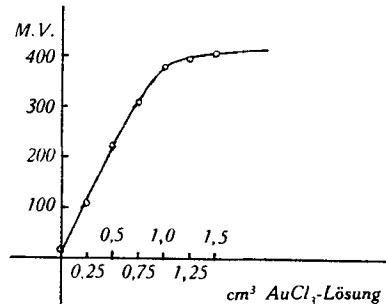


Fig. 16.

Beide Kurvenbilder zeigen, dass keine Oxydation eingetreten ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

42. Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums I

von P. Urech.

(7. II. 39.)

Auf Grund der technischen Entwicklung auf dem Gebiete des Aluminiums und seiner Legierungen hat die Untersuchung der Rohstoffe, der Zwischenprodukte, des Metalls selbst und seiner Legierungen auf kleinste Verunreinigungen stark an Interesse gewonnen.

In Fortführung der Arbeiten über die kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Tonerdeprodukten¹⁾ wurde versucht, auch andere Elemente auf kolorimetrischer Grundlage zu erfassen.

¹⁾ Z. anal. Ch. **92**, 81 (1933).