

Anwendung der Titanometrie bei Titrationsen im alkalischen Milieu. IV.*

Potentiometrische Bestimmung von Azofarbstoffen in Dimethylformamid

E. RUŽIČKA

*Lehrstuhl für Analytische und Organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Palacký-Universität, 771 46 Olomouc*

Eingegangen am 29. Mai 1974

Herrn Prof. Dr. DDr.h.c. M. K. Zacherl zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wurde eine titanometrische Methode zur Bestimmung einiger Azofarbstoffe in DMFA ausgearbeitet. Als Titrationsreagens wurde der Formiatkomplex des Ti(III) im Gemisch Glycerin—DMFA benutzt. Die relative Fehlergrenze lag bei $\pm 3\%$.

A titanometric method for the determination of some azo dyes has been elaborated using a formate Ti(III) complex in a mixture of glycerine—DMFA as a titration agent. The relative error of determination does not exceed $\pm 3\%$.

Die Maßlösung des als starkes Reduktionsmittel geltenden Ti(III) und insbesondere seiner Chlorokomplexe wurde schon früher für Titrationsen in Dimethylformamid (DMFA) benutzt. Die ersten Arbeiten diesbezüglich veröffentlichten *Hinton* und *Tomlison* [1] und *Hladký* [2]. *Hladký* und *Vřešťál* maßen das Redoxpotential Ti(IV)/Ti(III) in DMFA [3] und erarbeiteten die potentiometrische Bestimmung einiger Ionen. Diese Autoren benutzten titanometrische Titrationsen in DMFA ebenfalls für die Bestimmung organischer Verbindungen mit der Gruppe —SH.

Die Reaktion des $TiCl_3$ mit Azobenzol und *p*-Aminoazobenzol in wäßrig alkoholischem Milieu, die Kinetik der Reduktion der Azofarbstoffe mit einer Lösung von Ti(III) und ihre Abhängigkeit von der HCl-Konzentration studierten *Large* und Mitarbeiter [5, 6].

In der vorliegenden Arbeit wird auf die Möglichkeit der Anwendung des Formiatkomplexes des Ti(III) im Gemisch Glycerin—DMFA bei potentiometrischer Erfassung des Äquivalenzpunktes hingewiesen. Der Ti(III)-Formiatkomplex ist, worauf schon früher aufmerksam gemacht wurde [7], in diesem Milieu an der Luft einige Tage beständig. Dies ermöglicht die Durchführung der Titration ohne Verwendung einer inerten Atmosphäre.

Experimenteller Teil

Lösungen und Geräte

Die 0,1 N Stammlösung des Ti(III)-Formiatkomplexes wurde durch Zugabe von 1,4 ml Ameisensäure (p. a.), festem $TiCl_3$ (PCHZ, Přeřov) und 50 ml DMFA (Lachema) zu 170 ml Glycerin (p. a.) bereitet. Es entstand eine dunkel blaugraue Lösung, die ausgeschiedenes

* Teil III siehe [12].

Doppelsalz des Titan(III)-formiats enthielt. Nach gründlichem Schütteln wurde die Lösung auf einer Glasfritte abfiltriert, in eine Vorratsflasche gefüllt und die Normalität der Lösung durch weitere Zugabe von DMFA reguliert. Der Titer der Lösung wurde mit einer Standardlösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ kontrolliert [7]. Die standardisierte Lösung wurde dann zur Titration benutzt, mußte aber, ebenso wie die Vorratslösung und die Burette, vor Licht geschützt werden. Der Titer der Lösung blieb in einer Zeitspanne von 10–14 Tagen stabil.

Die Maßlösungen der als Modelle benutzten Azofarbstoffe in DMFA wurden in 0,01 N Konzentration durch Auflösen von $6,25 \cdot 10^{-4}$ Molen Azobenzol (Lachema), Methylorange (Natriumsalz der *p*-Dimethylaminoazobenzol-*p'*-sulfonsäure; Lachema), Tropäolin O (Natriumsalz der 2,4-Dihydroxyazobenzol-4'-sulfonsäure; Verein für Chemie- und Hüttenerzeugnisse), Methylrot (*p*-Dimethylaminoazobenzol-*o*-karbonsäure; Lachema), *p*-Aminoazobenzol (Reinheit wurde durch Bestimmung des N kontrolliert), Dimethylgelb (*p*-Dimethylaminoazobenzol; Lachema), Chrysoidin (2,4-Diaminobenzol; Reinheit wurde durch Bestimmung des N kontrolliert) in 250 ml DMFA hergestellt; in 100 ml DMFA wurden $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mole PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol; Lachema) (p. a.), TAR (1-(2-Thiazolylazo)-resorzin; Lachema) (p. a.), TAMP (1-(2-Thiazolylazo)-4-methoxyphenol)* und TAC (1-(2-Thiazolylazo)-4-methylphenol)* aufgelöst.

Für die Bestimmung des Formalredoxpotentials des Ti(III)-Formiatkomplexes wurde eine Lösung von 0,1 N-CuCl₂ · 2H₂O in DMFA hergestellt.

Bei den Titrationen wurden Mikrobüretten mit einer auf 0,01 ml geeichten Skaleneinteilung, elektromagnetische Rührer und der Potentiometer „Radelkis“ Typ OP 201/1 benutzt. Die Titrationen wurden unter Verwendung einer glänzenden Platinelektrode als Indikations- und einer gesättigten Kalomelektrode als Vergleichselektrode durchgeführt.

Bestimmung des Formalredoxpotentials

Im Titrationskolben wurden 100 ml der Lösung des Ti(III)-Formiatkomplexes im Gemisch Glycerin—DMFA direkt mit einer Lösung von 0,1 N-CuCl₂ · 2H₂O in DMFA titriert [9, 10]. Das Formalredoxpotential wurde aus der Titrationskurve abgelesen, bei einem Verhältnis Glycerin : DMFA = 1,3 : 6,8 und beträgt –374 mV gegenüber der gesättigten Kalomelektrode.

Volumetrische Bestimmungen der Azofarbstoffe

Die potentiometrischen Bestimmungen der Azofarbstoffe wurden durchgeführt, indem in einen Titrationskolben die Maßlösung des Farbstoffes in DMFA gegeben und soviel NH₄Cl (p. a.) zugefügt wurde, daß unter kräftigem Mischen mit dem elektromagnetischen Rührer eine gesättigte Lösung entstand. Dann wurde mit der Maßlösung des Ti(III) titriert und dabei nur soviel gerührt, daß ein gründliches Vermischen beider Lösungen gewährleistet war. Nach Einstellen des Potentials wurde es abgelesen. Die Einstellung des Potentials erfolgte allmählich, besonders in Nähe des Äquivalenzpunktes.

Da das Dimethylformamid für die Herstellung der Lösungen weder gereinigt noch getrocknet war und es Spuren von Stoffen mit Oxidationseigenschaften enthielt, war

* Die Azofarbstoffe wurden von Herrn Prof. Dr. L. Sommer, DrSc., Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät and der J. E. Purkyně-Universität, Brno, zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1

Titanometrische Bestimmungen von Azofarbstoffen in DMFA

Geprüfte Substanz	Berechnet [mg]	Gefunden [mg]	Relat. Fehler [%]	mV/ml im Äqui- valenzpunkt
Methylorange	8,18	8,25	0,83	2470
		8,40	2,13	
Tropäolin O	4,09	4,10	0,24	3100
		4,13	0,97	
	7,90	7,97	0,88	
Kongorot	3,95	7,97	0,88	3200
		4,02	1,77	
	8,70	4,02	1,77	
Dimethylgelb	4,35	8,708	0,09	2400
		8,74	0,46	
	5,63	4,42	1,60	
<i>p</i> -Aminoazobenzol	2,82	4,38	0,69	3300
		5,52	-1,95	
	4,93	5,49	-2,48	
Chrysoidin	2,47	2,90	2,83	1650
		2,75	-2,48	
	5,30	4,99	1,21	
Methylrot	2,65	4,99	1,21	5540
		2,51	1,61	
	3,18	2,54	2,83	
PAN	1,91	5,34	0,75	5400
		5,35	0,94	
	6,23	2,65	-	
TAN	3,12	2,62	-1,13	4200
		3,15	-0,94	
	6,38	3,11	-2,20	
TAR	1,89	1,91	-	3200
		1,89	-1,04	
	3,19	6,24	0,16	
	3,12	6,26	0,48	
		3,12	-	
	6,38	3,12	-	
	3,19	6,43	0,78	
		6,44	0,94	
	5,53	3,22	0,94	
	2,77	3,22	0,94	
		5,55	0,36	
		5,58	0,90	
		2,80	1,08	
		2,78	0,36	

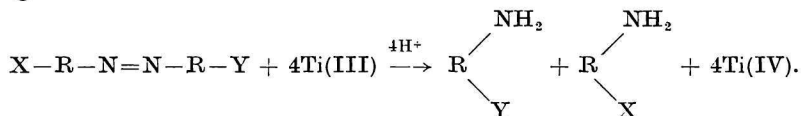
es notwendig, eine Kontrolle des Verbrauchs der Ti(III)-Lösung am benutzten Volumen des Lösungsmittels durchzuführen und einen Blindversuch am gleichen Volumen des Farbstoffes vorzunehmen.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Die Bestimmungen werden von allen organischen Stoffen, die durch eine Ti(III)-Lösung reduziert werden, gestört.

Diskussion und Ergebnisse

Das Redoxpotential des $TiCl_3$ wurde durch *Hladký* und *Vřešťál* [4] in DMFA bestimmt und betrug 0,00 mV (gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode). Es ist negativ genug und, wie sie zeigten, geeignet für eine Reihe von reduktometrischen Bestimmungen

in diesem Lösungsmittel. Es war zu erwarten, daß komplex gebundenes Ti(III) ähnlich wie im wäßrigen Milieu [8] auch im Milieu von DMFA ein negativeres Redoxpotential haben wird. Der Formiatkomplex des Ti(III) wies in einem Gemisch von Glycerin—DMFA gelöst bei Titration mit CuCl_2 in DMFA nach Ablesen aus der Titrationskurve ein Formalredoxpotential von -374 mV (gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode, bei einer Temperatur von $22-23^\circ\text{C}$) auf. Es läßt sich also diese Lösung als starkes Reduktionsmittel verwenden, worauf schon früher hingewiesen worden war [11, 12]. Die Titration der Azofarbstoffe in DMFA wurde durch direkte Titration mit einer Ti(III)-Lösung durchgeführt, das Potential stellte sich allerdings sehr langsam ein, so daß durch potentiometrische Messungen die gewünschten Ergebnisse nicht erreicht wurden. Aufgrund von Studien der Kinetik der Reduktion des Azobenzols stellten *Reeves* und *Andrus* [13] fest, daß nicht nur das Wasserstoffion, sondern im gleichen Maße auch die Anwesenheit des Cl^- -Ions die Reduktion katalysiert. Diese Schlußfolgerung wurde ebenfalls bei der Beschleunigung der Reduktion der studierten Azofarbstoffe berücksichtigt. Es wurde eine Reihe von Chloriden geprüft. Am besten bewährte sich NH_4Cl , von welchem eine größere Menge als es seine Löslichkeit in DMFA erlaubt, zugegeben wurde. Die derart zubereitete Lösung der Azofarbstoffe in DMFA wies eine genügende Reduktionsgeschwindigkeit auf, und das Potential stellte sich binnen 1—2 Minuten ein. Aus den erzielten Meßergebnissen, die Tabelle 1 beinhaltet, kann auf folgendes Reduktionsschema geschlossen werden



Auch unter den oben angeführten Bedingungen können aus der studierten Gruppe von Substanzen Azobenzol, TAC und TAMP nicht titriert werden. Die Ergebnisse der Bestimmungen liegen immer um 19—30% niedriger. Durch Vergleichen der Ergebnisse mit Arbeiten von *Large* und Mitarbeiter [5, 6], die die Reduktion des Azobenzols in wäßrig äthanolischem Milieu studierten, und aus dem Verhalten der reduzierten Lösungen in DMFA kann vorausgesetzt werden, daß auch im DMFA die Reduktion in zwei Stufen erfolgt. Zunächst entsteht die entsprechende Hydrazoverbindung, und diese wird weiter zum Amin reduziert. Die Geschwindigkeit beider Reduktionsstufen ist unterschiedlich. Daraus folgt, daß im erreichten Äquivalenzpunkt sowohl die reduzierte Hydrazoform als auch das entsprechende Amin nebeneinander existieren. Die reduzierte Lösung von Azobenzol in DMFA ist farblos, und nach Ablauf von ungefähr 2 Stunden nimmt sie wiederum die ursprüngliche Färbung des Azobenzols an. Die oben genannten Autoren beobachteten die gleiche Erscheinung auch im wäßrig alkoholischen Milieu, und erklärten sie mit einer möglichen Dismutation der entstandenen Hydrazoverbindung. Es ließe sich erwarten, daß sich auch *p*-Aminoazobenzol aufgrund der Substitution durch die Elektronen-Donator-Gruppe $-\text{NH}_2$ nur schwer reduzieren läßt und daß diese Reduktion noch zögernder verläuft als beim Azobenzol. *Large* und *Hinshelwood* [6] zeigten, daß *p*-Aminoazobenzol sich verhältnismäßig schnell reduziert, da es schnell reduzierbare Komplexe bildet. Ähnlich läßt sich auch die Reduktion des *p*-Aminoazobenzols in DMFA erklären.

Ein ähnlicher Verlauf der Reduktion wie beim Azobenzol wurde auch bei den Stoffen TAC und TAMP beobachtet, bei denen die Reduktion nur zu ca. 70—81% verläuft. Das Potential stellt sich bei diesen Stoffen um vieles langsamer (3—5 Minuten) ein. Die nach der Reduktion grünliche Lösung nimmt allmählich die Färbung der ursprünglichen

Farbstofflösung an. Diese Veränderung könnte der Luftoxidation zugeschrieben werden. Da sich die Farbveränderung auch in einer inerten Atmosphäre (Argon) beobachten läßt, kann analog zum oben erwähnten gefolgert werden, daß die Hydrazoverbindung in den ursprünglichen Farbstoff und das Amin dismutierte. Das Entstehen des ursprünglichen Farbstoffes aus den grünlichen reduzierten Lösungen wurde spektrophotometrisch bestätigt.

Die übrigen in Tabelle 1 angeführten Azofarbstoffe reduzierten sich in genügendem Maße und entfärbten sich im Äquivalenzpunkt bzw. es entstanden grüne bis gelbgrüne Färbungen.

Die relative Fehlergrenze lag bei $\pm 3\%$.

Für ihre technische Hilfe bei dieser Arbeit spreche ich Frau S. Žujová meinen Dank aus.

Literatur

1. Hinton, J. F. und Tomlison, H. M., *Anal. Chem.* **33**, 1502 (1961).
2. Hladký, Z., *Z. Chem.* **5**, 424 (1965).
3. Hladký, Z. und Vřešťál, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 984 (1969).
4. Hladký, Z. und Vřešťál, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 1098 (1969).
5. Large, N. M., Stubbs, F. J., und Hinshelwood, S. C., *J. Chem. Soc.* **1954**, 2763.
6. Large, N. M. und Hinshelwood, S. C., *J. Chem. Soc.* **1956**, 620.
7. Ružička, E., *Chem. Zvesti* **26**, 516 (1972).
8. Čihalík, J., *Chem. Listy* **52**, 1072 (1958).
9. Braun, D. R. und Stock, J. T., *Anal. Chim. Acta* **60**, 250 (1972).
10. Stock, J. T. und Braun, D. R., *Microchem. J.* **15**, 519 (1970).
11. Ružička, E., *Mikrochim. Acta* (Wien) **1973**, 823.
12. Ružička, E., *Acta Universitatis Palackianae Olomouensis, Facultas Rerum Naturalium* (1974), im Druck.
13. Reeves, R. L. und Andrus, R. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1715 (1967).

Übersetzt von A. Muchová