

Anwendung der Titanometrie bei Titrationsen im alkalischen Milieu.

V.* Bestimmung des Hydroxylamins und einiger seiner Derivate in Dimethylformamid

E. RUŽIČKA

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

Eingegangen am 25. April 1975

Hydroxylamin und einige seiner Derivate können maßanalytisch in einer Lösung von Dimethylformamid unter Verwendung des in einem Gemisch von Glycerol und DMF gelösten Ti(III)-Formiatkomplexes bestimmt werden. Zur Indikation des Äquivalenzpunktes wurden Potentiometrie und die Redoxindikatoren Gallocyanin, Resazurin und 7-Aminophenoxazon-(3), deren Realredoxpotential in DMF bestimmt worden war, benutzt.

Hydroxylamine as well as some of its derivatives may be titrimetrically determined in dimethylformamide solution using formate Ti(III) complex in glycerol—dimethylformamide mixture. For equivalence point indications potentiometry as well as redox indicators of gallocyanin, resazurin, and 7-aminophenoxazone-(3) were applied, whose formal oxidation-reduction potentials in dimethylformamide medium were determined.

Гидроксиламин и некоторые его дериваты можно определить в растворе ДИФ с использованием формиато-Тi(III) комплекса в смеси глицерин — ДИФ. К индикации эквивалентной точки был использован потенциометрический метод и в качестве редокс-индикаторов — галлоцианин, ресазурин и 7-аминофеноксазон-(3). Их формальный окислительно-восстановительный потенциал был определен в ДИФ.

Die Reduktion des Hydroxylamins in wäßrigem Milieu mit einer Ti(III)-Lösung beobachtete *Stähler* [1] und stellte fest, daß die Reduktion bis zum Ammoniak verläuft und die Entfärbung der Ti(III)-Lösung auch im alkalischen Milieu stattfindet. Die Bestimmung des Hydroxylamins im sauren Milieu mittels Ti(III)-Lösung unter Verwendung einer inerten Atmosphäre erarbeiteten *Bray* und Mitarbeiter [2]. Mit der Kinetik der Reduktion des Hydroxylamins durch Ti(III)-Ionen bei Anwesenheit von Oxalsäure beschäftigten sich *Blažek* und *Koryta* [3]. Sie stellten fest, daß durch Reduktion das Radikal $\text{NH}_2\cdot$ entsteht. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten auch *Fischer* und Mitarbeiter [4], welche die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion bei konstantem Strom studierten. Ebenso beobachteten *Dawis* und Mitarbeiter [5] bei der Reduktion des Hydroxylamins im sauren Milieu die Entstehung von Radikalen $\text{NH}_2\cdot$, die sie zur Initiation einiger organischer Reaktionen benutzten. Den Einfluß des pH auf die Kinetik der Reduktion des Hydroxylamins durch Ti(III)-Lösungen im wäßrigen Milieu studierten *Tomat* und *Rigo* [6]

* Teil IV siehe [8].

und stellten eine deutliche Abhängigkeit vom pH und auch die Bildung von Ti(III)-Komplexen mit NH_2OH fest. Weiter studierten sie [7] die Reduktion des Hydroxylamins in Methanol und wiesen wiederum auf die Entstehung des Radikals NH_2 hin.

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit der Reduktion des Hydroxylamins und einiger seiner Derivate durch Ti(III)-Lösung in einem Milieu von Dimethylformamid, die Möglichkeit ihrer maßanalytischen Bestimmung mittels Potentiometrie und auch unter Verwendung einiger Redoxindikatoren studiert.

Experimenteller Teil

Lösungen und Geräte

Die 0,1 N Stammlösungen des Titan(III)-Formiatkomplexes wurden durch Auflösen von festem TiCl_3 (PCHZ, Přerov) in Glycerol (p. a.), Ameisensäure (p. a.) und verdünntem DMF [8] hergestellt. Für die Bestimmung des Titors wurde $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [9] benutzt. Die Lösung von 0,01 M- $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$ wurde durch Auflösen von 0,06949 g $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$ in 100 ml Dimethylformamid hergestellt.

Die Stammlösungen der Hydroxylaminderivate wurden durch Auflösen folgender Mengen der Substanzen in 250 ml DMF hergestellt: 0,04568 g Acetonoxim (Lachema, p. a.); 0,07071 g Cyclohexanonoxim (A. G. Fluka, p. a.); 0,12822 g α -Furilmonoxim (Lachema, p. a.); 0,08571 g Salicylaldehydoxim (Lachema, p. a.); 0,10133 g β -Isatinoxim (Vereinigung für Chemische und Metallurgische Produktion); 0,15015 g α -Benzildioxim (A.G. Fluka, p. a.); 0,07257 g Dimethylglyoxim (Lachema, p. a.); 0,08571 g Benzohydroxamsäure* (Reinheit kontrolliert durch Stickstoffbestimmung); 0,09722 g *p*-Chlorbenzaldehydoxim**; 0,1357 g *O*-Benzoylcyclohexanonoxim**. Von *p*-Dimethylaminobenzaldehydoxim wurden 0,04505 g in 100 ml DMF aufgelöst.

Für die Bestimmung des Realredoxpotentials wurden die Lösungen der benutzten Indikatoren 0,01 N in einem Volumen von 50 ml DMF durch Auflösen von 0,07506 g Gallocyanin (Präparat „Geige“), 0,005 N in 50 ml DMF durch Lösen von 0,02652 g 7-Aminophenoxazon-(3) (Reinheit durch Stickstoffbestimmung kontrolliert) und 0,06279 g Natriumsalz des Resazurins (Lachema, Brno) hergestellt.

Für die direkte Bestimmung des Überschusses der 0,1 N-Ti(III)-Formiatkomplexlösung wurde eine 0,1 N Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in DMF benutzt.

Als Meßgerät kam das Potentiometer Radelkis Typ OP 201/1 unter Verwendung einer glänzenden Platinelektrode als Indikations- und einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugs- und Referenzelektrode zur Anwendung. Die Lösungen wurden mit einem elektromagnetischen Rührgerät gemischt. Titriert wurde mit einer Mikropipette mit einer auf 0,01 ml geeichten Skaleneinteilung.

Maßanalytische Bestimmung des Hydroxylamins und einiger seiner Derivate

Für die direkte Bestimmung des Hydroxylamins wurde die Lösung des Hydroxylaminchlorides in DMF in einem Titrationskolben abgemessen, pro 10 ml der Lösung wurde als optimale Menge 0,12 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zugegeben, und nach gründlichem Durchmischen der Lösung wurde mit einer Ti(III)-Lösung titriert und der Äquivalenzpunkt potentiometrisch festgestellt. Die Einstellung des Potentials erfolgte zufriedenstellend, und die Reduktion verlief quantitativ. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Das Präparat wurde von Herrn Dr. J. Andree*, Herrn Dr. J. Mollin, CSc.** (Lehrstuhl für Anorganische und Physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Palacký-Universität) gewonnen.

Tabelle 1
Titanometrische Bestimmungen von Hydroxylamin

Berechnet mg (NH ₄ OH)Cl	Bestimmung	Indikation des Äquivalenzpunktes	Gefunden mg (NH ₄ OH)Cl	Relat. Fehler %
3,47	direkt + Zn(CH ₃ COO) ₂	potentiometrisch	3,49	0,57
			3,46	-0,29
6,94			6,77	-2,44
			6,76	-2,59
3,47	Rücktitration	potentiometrisch	3,47	—
			3,50	0,79
6,94			6,84	-1,44
			6,81	-1,87
3,47		Resazurin	3,51	1,15*
6,94			6,97	0,43*
3,47		Galloycyanin	3,50	0,86*
6,94			7,05	1,58*
3,47		7-Aminophenoxazon-(3)	3,44	-0,86*
6,94			7,02	1,15*

* Durchschnitt aus zwei Bestimmungen.

Gute Ergebnisse wurden auch indirekt erzielt. Zur abgemessenen Hydroxylaminhydrochloridlösung wurde im Titrationskolben ein Überschuß an 0,1 N-Ti(III)-Formiatkomplexlösung zugegeben und nach gründlichem Mischen der Überschuß an Ti(III) mit einer Lösung von 0,1 N-CuCl₂·2H₂O in DMF unter potentiometrischer Kontrolle des Äquivalenzpunktes titriert. Die Einstellung des Potentials erfolgte schnell. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Für die indirekte Bestimmung des Hydroxylamins wurden auch die erwähnten Indikatoren benutzt. Nach Zugabe des Ti(III)-Überschusses wurde ein Tropfen der Lösung des Indikators zugefügt, der sich zu seiner Leukoform reduzierte. Bei der Titration mit 0,1 N-CuCl₂ in DMF tritt im Äquivalenzpunkt beim Galloycyanin eine violettblaue, beim 7-Aminophenoxazon-(3) eine rotviolette und beim Resazurin eine orangerote Färbung auf. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 1 angeführt.

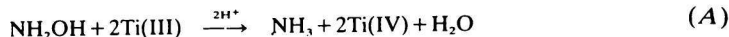
Die Bestimmung der Hydroxylaminderivate konnte nur indirekt durchgeführt werden, d. h. durch Zugabe eines Überschusses an Ti(III)-Lösung und Rücktitration mit einer Lösung von 0,1 N-CuCl₂·2H₂O in DMF potentiometrisch oder auch in einigen Fällen unter Verwendung der studierten Indikatoren. Die Ergebnisse der Bestimmungen und die Bedingungen für einen quantitativen Verlauf der Reduktion — bei der überwiegenen Zahl der studierten Stoffe ist erhöhte Temperatur erforderlich — sind in Tabelle 2 angeführt.

Die Bestimmung der Realredoxpotentiale der Indikatoren

Zu 10 ml Indikatorlösung in DMF wurde in einer inerten Argonatmosphäre die Lösung des Ti(III)-Formiatkomplexes im Glycerol—DMF-Gemisch zugegeben. Das Potential wurde bei den einzelnen Titrationen von einer potentiometrischen Kurve aufgetragen, aus welcher das Redoxpotential abgelesen wurde. Das Realredoxpotential beträgt beim Galloycyanin 90 mV, beim 7-Aminophenoxazon-(3) 80 mV und beim Resazurin 115 mV jeweils auf die gesättigte Kalomelektrode bei 23 ± 1°C bezogen.

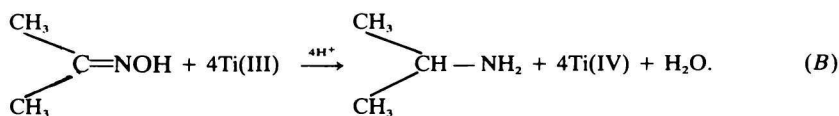
Ergebnisse und Diskussion

Der Ti(III)-Formiatkomplex in Glycerol—DMF-Lösung hat im DMF-Milieu, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, ein negatives Realredoxpotential, welches für die Reduktion des Hydroxylamins und einiger seiner Derivate in diesem Milieu benutzt wurde. Das potentiometrische Studium der Reduktion des Hydroxylamins in DMF durch Ti(III)-Lösung verlief nur sehr langsam. Es führten weder die Erhöhung der Ionenstärke noch der Reaktionstemperatur zum Ziel. Es wurde der Versuch unternommen, den Reaktionsmechanismus aufzuklären, vor allem wurden Versuche zum Nachweis des Radikals $\text{NH}_2\cdot$ vorgenommen, wie sie in den Arbeiten von *Tomat* [7] und *Dawis* [5] angeführt sind, aber erfolglos. Deshalb wurden Schlußfolgerungen älterer Arbeiten [1, 2] in Erwägung gezogen, wonach die Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak nach folgendem Schema verläuft



Aus diesem Grunde wurden der Probelösung Salze zugegeben, die leicht Ammin-Komplexe bilden. Dadurch wird das Gleichgewicht zugunsten der Entstehung des Ammoniaks verschoben. Als am geeignetsten erwies sich $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, durch dessen Anwendung eine befriedigende Einstellung des Potentials und ein quantitativer Verlauf der Reduktion erzielt wurde. Quantitative Ergebnisse der Reduktion können auch durch einen Überschuß an Ti(III) erreicht werden. Sein Überschuß wurde dann durch Rücktitration mit 0,1 N-CuCl₂ in DMF bei potentiometrischer Indikation des Äquivalenzpunktes [10,11] bestimmt, gegebenenfalls ist es günstig, Indikatoren vom Oxazintyp wie Resazurin [12] ($E_1 = 115$ mV), 7-Aminophenoxazon-(3) ($E_1 = 80$ mV) und Gallocyanin ($E_1 = 90$ mV) zu verwenden, deren Leukoformen farblos sind. Dadurch ist eine genügend genaue Identifizierung des Äquivalenzpunktes durch den Übergang in die oxidierten gefärbten Formen der benutzten Indikatoren gegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Aufgrund der obenangeführten Ergebnisse wurde der Versuch unternommen, einige Modellderivate des Hydroxylamins mit einer Ti(III)-Lösung zu reduzieren. Keto- und Aldoxime werden in DMF zu den entsprechenden Aminen reduziert. So wird z. B. Acetonoxim nach Schema (B) reduziert



Die Reduktion verläuft langsam, und es ist erforderlich, bei erhöhter Temperatur mit einem Überschuß an Ti(III)-Lösung zu arbeiten und diesen Überschuß durch Rücktitration mit 0,1 N-CuCl₂ · 2H₂O in DMF zu ermitteln. Der Äquivalenzpunkt wurde bei der Mehrzahl der studierten Monoxime potentiometrisch festgestellt, aber in einigen Fällen konnten die erwähnten Indikatoren benutzt werden. Ähnlich wurden die Substanzen: Cyclohexanonoxim, α -Furilmonoxim, Salicylaldoxim und β -Isatinoxim bestimmt. Die beiden letzteren konnten nur potentiometrisch bestimmt werden. Der Indikator Resazurin zeigt einen nur wenig scharfen Farbwechsel und kann deshalb nicht für die Bestimmung des Acetonoxims und Cyclohexanonoxims benutzt werden. Von den Derivaten dieser Grundtypen wurden *p*-Chlorbenzaldehydoxim, *p*-Dimethylaminobenzaldehydoxim, *O*-Benzoylcyclohexanonoxim und Benzohydroxamsäure potentiometrisch bestimmt; unter Verwendung des Indikators Resazurin wurden *p*-Dimethylaminobenzaldehydoxim, *O*-benzoylcyclohexanonoxim und auf Gallocyanin *O*-Benzoylcyclohexanonoxim und Benzohydroxamsäure bestimmt.

Tabelle 2

Titanometrische Bestimmungen einiger Oxime

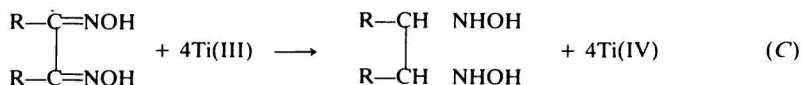
Berechnet mg Substanz	Reaktions- temperatur °C	Indikation des Äquivalenz- punktes, Rücktitration CuCl ₂	Gefunden mg Substanz	Relat. Fehler %
Acetonoxim				
1,83	70	potentiometrisch	1,837	0,38
			1,79	-2,18
0,915			0,92	0,53
			0,924	0,64
1,83		7-Aminophenoxazon-(3)	1,88	2,73*
0,915			0,907	-0,87*
1,83		Gallocyanin	1,78	-2,73*
0,915			0,926	1,20*
Cyclohexanonoxim				
2,83	60	potentiometrisch	2,82	-0,35
			2,83	—
1,415			1,415	—
			1,415	—
2,83		7-Aminophenoxazon-(3)	2,84	0,37*
2,83		Gallocyanin	2,86	1,06*
1,415			1,387	-1,98*
α -Furilmonoxim				
5,129	70	potentiometrisch	5,288	3,10
			5,308	3,49
5,129		Resazurin	5,091	-0,75*
5,129		7-Aminophenoxazon-(3)	5,289	3,11*
Salicylaldehydoxim				
3,43	50	potentiometrisch	3,52	2,62
			3,31	-3,34
1,72			1,725	0,29
			1,74	1,16
β -Isatinoxim				
4,05	75	potentiometrisch	4,11	1,48
			3,91	-3,45
2,03			2,037	0,34
Benzoyl- hydroxamsäure			2,06	1,47
3,42	80	potentiometrisch	3,55	3,80
			3,58	4,67
3,42		Gallocyanin	3,46	1,17*

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Berechnet mg Substanz	Reaktions- temperatur °C	Indikation des Äquivalenz- punktes, Rücktitration CuCl ₂	Gefunden mg Substanz	Relat. Fehler %
<i>p</i> -Dimethyl- aminobenzal- dehydoxim 4,50	60—70	potentiometrisch	4,64	3,11
			4,62	2,66
2,25			2,26	0,44
4,50		Resazurin	2,29	1,77
			4,64	3,11*
<i>p</i> -Chlorbenz- aldehydoxim 3,89	60—65	potentiometrisch	3,92	0,77
			3,86	-0,77
<i>O</i> -Benzoylcyclo- hexanonoxim 5,43	70—75	potentiometrisch	5,52	1,65
			5,42	-0,18
5,43		Gallocyanin	5,44	0,18*
5,43		Resazurin	5,42	-0,18*
α -Benzildioxim 6,0	90	potentiometrisch	5,99	-0,16
			6,01	0,16
Dimethylglyoxim 2,90	60	potentiometrisch	2,87	-1,13
			2,89	-0,34
1,45			1,47	1,38
			1,456	0,41

* Durchschnitt aus zwei Bestimmungen.

Es wurde gleichfalls der Versuch gemacht, α -Dioxime zu reduzieren. Als Modellverbindungen wurden α -Benzildioxim und Dimethylglyoxim benutzt. Die Reduktion verlief nur bei erhöhter Temperatur quantitativ und die Ergebnisse der Bestimmungen erlauben die Schlußfolgerung, daß die Reduktion wahrscheinlich nach dem Schema (C) verläuft



Die durch die Reduktion gewonnene Verbindung wies nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion mit Fe(III)-Ionen eine intensive blauviolette Färbung auf, was von komplexbildenden Eigenschaften zeugt.

Alle bestimmten Modelloxime — Hydroxylamin einbezogen — können titanometrisch in DMF bestimmt werden. Es stören allerdings alle reduzierbaren Substanzen.

Ich danke Frau S. Žujová für ihre technische Hilfe bei dieser Arbeit.

Literatur

1. Stähler, A., *Ber.* **37**, 4732 (1904).
2. Bray, W., Simpson, M. und Mackenzie, A., *J. Amer. Chem. Soc.* **41**, 1361 (1919).
3. Blažek, A. und Koryta, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **18**, 326 (1953).
4. Fischer, O., Dračka, O. und Fischerová, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **26**, 1505 (1961).
5. Dawis, P., Evans, M. G. und Higginson, W. C., *J. Chem. Soc.* **1951**, 2563.
6. Tomat, R. und Rigo, A., *J. Electroanal. Chem.* **35**, 21 (1972).
7. Tomat, R. und Rigo, A., *J. Electroanal. Chem.* **57**, 363 (1974).
8. Ružička, E., *Chem. Zvesti* **28**, 774 (1974).
9. Ružička, E., *Chem. Zvesti* **26**, 516 (1972).
10. Braun, D. R. und Stock, J. T., *Anal. Chim. Acta* **60**, 250 (1972).
11. Stock J. T. und Braun, D. R., *Microchem. J.* **15**, 519 (1970).
12. Ružička, E., Adámek, J. und Andree, J., *Monatsh. Chem.* **97**, 1558 (1966).

Übersetzt von A. Muchová