

Über eine Methode zur Analyse von Säurechloriden.

Von
D. Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 8. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten, für deren Durchführung eine genaue Ermittlung des Gehaltes an freiem Chlorwasserstoff in Säurechloriden erforderlich war, konnte eine Methode der maßanalytischen Bestimmung mit organischen Titerflüssigkeiten ausgearbeitet werden, die ihre Brauchbarkeit inzwischen oft bewiesen hat. Da einerseits die Gehaltsbestimmung eines Säurechlorids häufig (z. B. bei höheren oder komplizierteren Carbon säurechloriden) eine wichtige Rolle spielen kann und die Methode anderseits außer der hier berichteten Anwendung in entsprechender Modifizierung sicher auch für andere Analysen verwendbar sein wird, soll kurz über diese Arbeitsweise berichtet werden.

M. Pesz und *R. Willemart*¹ haben als einzige eine Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure und organischen Säure in einem Carbon säurechlorid angegeben. Nach dieser werden aus zwei Einwaagen drei Titrationswerte erhalten, aus denen die Prozente für Säurechlorid, freie organische Säure und Chlorwasserstoff nach drei verschiedenen Formeln errechnet werden. Der Gehalt an freien Säuren wird also nicht direkt bestimmt, sondern als Differenz erheblich größerer Titrationswerte ermittelt. Benzoylchlorid gab hierbei Werte, die der von den Autoren angegebenen Genauigkeit entsprachen (Summe zwischen 98 und 101,1%). Bei *p*-Toluolsulfochlorid betrug der ermittelte Wert für den freien Chlorwasserstoff nur die Hälfte des tatsächlichen. (Die für die Bestimmung des Sulfochlorids nötigen Abänderungen der Methode von *Pesz* und *Willemart* siehe im experimentellen Teil.) Vor allem aber ist z. B. zur Bestimmung des freien Chlorwasserstoffs allein die Durchführung des ganzen Analysenganges erforderlich.

¹ Bull. Soc. chim. France (5) 15, 479 (1948).

Aus vorgenannten Gründen wurde daher zur Vereinfachung eine direkte Bestimmung des freien Chlorwasserstoffs versucht. Wie bereits vor einiger Zeit mitgeteilt, läßt sich die Methode zur Bestimmung von Sulfochloriden mit Hilfe von wasserhaltigem Pyridin² prinzipiell auch zur Gehaltsermittlung von Carbonsäurechloriden verwenden, doch ist hier eine Titration des beigemengten ionogenen Chlors mit wäßrigen Titerlösungen nicht möglich. Es wurde daher untersucht, wie weit es mit Hilfe organischer Titerflüssigkeiten möglich ist, das vorhandene ionogene Chlor ohne Erfassung des organisch gebundenen bei ähnlicher Arbeitsweise wie bei Titrationen mit wäßrigen Maßflüssigkeiten³ (z. B. nach *Volhard*³ usw.) zu bestimmen. Außerdem sollte die Methode aber auch zur Ermittlung des Gehaltes an Säurechlorid und organischer Säure geeignet sein. Als organische Titerflüssigkeiten wurden daher zunächst Aceton oder Dioxan vorgesehen, die sowohl Silbernitrat als auch Ammoniumrhodanid lösen, andererseits aber selbst vollständig wasserlöslich sind, so daß anschließend Titrationen in wäßrigem Medium ohne neue Einwaage möglich sind.

Nachdem die im Versuchsteil kurz beschriebenen Erfahrungen bei der Herstellung und Anwendung acetonischer Titerlösungen gesammelt worden waren, wurden diese zunächst bei reinen anorganischen Halogeniden erprobt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß sich Kaliumjodid, wasserfreies Eisenchlorid, Chlorwasserstoff und das in Aceton allerdings schon sehr wenig lösliche Kaliumbromid sehr genau mit diesen Titerlösungen bestimmen ließen. Es konnte hierbei sowohl in der Art nach *Gay-Lussac*⁴ als auch nach *Volhard*³ unter Rücktitration mit einer acetonischen Ammoniumrhodanidlösung verfahren werden (vgl. Tabelle 1). Nach diesem Ergebnis wurde die Bestimmung von Chlorwasserstoff in Säurechloriden in gleicher Weise durchgeführt; die Resultate waren ebenfalls befriedigend (siehe Tabelle 2).

Zur weiteren Bestimmung des Säurechlorids konnte die acetonische Titrationslösung oder auch eine neue (entsprechend gewählte) Einwaage mit Pyridin und Wasser versetzt und mit wäßriger Silbernitratlösung titriert werden, wodurch der Gehalt an Säurechlorid bestimmt werden konnte². Da sich gezeigt hatte, daß sich sowohl anorganische wie orga-

² *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 470 (1951). — Vgl. hierzu die Bestimmung geringer Wassermengen mit Acetylchlorid-Pyridin: *D. M. Smith* und *W. M. D. Bryant*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 841 (1935), *H. P. Kaufmann* und *S. Funke*, *Fette u. Seifen* **44**, 386 (1937), *H. Finken* u. *H. Hölters*, ebenda, **46**, 70 (1939) und *H. Levin*, *K. Uhrig* und *F. M. Roberts*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 212 (1945).

³ *Liebigs Ann. Chem.* **190**, 23 (1878). — Vgl. auch *F. P. Treadwell*, *Analytische Chemie*, 11. Aufl., Bd. II, S. 614. 1943.

⁴ Vgl. hierzu *F. P. Treadwell*, 1. c., S. 609.

nische Säuren in Gegenwart freien Pyridins mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren lassen, konnte in einem äquivalenten Teil der mit wäßrigem Pyridin verseiften Lösung die Gesamtsäure in dieser Weise bestimmt werden, woraus sich leicht der Gehalt des Säurechlorids an organischer Säure errechnete⁵. Enthielt das Säurechlorid auch andere verseifbare Anteile, wie z. B. Ester, so konnte deren Gehalt durch Bestimmung der Verseifungszahl und entsprechende Berechnung ebenfalls gut ermittelt werden. Bei Anwesenheit von Estern war bei der Verseifung mit wasserhaltigem Pyridin stärkere Erwärmung zu vermeiden, da sonst leicht Reaktion des Pyridinhydrochlorids mit dem Ester eintreten konnte².

Die im Versuchsteil beschriebenen Beispiele zeigen die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Säurechloriden und die Verwendbarkeit organischer Stoffe als Titerflüssigkeiten. Über weitere Beobachtungen bei der Anwendung acetonischer Titer wird im experimentellen Teil berichtet.

Experimenteller Teil.

a) Analyse eines rohen *p*-Toluolsulfochlorids als Testsubstanz.

Rohes *p*-Toluolsulfochlorid wurde genau eingewogen, mit zirka 30 ccm Wasser gut aufgeschlämmt, filtriert, mit Wasser gewaschen und im Filtrat die Gesamtsäure mit chlorfreier 0,1 n NaOH titriert. Anschließend wurde mit Salpetersäure angesäuert, mit 0,1 n AgNO₃-Lösung im Überschuß versetzt, aufgekocht, abgekühlt und nach Zusatz einiger Tropfen Ferriammoniumsulfatlösung mit 0,1 n NH₄SCN zurücktitriert. Letztere Titration ergibt die freie Salzsäure, die Differenz beider Werte den Gehalt an Sulfosäure.

Der Gehalt an Sulfochlorid bzw. das Gesamtchlor wurde in einer 2. Einwaage mit Hilfe von wäßr. Pyridin bestimmt².

1. Einwaage: 1,6347 g; 8,64 ccm 0,1 n NaOH,
2,15 „ 0,1 n AgNO₃,
das sind freie Sulfosäure 9,1%,
„ Salzsäure 0,48%.

2. Einwaage: 0,4966 g; 24,22 ccm 0,1 n AgNO₃;
somit: *p*-Toluolsulfochlorid 90,5%.

b) Anwendung der Methode von Pesez und Willemart¹.

Über die genaue Durchführung dieser Analyse siehe das Original¹. Die Titrationen mit Lauge konnten mit Phenolphthalein statt Bromthymolblau als Indikator durchgeführt werden, da keine gefärbten Lösungen vorlagen.

Titration von p-Toluolsulfochlorid. Bei der Titration der Dioxanlösung mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein konnte der Indikator erst zugesetzt werden, wenn bereits Lauge im Überschuß vorhanden war, da sonst Veresterung der phenolischen Hydroxylgruppe desselben unter bleibender Entfärbung eintrat. Der Überschuß an Lauge wurde dann mit 0,1 n H₂SO₄

⁵ Ein eventueller Gehalt des Säurechlorids an Säureanhydrid wird hierbei ebenfalls als organische Säure bestimmt.

zurücktitriert. Die Versuche ergaben, daß diese Titration bei Sulfochloriden mit 0,1 n Lauge nur dann quantitativ verläuft, wenn mit einem Laugenüberschuß einige Zeit (etwa 45 Min.) zum Sieden erhitzt wird. Es muß also praktisch eine Verseifungszahl gemacht werden. Die Chlortitration und die Titration der mit Anilin versetzten Probe wurde wie im Original durchgeführt.

1. Einwaage: 0,1714 g; 17,56 ccm 0,1 n NaOH,
8,30 „ 0,1 n AgNO₃.

2. Einwaage: 0,3185 g; 17,39 „ 0,1 n NaOH,
das sind Sulfochlorid 91,22%,
Sulfosäure 10,64%,
Salzsäure 0,21%.

Titration von Benzoylchlorid.

1. Einwaage: 0,1274 g; 18,25 ccm 0,1 n NaOH,
9,13 „ 0,1 n AgNO₃.

2. Einwaage: 0,2259 g; 16,46 „ 0,1 n NaOH,
das sind Säurechlorid 98,95%,
Benzoensäure 1,46%,
Salzsäure 0,47%.

Zu diesen Bestimmungen vgl. die Werte in Tabelle 2.

c) Bestimmung mit acetonischen Titern.

Zur Herstellung eines acetonischen AgNO₃-Titers wurde gepulv. AgNO₃ etwa 1 bis 2 Stdn. mit der entsprechenden Menge Aceton unter Rückfluß gekocht, abkühlen gelassen und filtriert. Um ein Verdunsten des Acetons weitgehendst zu verhindern, wurden Vorratsflaschen mit automatischen Büretten zum Aufbewahren der Lösungen verwendet. Der Titer der AgNO₃-Lösung wurde am besten nach Versetzen mit Wasser mit Hilfe einer wäßr. 0,01 n NH₄SCN-Lösung bestimmt und nach den erhaltenen Werten eine entsprechende Menge NH₄SCN in Aceton gelöst, um eine Maßflüssigkeit von entsprechendem Titer zu erhalten. Auch die Bestimmung des Wirkungswertes der beiden Titer wurde am günstigsten unter Wasserzusatz durchgeführt.

Bei diesen Vorarbeiten wurde festgestellt, daß sich Ferriammonsulfat und Ferrisulfat nur langsam in Aceton lösen, so daß es vorteilhaft war, diese Indikatoren sofort in einem der Titer mitzulösen und gegebenenfalls eine gesättigte Lösung derselben in reinem Aceton als Lösungsmittel für die Einwaage zu verwenden. Weiter konnte der Endpunkt auch durch Tüpfeln mit Ferriammonsulfatpapier bestimmt werden.

Bei der Titration der anorganischen Halogenide flockte das Silberhalogenid beim Äquivalenzpunkt aus der vorher trüben Flüssigkeit aus, wodurch der Endpunkt ersichtlich wurde. Es konnte aber auch mit einer acetonischen NH₄SCN-Lösung zurücktitriert werden. Die Werte lagen durchwegs bis zu etwa einem Relativprozent zu hoch.

Die Titration der Säurechloride wurde analog durchgeführt. Der Gehalt an Säurechlorid und freier organ. Säure wurde nach Verseifen mit Pyridin² oder bei Abwesenheit anderer chlorhaltiger oder verseifbarer Substanzen auch mit Lauge durch Titration des Gesamtchlors und der Gesamtsäure

ermittelt. Acetylchlorid gab bei der Titration mit aceton. AgNO_3 -Lösung etwas schwankende Werte.

Tabelle 1. Titration anorganischer Halogenide mit acetonischen Titerlösungen.

Halogenid	Einwaage g	0,01 n aceton. AgNO_3 ccm	Gef. Halogenid	
			g	%
KJ	0,0263	15,94 ⁶	0,02646	100,6
KJ	0,0347	21,01 ⁷	0,03488	100,5
HCl	0,00953 ⁸	26,31 ⁶	0,009594	100,7
HCl	0,00953 ⁸	26,21 ⁷	0,009557	100,3
FeCl_3	0,0285	17,76 ⁶	0,02881	101,1
FeCl_3	0,0312	19,32 ⁷	0,03134	100,45

Tabelle 2. Gehaltsbestimmungen von Säurechloriden mit Hilfe acetonischer Titerlösungen.

Säurechlorid	Einwaage g	0,01 n acet. AgNO_3 ccm	HCl	Säure- chlorid	Organ. Säure	Summe
			%	%	%	%
Benzoylchlorid ⁹	0,4435	6,08	0,50	98,63	1,28	100,41
p-Nitrobenzoylchlorid	0,9259	0,68	0,027	99,54	0,35	99,91
Ölsäurechlorid	0,5680	10,80	0,693	75,38	23,72	99,79
p-Toluolsulfochlorid ¹⁰	0,7244	9,14	0,46	90,53	9,08	100,07
Benzolsulfochlorid	1,1847	1,69	0,052	99,61	0,18	99,84
Äthansulfochlorid	1,0258	2,21	0,079	99,42	0,35	99,85
n-Butansulfochlorid	1,1374	1,96	0,063	99,15	0,47	99,68

Außer der beschriebenen Durchführung ließ sich prinzipiell auch Kaliumchromat als Indikator verwenden; obwohl es in Aceton praktisch unlöslich ist, ließ sich eine Rotfärbung der in Aceton suspendierten Kristalle bei Vorhandensein eines Silbernitratüberschusses erkennen. Kaliumjodid konnte mit Hilfe dieses Indikators ebenfalls sehr genau titriert werden, bei p-Toluolsulfochlorid wurden keine genauen Werte erhalten. Außer den genannten ließen sich auch Adsorptionsindikatoren, wie z. B. Eosin, in aceton. Lösung verwenden.

Zusammenfassung.

Es wird über die Verwendbarkeit organischer Stoffe als Titerflüssigkeiten für Fällungsmaßanalysen berichtet und in diesem Zusammenhang eine Methode zur Gehaltsbestimmung von Säurechloriden mitgeteilt.

⁶ Endpunktsbestimmung ohne Indikator analog *Gay-Lussac*.

⁷ Endpunktsbestimmung durch Rücktitration mit aceton. NH_4SCN -Lösung analog *Volhard*.

⁸ Lösung von HCl in Aceton von bekanntem Gehalt.

⁹ Vgl. unter b.

¹⁰ Vgl. unter a und b.