

**ANALYSE VON FARBSTOFFEN UND VON BEI DER FARBSTOFF-
ERZEUGUNG ANFALLENDEN ZWISCHENPRODUKTEN XXIII.*****TITRATION VON DIALKYLAMINEN MIT EINER
4-TOLUOLDIAZONIUMCHLORIDMASSLÖSUNG**

M. REMEŠ, V. ZVĚŘINA, A. SPĚVÁK, J. DIVIŠ und M. MATRKA

*Organisch-technologisches Laboratorium I,**Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví*

Eingegangen am 23. März 1972

Es wurde eine selektive Titrationsmethode zur Dialkylaminbestimmung mit 0,1M 4-Toluoldiazoniumchloridlösung unter Verwendung polarographischer Indikation ausgearbeitet.

Bei der Analyse von Dialkylaminen wurden meistens Neutralisationstitionen im wäßrigen ggf. nichtwäßrigen Medium herangezogen. Als Titriermittel diente zumeist Perchlorsäure¹⁻³. Andere Titrationsmethoden beruhen beispielsweise auf der Titration mit Eisen(III)-chlorid⁴, Natriumnitrat⁵, Schwefelkohlenstoff⁶⁻⁸, Pikrinsäure⁹⁻¹⁰ u. ä. Von Terentev und Tubin¹¹ wurde die Bestimmung aromatischer Diazoverbindungen am Prinzip der N-Diazokupplung mit Dialkylaminen beschrieben.

Im Rahmen der mit der Problematik der N-Diazokupplung sich befassenden Arbeiten wurde in unserem Laboratorium eine direkte Titrationsmethode zur Dialkylaminbestimmung mit einer 0,1M 4-Toluoldiazoniumchloridmaßlösung unter Verwendung polarometrischer Indikation mit einer Quecksilbertropfelektrode ausgearbeitet, deren Potential auf $-0,45$ V gegen eine GKE eingestellt wurde. Ein analoges Indikationsverfahren wurde von Elofson und Mecherly bei den auf dem Prinzip der C-Diazokupplung¹⁰ beruhenden Titrationsen angewendet. Das Potential der Quecksilberelektrode wurde auf $-0,3$ V eingestellt. Mit Hilfe dieser Methode wurde von uns Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- und Dibutylamin bestimmt. Es wurde der Einfluß von Monoalkylamin in einer technischen Probe untersucht, wobei solche Bedingungen gefunden wurden, bei denen lediglich Dialkylamin titriert wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparatur. Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- und Dibutylamin waren chemisch reine Präparate (Bayer, Lachema, Apolda). Der Gehalt wurde mit der konventionellen Neutralisa-

* XXII. Mitteilung; Chem. průmysl, im Druck.

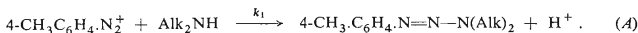
tionsmethode bestimmt¹². 4-Toluidin (Apolda) wie auch die übrigen Chemikalien (Lachema) waren analysenreine Präparate. Desweiteren kamen Britton-Robinsonsche Pufferlösungen¹³ mit einer Ionenstärke von 10,5 zur Anwendung.

Die 0,1M 4-Toluoldiazoniumchloridlösung wurde mit Hilfe eines in der Literatur beschriebenen Verfahrens hergestellt¹⁴. Zur polarometrischen Indikation diente eine Apparatur, die von Elofson und Mecherly¹⁰ bei Phenoltitrationen mit Maßlösungen aromatischer Diazoverbindungen beschrieben wurde. Der Unterschied bestand lediglich darin, daß in unserem Fall das Potential der Tropfelektrode auf $-0,45$ V eingestellt wurde. Die durch den Tropfen verursachte Schwingung wurde mittels eines elektrolytischen Kondensators von $1000 \mu\text{F}/25$ V (Tesla) gedämpft. Als Galvanometer diente der Elektronenschreiber EZ 2. Die Reservoirhöhe betrug 56 cm, die Tropfendauer 0,5 s. Die Kontrolle der Hydroxoniumionenkonzentration in den zu titrierenden Lösungen wurde mit Hilfe des Precision-pH-Meters (Radelkis, Budapest) unter Verwendung einer Glas- und gesättigten Kalomelektrode (Labora) durchgeführt.

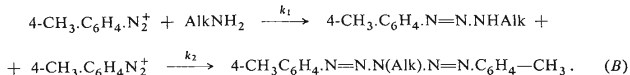
Arbeitsgang. In das mittels Höppler-Ultra-Thermostaten U 10 auf 25°C temperierte Doppelmanteltitrationsgefäß wurden 78,4 ml Britton-Robinsonsche Pufferlösung mit dem entsprechenden pH-Wert eingebracht. Die Lösung wurde während 10 Minuten mit Stickstoff durchperlt, worauf 0,8 ml 0,1M Aminlösung zugegeben wurden. Nach Inangangsetzung des Registrierapparates (Geschwindigkeit 5 mm/min) wurde unter Rühren mit 0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid bei einer Dosierung von 0,1 ml in Zweiminuten-Intervallen titriert. Das Potential der Quecksilbertropfelektrode wurde auf -450 mV eingestellt, wobei der Registrierbereich $5 \cdot 10^{-9}$ A und die Empfindlichkeit des zwischengeschalteten Reduktors $1/5$ betrug. Die gewonnenen Kurven hatten die Form, die der Titration einer polarographisch inaktiven Substanz bei Verwendung eines aktiven Titriermittels mit einem markanten Schnittpunkt im Äquivalenzpunkt entspricht. Wie bei den Titrationen von Dimethylamin-Monomethylamingemischen experimentell festgestellt wurde, kann der Dimethylamingehalt noch im Gemisch bestimmt werden, in dem Monomethylamin im 90%igem Überschuß zugegen ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die beschriebene Methode zur Dialkylaminbestimmung beruht auf der N-Diazokupplung mit 4-Toluoldiazoniumchlorid¹⁵:



Falls Monoalkylamin zugegen ist, erfolgt auch eine in zwei Stufen verlaufende N-Diazokupplung¹⁵:



Wie sich aus dem Angeführten ergibt, könnte theoretisch in Gegenwart von Monoalkylamin der Grund für den erhöhten Verbrauch an 4-Toluoldiazoniumchloridmaßlösung zu suchen sein. Im Rahmen der Arbeiten, die sich mit der Reaktionskinetik und dem Mechanismus der N-Diazokupplung befassen^{16,17}, wurde

von uns festgestellt, daß zufolge des doppelten Induktionseinflusses der Alkylgruppe bei entsprechender Hydroxoniumionenkonzentration die Diazokupplung des Dialkylamins weit schneller als die des Monoalkylamins ($k_1 \gg k_2 > k_3$) verläuft und daß bis zu einer bestimmten Monoalkylaminkonzentration das Dialkylamin ohne Befürchtungen allein quantitativ bestimmt werden kann. Die Prüfungen in Form praktischer Titrations wurden dann von uns beim Dimethyl- und Methylamin durchgeführt, wobei festgestellt wurde, daß noch bei 90%igem Überschuß an Monoalkylamin das Ergebnis der Dialkylamintitration keineswegs beeinflusst wird.

TABELLE I

Amperometrische Titration von Dialkylaminen mit 0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid in Britton-Robinsonschen Pufferlösungen (I 0,5, 20°C)

Dialkylamin	pH	Bestimmt, %		Abweichung vom Mittelwert %
		amperometrisch ^a	azidimetrisch	
Dimethyl-	10,90	34,31	34,10	± 0,22
Diäthyl-	11,45	96,40	96,20	± 0,27
Dipropyl-	11,45	73,62	73,91	± 0,20
Dibutyl-	11,45	94,94	94,94	± 0,59

^a Mittelwert aus 3 Bestimmungen.

Beispiele von Titrations des Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- und Dibutylamins sind in Tabelle I angeführt, in der gleichzeitig auch die Ergebnisse der konventionellen Neutralisationsbestimmung angegeben sind. In der Tabelle ist auch der optimale pH-Wert angeführt, bei dem die N-Diazokupplungsgeschwindigkeit am höchsten ist und sich das verwendete 4-Toluoldiazoniumchlorid noch nicht zersetzt. Die Bestimmungspräzision ist erheblich und die Abweichung vom Mittelwert beträgt in der Mehrzahl der Fälle ungefähr ± 0,3%, nur beim Dibutylamin ± 0,6%. Im Vergleich mit der konventionellen Neutralisationstitration sind die bei der amperometrischen Titration mit 0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid gewonnenen Ergebnisse praktisch adäquat. Da es sich bei der Bestimmung um sehr reine Reagentien handelt, ist darin eine gewisse Bestätigung der Verfahrenspräzision zu erblicken. In technischen Gemischen, in denen neben Dialkylamin auch Monoalkylamin, ggf. Ammoniak und Tetraalkylammoniumkation zugegen sind, ist die Methode zum Unterschied von allen übrigen Verfahren nur für Dialkylamin selektiv.

LITERATUR

1. La Mer V. K., Downes H. C.: J. Am. Chem. Soc. 53, 888 (1931).
2. Daftary R. D., Haldar B. C.: Anal. Chim. Acta 25, 538 (1961).
3. Ashworth M. R. F.: *Titrimetric Organic Analysis*, Part I: *Direct Methods*. Wiley, New York, London, Sydney 1964.
4. Anderson L. H., Lindquist I.: Acta Chem. Scand. 9, 79 (1955).
5. Alexejev N. F., Dvinyjanina M. P.: Zavodsk. Lab. 21, 1166 (1955).
6. Katšer E. F., Vorošilova N.: Anilinokrasočnaja Prom. 4, 39 (1934).
7. Arikawa Y., Kato T.: Technol. Repts Tôhoku Univ. 19, 104 (1954).
8. Arikawa Y.: Bunseki Kagaku 4, 94 (1955).
9. Maryott A. A.: K. J. Research Natl. Bur. Std. 38, 527 (1947).
10. Elofson R. M., Mecherly A. P.: Anal. Chem. 21, 563 (1949).
11. Terentev A. P., Tubina I. S.: Ž. Anal. Chim. 18, 114 (1963).
12. Tomiček O.: *Odměrná analýza*. Herausgegeben von Přírodovědecké nakladatelství, Prag 1949.
13. Schwabe K.: *Moderní způsoby měření pH*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1958.
14. Matrka M., Spěvák A.: Chem. listy 61, 883 (1967).
15. Zollinger H.: *Chemie der Azofarbstoffe*. Birkhäuser, Basel—Stuttgart 1958.
16. Zvěřina V., Remeš M., Diviš J., Marhold J., Matrka M.: diese Zeitschrift 38, 251 (1973).
17. Remeš M., Diviš J., Zvěřina V., Marhold J., Matrka M.: Chem. průmysl 23, 133 (1973).

Übersetzt von K. Grundfest.