

Potentiometrische Redox titrationen in wasserfreiem Dimethylformamid. I. Titrationen mit einer Maßlösung aus Blei(IV)-chlorid

Z. HLADKÝ und J. RŮŽA

*Institut für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1*

Eingegangen am 4. Juni 1968

In revidierter Form am 13. Februar 1969

Mit einer Maßlösung von Blei(IV)-chlorid in wasserfreiem Medium des Dimethylformamids wurden folgende Chloride direkt oxydimetrisch bestimmt: Kupfer(I), Eisen(II), Titan(III) und Chrom(II). Ferner wurden bestimmt: Natriumjodid, Thioglykolsäure, Amylmerkaptan, Dodecylmerkaptan, Benzylmerkaptan, *o*-Thiokresol, Pentachlorthiophenol und Glutathion. Das Chlorid des Phenylhydrazins und 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden nach ihrer Reaktion mit überschüssiger Maßlösung durch Titration mit Titan(III)-chlorid bestimmt. Das formale Redoxpotential des Systems der Blei(IV)- und Blei(II)-salze im Dimethylformamid hängt vom Chlorwasserstoff-Gehalt ab. Die Resultate der Titrationen entsprechen bezüglich der Genauigkeit den Ansprüchen auf Maßanalysen.

The copper(I), iron(II), titanium(III) and chromium(II) chlorides were determined by direct oxidimetric method with the aid of volumetric solution of lead(IV) chloride in non-aqueous medium of dimethylformamide. Further sodium iodide, thioglycolic acid, amylmercaptane, dodecylmercaptane, benzylmercaptane, *o*-thiocresol, pentachlorthiophenol and glutathione were determined. Phenylhydrazine chloride and 2,4-dinitrophenylhydrazine were determined after reaction with excess volumetric solution by titration with titanium(III) chloride. The formal redox potential of the system lead(IV)—lead(II) salt in dimethylformamide depends on the hydrogen chloride content. The accuracy of the titration results is satisfactory and it is in agreement with usual demands on accuracy of volumetric analysis.

Wasserfreie Lösungsmittel werden in Maßanalysen hauptsächlich als Medium bei Neutralisationstitionen eingesetzt. Die gute Löslichkeit vieler Verbindungen in organischen Lösungsmitteln und die Breite des verwendbaren Ausmaßes des Potentials zwischen Oxydation und Reduktion des entsprechenden organischen Lösungsmittels erweitert bedeutend die Möglichkeiten der Redox titrationen. Hinton und Tomlinson [1, 2] bestimmten in Dimethylformamid einige anorganische Verbindungen mit Maßlösungen von Titan(III)- und Chrom(II)-salzen und mehrere Autoren [3—5] mit Lösungen von Kupfer(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid mehrere anorganische und organische Stoffe.

Die Zielsetzung unserer Arbeit war die Überprüfung der Verwendbarkeit einer Maßlösung von Blei(IV)-chlorid in Dimethylformamid zur potentiometrischen Titration sowie die Messung des formalen Redoxpotentials des Systems der Blei(IV)- und Blei(II)-salze in diesem Medium.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Lösungsmittel und Lösungen

Dimethylformamid (DMF) wurde nach Entwässerung mit Kaliumcarbonat und wasserfreiem Magnesiumsulfat destilliert, wobei die Fraktion mit Siedepunkt zwischen 152–154°C gesammelt wurde. Der Wassergehalt, nach K. Fischer bestimmt, war kleiner als 0,05%. Der gelöste Sauerstoff wurde mit einem Strom gereinigten und getrockneten Argon ausgeblasen. Wegen seiner großen Hygroskopizität muß das DMF in Glasschliffflaschen mit Doppelverschluß aufbewahrt werden.

Die Maßlösung von 0,1 N Blei(IV)-chlorid in DMF wird durch Lösen der berechneten Menge des Blei(IV)-chlorides in Chlorwasserstoffhaltigem DMF gelöst. Der Gehalt an Blei(IV)-salz wird in einem aliquoten Teil, nach dessen Übertragung in Wassermedium jodometrisch bestimmt. Die Maßlösung des Blei(IV)-chlorides in DMF ist nicht absolut stabil, im Verlaufe eines Monats sank sein Gehalt um 10%.

Die weiteren, in der Arbeit verwendeten Lösungen der anorganischen Verbindungen wurden aus Chemikalien des Reinheitsgrades p. a., wie in der Arbeit [5] beschrieben, hergestellt. Die Lösungen organischer Stoffe wurden durch Einwaage der berechneten Mengen und deren Auflösen in DMF hergestellt. Der Titer der Lösungen wurde durch gebräuchliche analytische Methoden in wäßrigen Lösungen kontrolliert.

Geräte und Einrichtungen

Für die potentiometrischen Messungen wurde das Präzisionspotentiometer E 353 Metrohm (Schweiz) und das Präzisions-pH-Meter Typ OP 205 der Fa. Radelkis (Ungarn) verwendet. Zur Messung des Redoxpotentials und zu den Titrationsen wurde ein vierhalsiger Glasschliffkolben des Inhaltes 100 ml, eine Meßelektrode (Indikatorelektrode) aus Platindraht und eine Kalomelbezugselektrode in der Anordnung für wasserfreies Medium nach *Cundiff* und *Markunas* [6] verwendet.

Das Potential der Vergleichselektrode wurde durch Messung der EMK des Elementes gemessen, welches durch eine Wasserstoffelektrode und eine Vergleichselektrode gebildet wurde, bei Gasdruck des Wasserstoffes 760 Torr, bei 25°C Wärme und bei verschiedenen Aktivitäten des solvatisierten Protons in verdünnten Lösungen des Chlorwasserstoffes in DMF. Durch Extrapolation auf Einheitsaktivität nach *Hitchcock* [7] und unter Voraussetzung, daß das Standardpotential der Wasserstoffelektrode den Wert Null hat, wurde das Potential der von uns benützten Vergleichselektrode berechnet. Diese Messungen ermöglichten uns die Werte des Redoxpotentials, bezogen zum Nullwert der Spannungsreihe, gültig in DMF auszudrücken. In 0,05 N Lösung von Chlorwasserstoff in DMF ist das formale Redoxpotential des Systems Blei(IV)–Blei(II)-salz +0,93 V bei 25°C

Messung des Redoxpotentials

In ein Gefäß, mit einem Inhalt von 20 ml trockenen DMF wurde nach Ausblasen des Sauerstoffes mit Argon Bleichlorid in solcher Menge zugefügt, daß seine Konzentration 10^{-3} M betrug. Aus einer Bürette wurde stets eine gewisse Menge der Blei(IV)-

-chloridlösung zugegeben. Die genauen Konzentrationen der Blei(II)- und Blei(IV)-salze wurden anhand der Verdünnungen berechnet. Nach jeder Zugabe der Blei(IV)-chloridlösung wurde die EMK des Elementes gemessen:

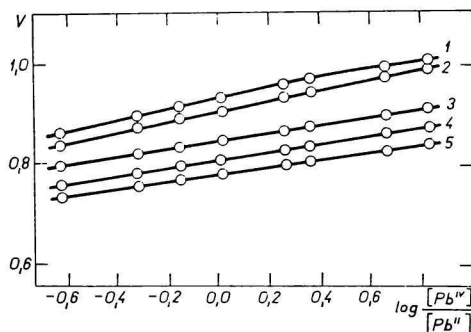


Abb. 1. Abhängigkeit des Potentials der Pt-Meßelektrode von dem Logarithmus der Verhältnisse der Konzentrationen von Pb(IV)—Pb(II)-salzen bei verschiedener Konzentration des Chlorwasserstoffes in DMF.

1. 0,05 N-HCl; 2. 0,1 N-HCl; 3. 0,5 N-HCl; 4. 1 N-HCl; 5. 2 N-HCl.

Diese Messungen wurden nicht nur für verschiedene Verhältnisse der Konzentrationen von Pb(IV) zu Pb(II), aber auch bei verschiedenen Konzentrationen des Chlorwasserstoffes in der Lösung wiederholt. Die gemessenen Werte der EMK wurden nach Addition des Potentials der Vergleichselektroden in Abhängigkeit zum Logarithmus des Verhältnisses der Konzentrationen der Blei(IV)- zu den Blei(II)-salzen graphisch aufgetragen. Für verschiedene Konzentrationen des HCl in DMF ist die zuletzt erwähnte Gesetzmäßigkeit in Abb. 1 veranschaulicht.

Das formale Redoxpotential des Systems Blei(IV)—Blei(II)-salz ist von der Konzentration des in der DMF-Lösung anwesenden Chlorwasserstoffs abhängig, was aus Abb. 2 ersichtlich ist.

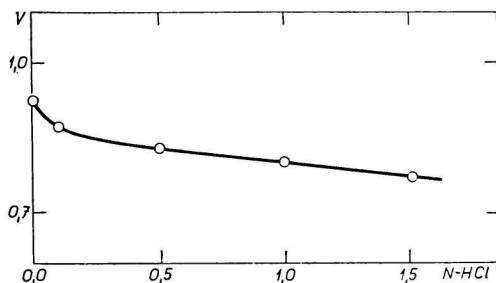


Abb. 2. Abhängigkeit des formalen Redoxpotentials der Komponenten Pb(IV)—Pb(II) von der Konzentration des Chlorwasserstoffes in DMF.

Titrimetrische Bestimmung anorganischer Stoffe

Der hohe Wert des formalen Redoxpotentials der Blei(IV)-salze setzt die Möglichkeit voraus Salze einiger Elemente mit niedrigerer Oxydationsstufe titrimetrisch zu bestimmen. Mit einer Maßlösung von Pb(IV)-chlorid wurden folgende Stoffe titriert: Kupfer(I)-

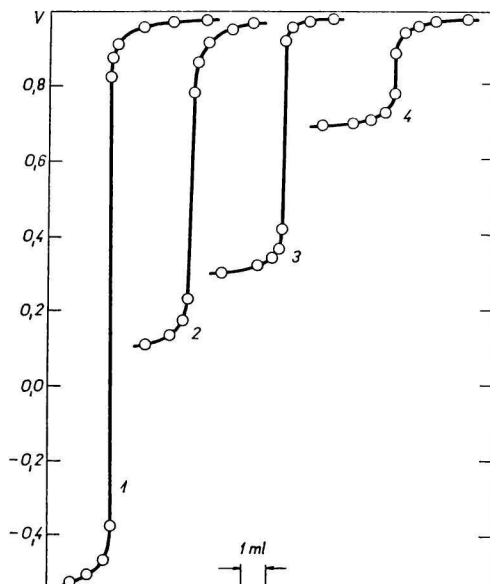
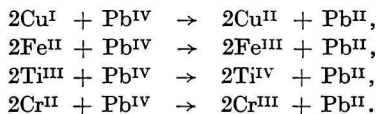


Abb. 3. Verlauf der Titrationskurven im Bereich des Äquivalenzpunktes bei Titrationen mit 0,1 N-PbCl₄ in 0,1 N-HCl in DMF.

Titrimetrisch bestimmte Stoffe: 1. Chrom(II)-chlorid; 2. Titan(III)-chlorid; 3. Eisen(II)-chlorid; 4. Kupfer(I)-chlorid.

-chlorid, Titan(III)-chlorid, Eisen(II)-chlorid und Chrom(II)-chlorid. Der Reaktionsverlauf kann durch diese Formeln ausgedrückt werden:



Die Titrationskurven der angeführten Stoffe sind in Abb. 3 zu finden. Die Resultate der Titrationen sind in Tabelle 1 angeführt. Da sich die formalen Redoxpotentiale der titrierten Komponenten untereinander genügend unterscheiden [5], können sie auch in einem Gemisch titriert werden.

Arbeitsverfahren

Die zu bestimmende Verbindung, oder das Gemisch der analysierten Stoffe wird in einem Titrationskolben nach Verdünnung mit Dimethylformamid unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre mit der Maßlösung des Blei(IV)-salzes titrimetrisch bestimmt.

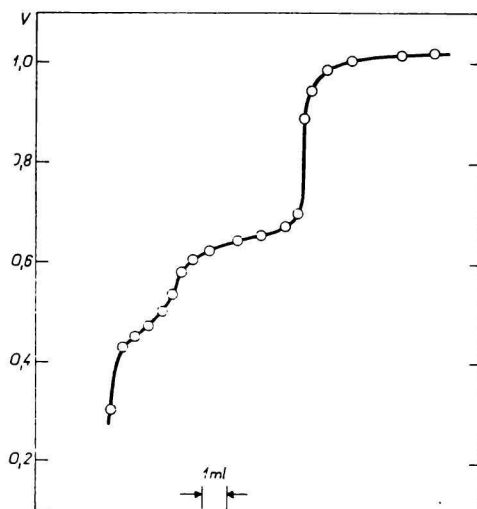
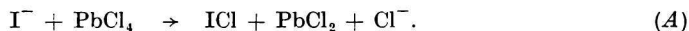
Tabelle 1

Titration anorganischer Stoffe mit einer Lösung von 0,1 N-PbCl₄ in 0,1 N-HCl in DMF

Verbindung	Gegeben (mg)	Gefunden* (mg)	Relative Standard- abweichung* (%)
Chrom(II)-chlorid	63,45	63,20	0,29
Titan(III)-chlorid	46,28	45,96	0,54
Eisen(II)-chlorid	133,94	134,28	0,60
Kupfer(I)-chlorid	51,46	51,56	0,14
Natriumjodid	32,07	31,73	1,12

* Werte aus 10 Bestimmungen.

Die Oxydation des Jodides mit einer Lösung von Blei(IV)-chlorid in DMF führt bis zur Bildung des Jodchlorides. Die Titration kann durch diese Formel ausgedrückt werden:

Abb. 4. Titrationskurve von 31,76 mg NaI mit 0,0888 N-PbCl₄ in 0,1 N-HCl in DMF.

Die Existenz des Jodchlorides in DMF beschrieben die Autoren [1, 2].

Die Titrationskurve, welche aus Abb. 4 ersichtlich ist, bestätigt das zeitweilige Entstehen des Tri-jodanions, das weiter auf Chlorjod oxydiert wird. Die Ergebnisse dieser Titrationsen sind in Tabelle 1 enthalten.

Titrimetrische Bestimmung organischer Stoffe

Die Maßlösung von Blei(IV)-chlorid benützten wir zur Bestimmung einiger organischer Stoffe, die SH-Gruppen enthalten. Diese oxydieren bei der Titration eindeutig auf entsprechende Disulfide, was durch die Formel ausgedrückt wird:

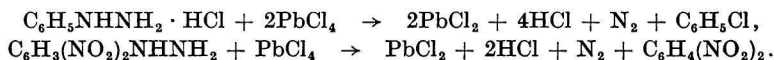


Die Titration wurde bezüglich ihres Verlaufes und Genauigkeit auch an einer Standardverbindung mit SH-Gruppen, auf dem Glutathion überprüft. Es wurden folgende Verbindungen bestimmt: Thioglykolsäure, Isoamylmerkaptan, Dodecylmerkaptan, Benzylmerkaptan, *o*-Thiokresol, Pentachlorthiophenol.

Arbeitsverfahren

Etwa 1 mMol der organischen Verbindung mit SH-Gruppen wird in DMF eingeführt und mit der Maßlösung von $PbCl_4$ titriert. Wegen der leichten Oxydierbarkeit der SH-Gruppen ist es notwendig während der Titration eine inerte Gasatmosphäre mit Argon oder Stickstoff einzuhalten. Von den Reaktionsprodukten unserer Versuche war nur das Pentachlorthiophenoldisulfid in DMF begrenzt löslich. Im Bereich des Äquivalenzpunktes stellten sich aber die Potentiale in allen Fällen genügend schnell ein.

Die Maßlösung des Blei(IV)-chlorides benützten wir auch zur indirekten Bestimmung des Phenylhydraziniumchlorides und des 2,4-Dinitrophenylhydrazins. Auf Grund der gefundenen molaren Verhältnisse reagiert das Blei(IV)-chlorid mit dem Phenylhydraziniumchlorid und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin folgend:



Bei der Reaktion ist das Freiwerden des gasförmigen Stickstoffes augenscheinlich. Mittels Gaschromatographie wurden eindeutig die Reaktionsprodukte d. h. Chlorbenzol und 1,3-Dinitrobenzol nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich kompli-

Tabelle 2

Titration organischer Verbindungen mit einer Lösung von 0,1 N- $PbCl_4$
in 0,1 N-HCl in DMF

Verbindung	Gegeben (mg)	Gefunden* (mg)	Relative Standard- abweichung* (%)
Thioglykolsäure	98,14	98,39	0,11
Pentachlorthiophenol	284,56	284,11	0,14
Benzylmerkaptan	124,38	124,14	0,23
<i>o</i> -Thiokresol	110,21	110,06	0,19
Dodecylmerkaptan	202,63	202,91	0,29
Isoamylmerkaptan	103,21	103,33	0,19
Glutathion	200,63	200,73	0,10
Phenylhydraziniumchlorid	150,71	150,98	0,28
2,4-Dinitrophenylhydrazin	169,32	169,88	0,83

* Werte aus 10 Bestimmungen.

ziert und die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit für die direkte Bestimmung ungenügend. Durch Überschuß des Titrationsmittels wird jedoch die Reaktion soweit beschleunigt, daß in dem Verlaufe von 5 Minuten die bestimmte Menge des Phenylhydrazins gründlich reagiert. Die überschüssige Maßlösung wird durch Titration mit einer Lösung von Titan(III)-chlorid in DMF bestimmt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 40°C verschnellert die Reaktion, aber auch bei dieser Temperatur ist das Einstellen des Potentials bei der direkten Titration im Bereich des Äquivalenzpunktes ungenügend schnell. Die Ergebnisse der Bestimmungen organischer Verbindungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Literatur

1. Hinton J. F., Tomlinson H. M., *Anal. Chem.* **33**, 1502 (1961).
2. Hinton J. F., *Dissert. Abstr.* **2**, 414 (1962).
3. Hladký Z., Vřešťál J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 984 (1969).
4. Hladký Z., Vřešťál J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 1098 (1969).
5. Hladký Z., *Dissertation*. J. E. Purkyně-Universität, Brno 1967.
6. Cundiff R. H., Markunas P. C., *Anal. Chem.* **28**, 792 (1956).
7. Hitchcock D. J., *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 2076 (1928).

Übersetzt von J. Mayer