

**OXYDATION DES N,N-DIMETHYL-4-AMINO-4'-HYDROXYAZOBENZOLS  
MIT VERBINDUNGEN DES DREIWERtigen MANGANS\***

Jiří BAREK, Antonín BERKA und Vladimír BOREK

*Institut für analytische Chemie,  
Karlsuniversität, 128 40, Prag 2*

Eingegangen am 11. Januar 1979

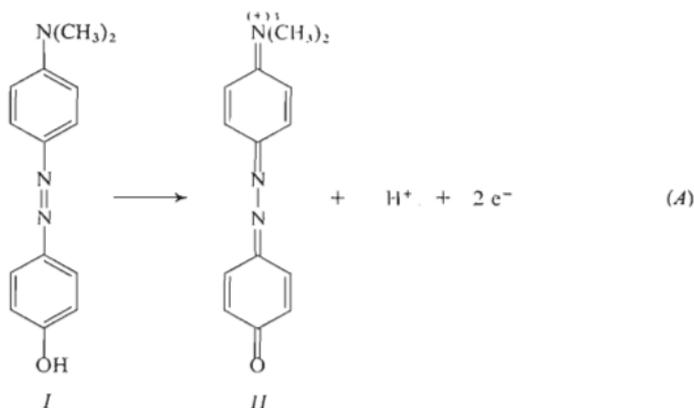
Wie festgestellt wurde, kann die Oxydation des N,N'-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols mit Mangan(III)-sulfat im starksauren, und Kaliumhexacyanoferrat(III) im starkalkalischen Medium wegen ihres nichtstöchiometrischen Reaktionsverlauf analytisch nicht verwertet werden. Beim pH-Wert 3,0 wird die untersuchte Substanz mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans unter Austausch von 2 Elektronen zu 4-Benzochinonazin-4'-mono-bis-methylimoniumkation oxydiert. Dies wurde zur quantitativen Bestimmung mit direkter potentiometrischer oder spektrophotometrischer Titration oder zur Bestimmung mittels indirekter spektrophotometrischer oder ascorbinometrischer Bestimmung der entstehenden Chinonimoniumverbindung verwertet. Mangan(IV)-oxid zeigt übereinstimmende Wirkung. N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol kann auch mittels direkter Spektrophotometrie bestimmt werden.

Ein erheblicher Teil der Farbstoffproduktion in der chemischen Industrie wird von Azofarbstoffen gebildet, zu deren Bestimmung bisher überwiegend reduktometrische Methoden verwendet werden. In der letzten Zeit wurde die Aufmerksamkeit auf die oxydometrischen Methoden gerichtet, deren Selektivität mittels Bestimmung des entstehenden Oxydationsproduktes erhöht werden kann. Die Kenntnis des Oxydationsmechanismus der Azofarbstoffe dürfte auch vom technologischen Gesichtspunkt aus interessant sein und die gewonnenen Erkenntnisse können auch als Leitfaden für die eventuelle Untersuchung der schädlichen Einwirkung dieser, mit ihren Redox-Reaktion zusammenhängenden Substanzen dienen.

In der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen systematischer Untersuchung der Oxydation organischer Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans unsere Aufmerksamkeit auf die Oxydation des N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols (I) gerichtet. Insofern es sich um das Verhalten dieser Substanzen gegenüber den Oxydationsmitteln<sup>1,2</sup> handelt, ist aus der Literatur bekannt, daß deren

\* XVI. Mitteilung in der Reihe Oxydation organischer Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans; XV. Mitteilung: Chem. Listy 73, 869 (1979).

Zweielektronenoxydation zu 4-Benzochinonazin-4'-mono-bis-methylimoniumkation (II) nach Gleichung (A) erfolgt:



Diese Reaktion ist reversibel, so daß das entstandene Chinonimoniumkation (II) durch ein genügend starkes Reduktionsmittel zum Ausgangsazofarbstoff rückreduziert werden kann. Desweiteren ist bekannt<sup>1</sup>, daß das entstandene Chinonimoniumkation verhältnismäßig unbeständig ist und unter Entstehen von N-Methyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol zerfällt.

Auf Grund der Analogie mit dem N,N-Dimethylderivat konnte vorausgesetzt werden, daß auch das N-Methylderivat unter Austausch zweier Elektronen und Entstehen des ihm entsprechenden Chinonimoniumkations oxydiert wird. Desweiteren ließ sich voraussetzen, daß auch dieses Kation unter Entstehen von wiederoxydierbarem 4-Amino-4'-hydroxyazobenzol unter Austausch zweier Elektronen zum entsprechenden Chinonimoniumkation der N-Demethylierung unterliegen wird. Die Gesamtzahl der ausgetauschten Elektronen würde in diesem Fall 6 betragen, und zwar unter der Voraussetzung, daß durch das verwendete Oxydationmittel das durch Demethylierung entstandene Formaldehyd nicht oxydiert wird.

Zur oxidimetrischen Bestimmung des N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols bieten sich demnach zwei Möglichkeiten an; und zwar, entweder Bedingungen zu finden, unter denen das entstandene Chinonimoniumkation genügend beständig ist, wobei die Zweielektronenoxydation des untersuchten Azofarbstoffs analytisch verwertet wird, oder im Gegenteil die Zersetzung der primär entstandenen Chinonimoniumkationen des N,N-Dimethyl- und N-Methylderivats beschleunigt und die Sechselektronenoxydation des untersuchten Azofarbstoffs analytisch verwertet wird.

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Reagentien und Apparatur

0,01N Diphosphatkomplexlösung des dreiwertigen Mangans im Medium mit der erforderlichen Konzentration des Natriumdiphosphats, der Chlorwasserstoffsäure, und des Mangan(II)-sulfats und 0,01 Mangan(II)-sulfatlösung im Medium der erforderlichen Konzentration von Schwefelsäure, und Mangan(II)-sulfat wurden auf früher beschriebene Weise<sup>3</sup> hergestellt und ihr Titer wurde mit 0,01N Eisen(II)-sulfat bestimmt. Die Herstellung und Bestimmung des Titers der 0,01N Kaliumdichromat-, Natriumhexacyanoferrat(III)-, Eisen(II)-sulfat-, Hydraziniumsulfat- und Ascorbinsäuremaßlösungen wurden auf übliche Weise<sup>4,5</sup> durchgeführt. Die 0,005 M N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzollösung wurde durch Lösen von 1,2065 g Substanz (Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví) in 500 ml Eisessig und Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 1 Liter hergestellt. Die Britton-Robinsonschen Lösungen wurden durch Neutralisation einer Lösung, die durch Lösen von 47 ml 80%iger Phosphorsäure, 23 ml Eisessig und 25 g Borsäure in 1000 ml destilliertem Wasser entstand, mit 3M Natriumhydroxidlösung hergestellt. Die pH-Werte wurden mit dem pH-Meter kontrolliert.

Die potentiometrischen Titrationen wurden mit Hilfe einer Einrichtung mit automatischer Registrierung der Titrationskurven im System ABU 12, PHM 64, TTT 60 und REC 61 (sämtliche Erzeugnisse-Radiometer Kopenhagen) durchgeführt. Als Indikatorelektrode wurde eine Platinelektrode, als Bezugslektrode eine Kalomelektrode herangezogen. Die Absorptionsspektren wurden im sichtbaren Bereich mit Hilfe des Zeiss-Apparates „Specord UV VIS“ in ein- oder zweizentimeter dicken Quarzröhren gemessen. Die spektrophotometrischen Titrationen wurden mittels des Zeiss-Apparates mit dem Zeiss-Titrieraufsatz „Ti“ durchgeführt, wobei die Maßlösung aus einer in 0,4 µl geteilten Mikrobürette „AGLA“ (Burroughs Wellcoms, London) zugegeben wurde.

## Zeitbeständigkeit des 4-Benzochinonazin-4'-mono-bis-methyl-imoniumkations

20,00 ml 0,005M N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol wurden mit 1 g Mangan(IV)-oxid gemischt, worauf das nichtumgesetzte Mangan(IV)-oxid nach je 2 Minuten durch Absaugen über einer S4-Fritte beseitigt wurde. 4 Minuten nach Mischen mit Mangan(IV)-oxid wurden 0,30 ml der so entstandenen Lösung in einen 100 ml-Meßkolben gefüllt, der bis zur Marke mit der Britton-Robinsonschen Pufferlösung vom entsprechenden pH-Wert aufgefüllt wurde. Dann wurde das sichtbare Spektrum dieser Lösung in 2 cm dicken Küvetten in Zehnminutenintervallen gemessen. Gleichzeitig wurde die Zerfallsgeschwindigkeit des Chinonimoniumkations im Medium von 9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5M-NaOH beobachtet.

## Zeitabhängigkeit des Oxydationsmittelverbrauchs

Es wurden 10,00 ml 0,005M N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol, bzw. 10,00 ml 50%ige Essigsäure im Fall eines Blindversuchs, 50,00 ml 9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10M-KOH oder eine Pufferlösung vom entsprechenden pH-Wert eingemessen, worauf die Kolben auf 100 ml mit 0,01N-Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01N-K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>) in destilliertem Wasser oder mit einer frischhergestellten 0,01N Lösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans in 0,5M-Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 0,1M-MnSO<sub>4</sub> aufgefüllt wurden; ihr pH-Wert wurde mit Schwefelsäure auf den erforderlichen Wert eingestellt. In Zeitintervallen werden aus dem Kolben 10,00 ml Reaktionsgemisch entnommen und das nichtumgesetzte Oxydationsmittel wurde mittels potentiometrischer Titration mit 0,01N-FeSO<sub>4</sub> in 0,01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim dreiwertigen Mangan oder mit 0,01N-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Kaliumhexacyanoferrat(III) bestimmt. Der Verbrauch an Oxydationsmittel in val auf 1 mol der oxydierten Substanz wurde an einem Blindversuch korrigiert.

Direkte potentiometrische Titration des N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols mittels des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans

Zu 1,00 ml einer 1,2—2,4 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol enthaltenden Lösung wurden 50 ml Pufferlösung mit einem pH-Wert von 3,0 zugegeben und diese Lösung wurde mit 0,01N Diphosphatkomplexlösung des dreiwertigen Mangans in 0,5M-Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 0,1M-MnSO<sub>4</sub> titriert, wobei der pH-Wert vor der Titration mit Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt wurde. Zu Vergleichszwecken wurde diese Titration auch im Medium mit dem pH-Wert 2,5 und 3,5 durchgeführt.

Direkte spektrophotometrische Titration von N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans

Einer 1,00 ml 0,1—0,2 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol enthaltenden Lösung werden 25 ml Pufferlösung mit einem pH-Wert von 3,0 zugegeben, worauf aus einer Mikrobürette mit 0,01 N-Diphosphatkomplexlösung des dreiwertigen Mangans, dessen pH ebenfalls vorher auf den Wert 3,0 eingestellt war, titriert wurde. Die Absorbanz wurde bei 415 oder 550 nm gemessen.

Direkte spektrophotometrische Bestimmung von N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol

*Eichkurve.* In einen 100 ml-Meßkolben werden 0,20—2,00 ml 0,005M N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzollösung eingemessen und mit einer Pufferlösung vom pH-Wert 3,0 bis zur Marke aufgefüllt. Die Absorbanz dieser Lösungen wird bei 357 nm gemessen. Die Bestimmung von 0,2—2,0 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol wird analog durchgeführt.

Indirekte Bestimmung von N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol, die auf der Bestimmung der entstehenden Menge von Chinonimoniumkation beruht

*Ascorbinometrische Bestimmung bei der Verwendung von Mangan(IV)-oxid.* 0,5 g Mangan(IV)-oxid werden mit 50 ml Pufferlösung und 5,00 ml 3—9 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol enthaltender Lösung versetzt. Nach einer Minute wird das überschüssige Mangan(IV)-oxid über einer Fritte 4 abgesaugt und mit 10 ml einer Pufferlösung vom pH-Wert 3,0 gewaschen, worauf das Filtrat sofort mit 0,01N Ascorbinsäure unter potentiometrischer Kontrolle titriert wird.

*Vorgang unter Benützung der Diphosphatkomplexlösung des dreiwertigen Mangans.* 5-00 ml einer 3—9 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol enthaltenden Lösung werden mit 50 ml Pufferlösung vom pH-Wert 3,0 und 10 ml 0,01N Diphosphatkomplexlösung des dreiwertigen Mangans in 0,5M-Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 0,1M-MnSO<sub>4</sub>, deren pH-Wert vorher auf 3,0 eingestellt wurde, versetzt. Die entstandene Lösung wird sofort mit 0,01N Ascorbinsäure unter potentiometrischer Kontrolle titriert.

Der Verbrauch an Ascorbinsäure wird aus dem Unterschied des dem ersten Sprung (Reduktion des überschüssigen Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans) entsprechenden Verbrauchs und des dem zweiten Sprung (Reduktion des Chinonimoniumkations zur Ausgangsazosubstanz) entsprechenden Sprungs berechnet. 1 ml 0,01N Ascorbinsäure entspricht 1,206 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol.

## Spektrophotometrische Bestimmung

*Eichkurve bei der Verwendung von Mangan(IV)-oxid.* 0,2—2,0 ml 0,005M N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol werden mit 10 ml Pufferlösung von pH 3,0 und 0,5 g festem Mangan(IV)-oxid versetzt. Nach 1 Minute wird dessen nichtreagierter Überschuß durch Absaugen (Fritte S4) entfernt und fünfmal mit 10 ml von gebrauchter Pufferlösung gewaschen. Das gewonnene Filtrat wird mit der Pufferlösung auf 100 ml aufgefüllt, worauf in einer 1 cm dicken Kuvette seine Absorbanz bei 362 nm gemessen wird.

*Eichkurve bei Verwendung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans.* 0,2—2,0 ml 0,005M N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol werden mit 10 ml Pufferlösung mit einem pH-Wert von 3,0 und mit 5,0 ml einer 0,01M Diphosphatkomplexlösung des dreiwertigen Mangans in 0,5M- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und 0,1M- $\text{MnSO}_4$ , dessen pH-Wert vorher mittels Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt wurde, versetzt. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, worauf sofort ihre Absorbanz bei 362 nm gemessen wird.

*Bestimmung.* Bei der Verwendung von Mangan(IV)-oxid und Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans wird vollständig analog vorgegangen wie bei der Konstruktion der Eichkurve. Es werden 5,00 ml der Lösung einer Probe, die 0,2—2,0 mg der zu bestimmenden Substanz enthält, pipettiert.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es wurde der Aziditätseinfluß des Mediums auf die Stabilität des Chinonimoniumkations überprüft. Die relative Zerfallsgeschwindigkeit dieses Kations wurde aus dem Absinken der Absorbanz bei 362 nm ausgewertet, wo sie das Absorptionsmaximum aufweist (Abb. 1). Die Absorbanzabnahme im Verlauf von 10 Minuten in Ab-

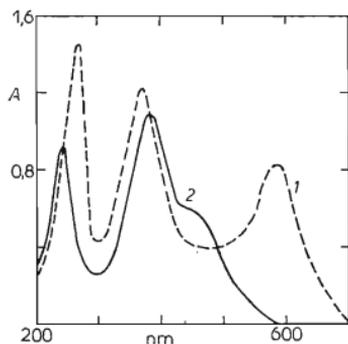


ABB. 1

Absorptionskurven des N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols 1 und des durch seine Oxydation entstandenen Chinonimoniumkations 2 in Medium mit dem pH-Wert 3,0

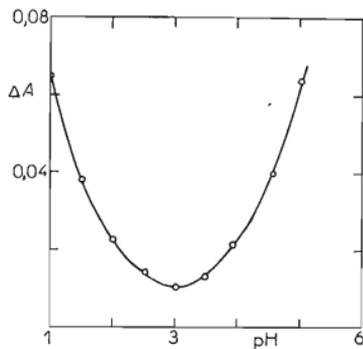


ABB. 2

Abhängigkeit des Absorbanzabsinkens des Chinonimoniumkations vom pH-Wert

hängigkeit vom pH-Wert ist in Abb. 2 veranschaulicht; aus ihr geht hervor, daß das entstehende Chinoniumkation im Medium mit dem pH-Wert<sup>3</sup> 3,0 am stabilsten ist. Im Medium von 9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5M-KOH verläuft der Zerfall sehr schnell, so daß die sofort nach dem Mischen der Chinoniumionumlösung mit dem angeführten Reagenz gemessenen Spektren den Zerfallsprodukten entsprechen und sich praktisch mit der Zeit nicht ändern.

Es wurde die Zeitabhängigkeit des Oxydationsmittelverbrauchs bei der N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol oxydation mit Mangan(III)-sulfat im Medium von 9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Kaliumhexacyanoferrat(III) von 5M-KOH überprüft, wo erwartungsgemäß der Austausch von 6 Elektronen erfolgte und bei der Oxydation mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans im Medium mit dem pH-Bereich von 2,5–3,5, wo sich erwartungsgemäß der Austausch von 2 Elektronen vollzog. Die festgestellten Ergebnisse sind in Tabelle I angeführt, aus der hervorgeht, daß weder im starksauren, noch im starkalkalischen Medium die Reaktion in der definierten Stufe beendet ist. Weder die Verwendung anderer Oxydationsmittel wie Cer(IV)-sulfat, noch Kaliumpermanganat führten im starksauren Medium zu analytisch verwertbaren Ergebnissen<sup>6</sup>. Wie aus Tabelle I desweiteren hervorgeht, wird im Puffermedium der Fehler durch Zerfall des Chinonimoniumkations im Medium mit dem pH-Wert von 3,0 minimal verursacht, ein Umstand, der mit den Ergebnissen der spektrophotometrischen Untersuchung seiner Stabilität in Übereinstimmung steht.

Auf Grund der oben angeführten Erkenntnisse wurde die Möglichkeit der direkten potentiometrischen Titration des N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans im pH-Medium 3,0 bestätigt.

TABELLE I

Abhängigkeit des Oxydationsmittelverbrauchs (val/mol N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol) von der Zeit

Oxydations- methode	t, min				
	1	10	20	45	60
A <sup>a</sup>	3,80 <sup>b</sup>	5,40	5,90	6,60	7,10
B	2,05	2,08	2,11	2,15	2,20
C	2,03	2,05	2,07	2,09	2,12
D	2,06	2,08	2,10	2,13	2,17
E	4,90	5,05	5,10	5,25	5,40

<sup>a</sup> A mit Mangan(III)-sulfat in 9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, B mit dem Diphosphat-Mn(III)-komplex beim pH-Wert 2,5, C beim pH 3,0, D beim pH 3,5, E mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in 5M-KOH.

<sup>b</sup> val . mol<sup>-1</sup>.

Zu Vergleichszwecken wurde diese Titration im Medium mit den pH-Werten von 2,5 und 3,5 durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt, aus der hervorgeht, daß die korrekten Ergebnisse von der Titration im Medium mit dem pH-Wert 3,0 geboten werden. Der Verlauf der potentiometrischen Titrierkurve in diesem Medium ist in Abb. 3 veranschaulicht.

Eine markante Farbänderung bei der Oxydation der untersuchten Azosubstanzen zu dem entsprechenden Chinonimoniumkation wurde zur spektrophotometrischen Indikation des Äquivalenzpunktes bei ihrer Titration mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans herangezogen. Die Absorptionskurven der Ausgangsazosubstanzen sowie die durch Oxydation des entstandenen Chinonimoniumkations sind in Abb. 1 veranschaulicht, aus der hervorgeht, daß beispielsweise mit einer Wellenlänge von 415 nm oder bei einer Wellenlänge von 550 nm gearbeitet werden kann. Wiederum wurde bestätigt, daß im Medium mit dem pH-Wert von 3,0 optimal gearbeitet wird, wo der Relativfehler bei der Bestimmung von 0,1–0,2 mg Substanz 2% nicht übersteigt, während dieser Fehler im Medium mit einem pH-Wert von 2,5 oder 3,5 bereits mehr als 4% beträgt. Die Korrektheit und Reproduzierbarkeit von 7 Parallelbestimmungen ergibt sich aus folgenden Angaben: gegeben 0,193 mg I, gefunden 0,196 mg (101,5% der Theorie),  $s = 0,008$  mg; gegeben 0,097 mg I, gefunden 0,098 mg, (100,9 m% der Theorie),  $s = 0,005$  mg.

Wie bestätigt wurde, ermöglicht die intensive Färbung des untersuchten Azofarbstoffs seine direkte spektrophotometrische Bestimmung mit Hilfe des im experimentellen Teil beschriebenen Vorgangs. Wie festgestellt wurde, ist die Eichkurve für die derart durchgeführte Bestimmung in Grenzen von  $c_1 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{--} 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  linear, wobei  $\epsilon_{357} = 1,25 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ . Mit dem beschriebenen Vorgang können 0,2–2,0 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol mit einem 2% nicht übersteigenden Relativfehler bestimmt werden.

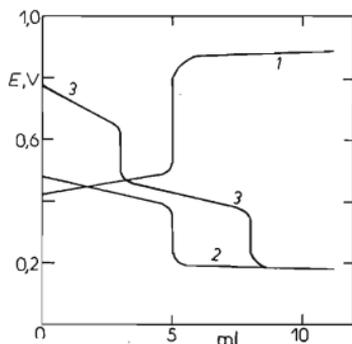


ABB. 3

Potentiometrische Titration des N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans im Medium mit dem pH-Wert 3,0 1 des entsprechenden Chinonimoniumkations mit Ascorbinsäure 2 und der gleichen Substanz mit Ascorbinsäure in Gegenwart des nichtumgesetzten Diphosphatcomplexes des dreiwertigen Mangans 3.

Mit Rücksicht auf das mögliche Auftreten der oxydierbaren Beimischungen in der N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol enthaltenden Probe wurde unsere Aufmerksamkeit auf die indirekte Bestimmung dieser Substanz gerichtet, die auf deren Oxydation mittels Reagensüberschuß und auf der ascorbinometrischen oder spektrophotometrischen Bestimmung der Menge des entstandenen Chinonimoniumkations beruht.

TABELLE II

Korrektheit und Reproduzierbarkeit der direkten potentiometrischen Titration des N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzols mit dem Diphosphat des dreiwertigen Mangans mit verschiedenen pH-Werten des Mediums

pH	Gegeben, mg	Gefunden, mg <sup>a</sup>	% der Theorie	Standard-Abweichung, mg
2,5	2,413	2,433	100,8	0,04
3,0	2,413	2,421	100,3	0,03
3,5	2,413	2,460	101,9	0,04

<sup>a</sup> Die gefundenen Werte stellen den Mittelwert von sieben Bestimmungen vor, aus denen auch die Standardabweichungen berechnet wurden.

TABELLE III

Korrektheit und Reproduzierbarkeit der N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzolbestimmung, die auf der ascorbinometrischen Titration des entstandenen Chinonimoniumkations beruht

Gegeben, mg	Gefunden, mg		% der Theorie		Standard-abweichung <sup>a</sup> , mg	
	A <sup>b</sup>	B	A	B	A	B
3,016	2,995	3,012	99,3	99,9	0,03	0,03
6,032	5,989	6,025	99,3	99,8	0,06	0,04
9,048	8,980	9,035	99,3	99,8	0,07	0,05

<sup>a</sup> Die gefundenen Werte stellen den Mittelwert von sieben Bestimmungen vor, aus denen auch die Standardabweichungen berechnet wurden. <sup>b</sup> A Oxydation mit Mangan(IV)-oxid, B Diphosphat-Mn(II)-komplex.

Bei der ascorbinometrischen Bestimmung wurde die Tatsache verwertet, daß durch die Ascorbinsäure das entstandene Chinonimoniumkation zum Ausgangs-Azofarbstoff rückreduziert wird. Diese Reaktion kann nachweisbar zur ascorbinometrischen Bestimmung des entstandenen Chinonimoniumkations unter potentiometrischer Indikation des Äquivalenzpunktes verwertet werden. Zur Oxydation kann einerseits Mangan(IV)-oxid, dessen Überschuß durch Filtration beseitigbar ist, herangezogen werden, andererseits die Diphosphatkomplexe des dreiwertigen Mangans, dessen Überschuß durch potentiometrische Titration mit Ascorbinsäure beseitigbar ist, zur Anwendung gelangen. In beiden Fällen muß im Medium mit dem pH-Wert 3,0 gearbeitet werden, wo die Zerfallsgeschwindigkeit des entstandenen Chinonimoniumkations minimal ist. Der festgestellte Verlauf der Titrationskurven ist in Abb. 3 veranschaulicht und die Korrektheit und Reproduzierbarkeit der derart durchgeführten Bestimmung ist in Tabelle III angeführt.

Die Tatsache, daß das durch Oxydation des untersuchten Azofarbstoffs entstandene Chinonimoniumkation einen außerordentlich hohen Wert des dekadischen Molabsorptionskoeffizienten aufweist, kann es zur empfindlichen spektrophotometrischen Bestimmung herangezogen werden. Wiederum muß beim pH-Wert 3,0 gearbeitet werden, wobei zur Oxydation sowohl Mangan(IV)-oxid verwendet werden kann, dessen Überschuß durch Filtration beseitigbar ist, als auch der Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans anwendbar ist, dessen Überschuß nicht beseitigt werden muß, da seine Absorbanz bei 362 nm im Vergleich mit der Absorbanz des Chinonimoniumkations vernachlässigbar ist.

Wie festgestellt wurde, ist die Eichkurve des mit dem im experimentellen Teil durchgeführten Verfahrens im Bereich von  $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  linear, wobei  $\epsilon_{362} = 1,43 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ : Auf diese Weise kann die Bestimmung von 0,2–2,0 mg N,N-Dimethyl-4-amino-4'-hydroxyazobenzol mit einem 2% nicht übersteigenden Relativfehler durchgeführt werden.

#### LITERATUR

1. Matrka M., Sadila J., Sporek V., Pípalová J.: diese Zeitschrift 32, 344 (1967).
2. Matrka M., Marhold J., Pípalová J., Zvěřina V., Štěrba V.: diese Zeitschrift 35, 370 (1970).
3. Barek J., Berka A., Korečková J.: Chem. Anal. (Warszaw) 20, 749 (1975).
4. Čihalík J.: *Potenciometrie*, S. 424, 490, 622, 659 und 677. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1961.
5. Barek J., Berka A.: Anal. Lett. 8, 57 (1975).
6. Borek V.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1977.

Übersetzt von K. Grundfest.