

**Azidobasische Gleichgewichte einiger Azoverbindungen
in Dimethylsulfoxid. I.**
**Studium einiger Dialkylaminophenylazoderivate des
1,1-Dimethyl-3,5-zyklohexadions in DMSO und ihre
Ausnutzung bei Titrationsen in DMSO**

E. KOZÁKOVÁ, V. MADAJOVÁ, P. MAJER und Z. SMETANOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 18. März 1975

Es werden die azidobasischen Eigenschaften von Dialkylaminophenylazoverbindungen des 1,1-Dimethyl-3,5-zyklohexadions in Dimethylsulfoxid (DMSO) angeführt. Es sind dies das 2-(*p*-*N*-Diäthylaminophenylazo)-1,1-dimethyl-3,5-zyklohexadion (*I*) und das 2-(*p*-*N*-Äthyl-*N*-hydroxyäthylaminophenylazo)-1,1-dimethyl-3,5-zyklohexadion (*II*). Die Dissoziationskonstanten der Verbindungen *I* und *II* in DMSO wurden spektrophotometrisch bestimmt. Die Verbindung *I* kann als azidobasischer Indikator bei der Bestimmung eines Gemisches einer starken und schwachen Säure nebeneinander in DMSO benutzt werden. Verbindung *II* ist als azidobasischer Indikator bei der Bestimmung sehr schwacher Säuren in DMSO geeignet.

Acid-base properties in dimethyl sulfoxide (DMSO) of two 1,1-dimethylamino-3,5-cyclohexadione dialkylaminophenylazo derivatives, namely 2-(*p*-*N*-diethylaminophenylazo)-1,1-dimethyl-3,5-cyclohexadione (*I*) and 2-(*p*-*N*-ethyl-*N*-hydroxyethylaminophenylazo)-1,1-dimethyl-3,5-cyclohexadione (*II*), have been studied. Dissociation constants of *I* and *II* in DMSO have been determined spectrophotometrically. Compound *I* can be used as an acid-base indicator in the analysis of a mixture of a strong and weak acid in DMSO. Compound *II* is a suitable acid-base indicator for the determination of very weak acids in DMSO.

Приведены кислотно-основные свойства диалкиламинофенилазопроизводных 1,1-диметил-3,5-циклогександиона: 2-(*p*-*N*-диэтиламинофенилазо)-1,1-диметил-3,5-циклогександиона (*I*) и 2-(*p*-*N*-этил-*N*-гидроксиэтиламинофенилазо)-1,1-диметил-3,5-циклогександиона (*II*) в диметилсульфоксиде (ДМСО). Спектрофотометрическим методом были определены константы диссоциации соединений *I* и *II* в ДМСО. Соединение *I* можно использовать в виде кислотно-основного индикатора для определения сильной и слабой кислот при их совместном присутствии в ДМСО. Соединение *II* является удобным кислотно-основным индикатором при определении очень слабых кислот в ДМСО.

Die Entwicklung der Theorie der nichtwäßrigen Lösungsmittel führt zur Lösung vieler hochaktueller Probleme von Vielkomponentenreaktionsgemischen. Viele

nichtwäßrige Lösungsmittel wie z. B. DMSO haben im Unterschied zu protolytischen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole) eine differenzierende Wirkung und ermöglichen deshalb die bessere Unterscheidung der tatsächlichen Azidität einiger organischer Verbindungen (besonders der Derivate).

Am Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität synthetisierte neue Azoverbindungen haben vorteilhafte analytische Eigenschaften, können als azidobasische Indikatoren, Chelatationsmittel usw. benutzt werden. Einige von ihnen sind in Wasser schwer löslich, und protolytisches Milieu bringt auch nur wenig die Unterschiede in ihren Eigenschaften in Erscheinung. Deshalb war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Eigenschaften einiger Azoverbindungen in einem Lösungsmittel mit deutlich differenzierender Wirkung — in DMSO — zu studieren und Möglichkeiten für ihre Nutzbarmachung in diesem Lösungsmittel zu finden.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Geräte

Dimethylsulfoxid rein, Reachim UdSSR wurde ähnlich wie in der Arbeit [1] durch Vakuumdestillation in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffes nach vorangegangenem Schütteln mit frisch aktiviertem Al_2O_3 gereinigt. Der Gehalt des Wassers in DMSO wurde durch Titration mit dem Fischer-Reagens unter Verwendung einer biamprometrischen Indikation des Äquivalenzpunktes festgestellt und bewegte sich zwischen 0,01 — 0,02 Gew. %.

NH_4Cl p. a. (VEB Lachema, Brno), Phenol (VÚRUP, Bratislava), LiCl p. a. wasserfrei (Fa. Merck), Hg — für Polarographie (VEB Lachema, Brno), Toluol-4-sulfonsäure R. P. (Carlo Erba, Milano) wurden ohne weitere Reinigung benutzt. 2,6-Dinitrophenol p. a. (Loba, Chemie-Wien), 5,5-Diäthylbarbitursäure p. a. (VEB Lachema, Brno) wurden gereinigt, und ihre Tetraäthylammoniumsalze wurden ähnlich wie in den Arbeiten [2, 3] bereitet. Tetraäthylammoniumperchlorat wurde nach [4] und Tetraäthylammoniumphenolat nach [5] hergestellt. 0,1 M Natriummethanolat in DMSO wurde durch Auflösen der entsprechenden Menge metallischen Natriums in wasserfreiem Methanol und Verdünnen mit wasserfreiem DMSO [6] bereitet. 0,174 N Tetraäthylammoniumhydroxid in wasserfreiem Methanol wurde aus Tetraäthylammoniumbromid [7] hergestellt. Synthese und Reinigung der Verbindungen *I* und *II* wurden in Arbeit [8] beschrieben.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden auf dem Registrierspektrophotometer Specord UV-VIS (Zeiss, Jena) in geschlossenen Quarzküvetten $d = 1,00$ cm durchgeführt.

Die potentiometrischen pH^* -Messungen wurden in einem geschlossenen temperierten Gefäß (Abb. 1), welches sich aus zwei durch Schliß (*Z*) verbundenen Teilen zusammensetzt, vorgenommen. Die leitende Verbindung zwischen beiden Teilen des Gefäßes wurde durch eine Teflonmembran hergestellt. Den ersten Teil des Gefäßes (*A*) bildete die Kalomelektrode, der zweite Teil (*B*) diente als Meßraum. Die Kalomelektrode wurde wie üblich [9] durch Ersatz der gesättigten wäßrigen KCl-Lösung durch eine gesättigte Lösung von LiCl in DMSO hergestellt. Das Potential der fertiggestellten Elektrode ist nach einigen Tagen stabil.

* Unter dem Begriff pH^* wird im weiteren Text der auf den Standardzustand, d. h. eine unendlich verdünnte Lösung von DMSO bezogene pH^* verstanden.

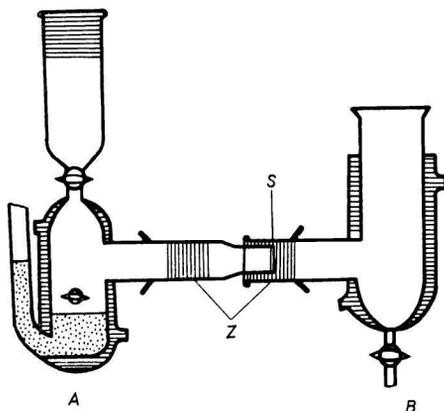


Abb. 1. Gefäß zur pH-Messung in DMSO.

A — Kalomelektrode; B — Meßraum; Z — Glasschliff; S — Teflonmembran.

Als Indikationselektrode wurde die Glaselektrode Radiometer Typ G 202 B benutzt. Die Indikationselektrode war, wenn sie nicht in Gebrauch war, in eine wäßrige Pufferlösung vom pH = 6 eingetaucht. Vor der Messung wurde sie mit wasserfreiem Äthanol, Azeton abgespült, im Stickstoffstrom getrocknet und eine Stunde in DMSO eingetaucht.

Die potentiometrischen pH-Messungen in DMSO wurden auf dem Kompensations-pH-Meter PHM-4 der Fa. Radiometer vorgenommen.

Alle spektrophotometrischen und potentiometrischen Messungen, die für die Errechnung der Dissoziationskonstanten notwendig waren, wurden bei konstanter, durch den Ultrathermostaten U 10 (DDR) regulierter Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die potentiometrischen Titrations der als Modell dienenden schwachen Säure NH_4Cl in DMSO wurden auf dem Präzisions-pH-Meter der Fa. Radelkis, Typ OP-205 mit dem Elektrodenpaar Antimon- und Kalomelektrode durchgeführt. Die Antimon-elektrode wurde in der Werkstatt des Chemischen Institutes an der Komenský-Universität, Bratislava angefertigt, die Kalomelektrode Typ OP-810 mit einer gesättigten Lösung von KCl in wasserfreiem Methanol gefüllt.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Eichung der Glaselektrode Radiometer G 202 B wurden Pufferlösungen des 2,6-Dinitrophenols und seines Tetraäthylammoniumsalzes [10], Pufferlösungen der 5,5-Diäthylbarbitursäure und ihres Tetraäthylammoniumsalzes [10] und verschiedenen konzentrierte Lösungen der Toluol-4-sulfonsäure [11] in DMSO benutzt. Die Ionenstärke war in allen Puffergemischen mit Tetraäthylammoniumperchlorat auf den Wert $I = 0,1$ eingestellt worden.

Die Beziehung zwischen pH und den gemessenen Werten der EMK für die angeführte Indikationselektrode wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate aus zehn experimentell gewonnenen Werten ausgerechnet

$$\text{pH} = (631,29 - \text{EMK})/59,5. \quad (1)$$

Der die Abhängigkeit beider Veränderlichen [12] charakterisierende Korrelationskoeffizient hatte den Wert $r_k = 0,998$.

Spektrophotometrisch wurden die Kurven $A = f(\text{pH})$ bei konstanter Konzentration des studierten Reagenses aufgezeichnet. Für spektrophotometrisch gemessene Probelösungen wurden die EMK-Werte potentiometrisch in der auf Abb. 1 angeführten Vorrichtung gemessen. Die Werte der EMK wurden mittels der Kalibrierungsabhängigkeit [1] in die pH-Werte umgerechnet.

Verbindung *I* ist in DMSO eine schwache Säure, die im pH-Bereich 2–16 in drei verschieden gefärbten azidobasischen Formen auftritt. Im pH-Bereich 4,60–8,50 liegt sie in undissoziierter Form RH (rot) vor, die mit Ansteigen des pH das Proton abzuspalten beginnt und in die gelbgefärbte dissoziierte Form R^- übergeht. Bei $\text{pH} < 4,60$ beginnt die undissoziierte rote Form RH zu protonieren, wobei sie in die schwachgelbe Form RH_2^+ übergeht.

Die Existenz der einzelnen Gleichgewichte zwischen den drei azidobasischen Formen bestätigen zwei isobestische Punkte (Abb. 2), von welchen der erste bei $\lambda_i = 424 \text{ nm}$ dem Gleichgewicht $RH_2^+ \rightleftharpoons RH + H^+$ mit der Gleichgewichtskonstanten K_{a1} und der zweite $\lambda_i = 432 \text{ nm}$ dem Gleichgewicht $RH \rightleftharpoons R^- + H^+$ mit der Gleichgewichtskonstanten K_{a2} entspricht.

K_{a1} der Verbindung *I* wurde in verschiedenen konzentrierten Lösungen der Toluol-4-sulfonsäure bei konstantem, mit Tetraäthylammoniumperchlorat reguliertem Wert $I = 0,1$ nach der Beziehung

$$K_{a1} = \frac{(\varepsilon_{R1} C_R - A) a_{H^+}}{(A - \varepsilon_{R2} C_R) \gamma_{RH_2^+}} \quad (2)$$

ermittelt [13], worin ε_{R1} der molare Absorptionskoeffizient der protonierten Form des Reagenses bei konstanter Wellenlänge ist, C_R die analytische Konzentration

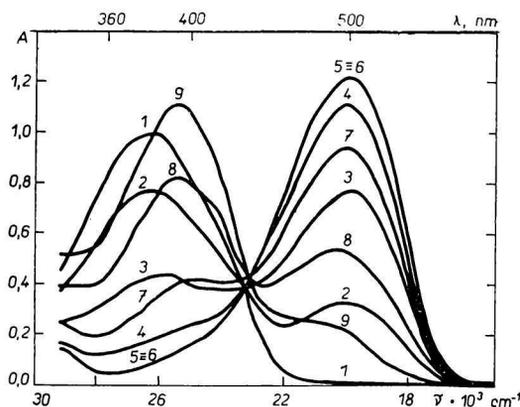


Abb. 2. Absorbanzkurven der Lösungen von Verbindung *I* in DMSO in Abhängigkeit vom pH-Wert.

$$c_R = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad d = 1,00 \text{ cm}; \quad I = 0,1.$$

pH: Kurve 1. 2,29; 2. 3,14; 3. 3,62; 4. 4,60; 5. 6,90; 6. 10,04; 7. 12,40; 8. 13,25; 9. 15,72.
 $\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$ für die Form RH_2^+ ; $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ für die Form RH; $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$ für die Form R^- .

des Reagenses, A die Absorbanz der Lösung bei gegebener a_{H^+} und λ , $\epsilon_{\text{R}2}$ der molare Absorptionskoeffizient der undissoziierten Form des Reagenses bei gewählter Wellenlänge λ , a_{H^+} die Aktivität des solvatisierten Protons auf den Standardzustand — die unendlich verdünnte Lösung des gegebenen Lösungsmittels — bezogen und γ_{RH_2} der Konzentrationsaktivitätskoeffizient im gegebenen Milieu ist, der aus der zugerichteten Debye-Hückelschen Beziehung ähnlich wie in [14] errechnet wurde. Die Konzentration des Reagenses c_{R} war $4,8 \cdot 10^{-5}$ M.

Außerdem wurde der Wert $K_{\text{a}1}$ durch die graphische und logarithmische Analyse [15] der Kurve $A = f(\text{pH})$ bei konstanter Wellenlänge $\lambda = 382$ nm (Abb. 3, Kurve 2) beglaubigt.

Der Wert $K_{\text{a}2}$ der Verbindung *I* wurde bei $c_{\text{R}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ M in Pufferlösungen von Phenol und Tetraäthylammoniumphenolat bestimmt. Die Ionenstärke $I = 0,1$ wurde mit Tetraäthylammoniumperchlorat reguliert. Die $K_{\text{a}2}$ -Werte wurden rechnerisch [13] aus der Beziehung

$$K_{\text{a}2} = \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{R}} (A - \epsilon_{\text{R}2} c_{\text{R}})}{(\epsilon_{\text{R}3} c_{\text{R}} - A)} \quad (3)$$

gewonnen, worin $\epsilon_{\text{R}3}$ der molare Absorptionskoeffizient der dissoziierten Form des Reagenses bei gewählter λ ist. Die Bedeutung der übrigen Symbole ist ähnlich wie in Beziehung (2). Der Wert $K_{\text{a}2}$ wurde ebenfalls durch graphische und logarithmische Analyse [15] der Kurve $A = f(\text{pH})$ bei $\lambda = 392$ nm (Abb. 3, Kurve 3) beglaubigt.

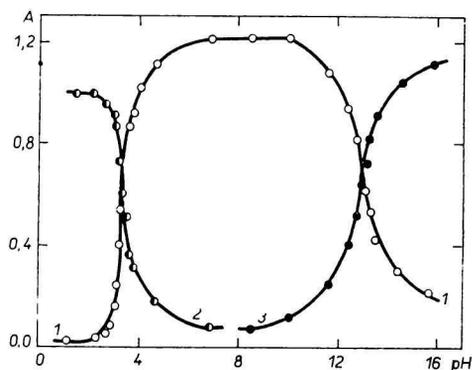


Abb. 3. Kurven $A = f(\text{pH})$ der Verbindung *I* in DMSO.

Kurve 1. $\lambda = 508$ nm; 2. $\lambda = 382$ nm;
3. $\lambda = 392$ nm.

$\text{p}K_{\text{a}1} = 3,30$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 12,90$.

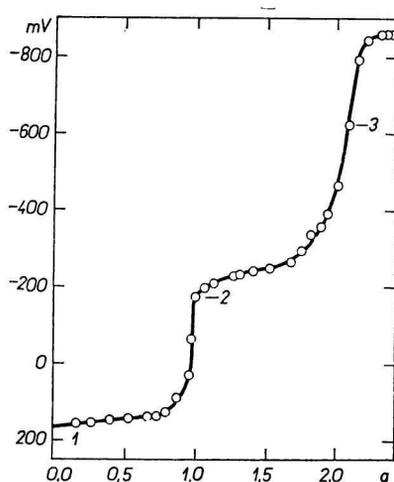


Abb. 4. Potentiometrische Titration von $5 \cdot 10^{-3}$ M Toluol-4-sulfonsäure und $5 \cdot 10^{-3}$ M-NH₄Cl in DMSO mit einer 0,174 N Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid in Methanol.

a) Zahl der Äquivalente der Maßlösung. Farbwechsel der der titrierten Lösung zugegebenen Verbindung *I*: 1. orange; 2. dunkelrosa; 3. gelb.

Die molaren Absorptionskoeffizienten der einzelnen azidobasischen Formen wurden aus dem waagerechten Plateau der Kurven $A = f(\text{pH})$ aus der Beziehung $\epsilon = A/cd$ erhalten. Für den Fall, daß die maximalen Absorbanzwerte der einzelnen Formen experimentell nicht zugänglich waren, wurden die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten durch die graphische Analyse der Kurven $A = f(\text{pH})$ [15] gewonnen.

Verbindung *II* ist ähnlich wie Verbindung *I* in DMSO eine schwache Säure. Im pH-Bereich 1,00–13,80 tritt sie in DMSO in drei verschiedenen gefärbten azidobasischen Formen auf. Bei $\text{pH} < 4,30$ liegt die Verbindung in ihrer protonierten gelben Form RH_2^+ vor, im pH-Intervall 4,30–9,00 ist sie in ihrer undissoziierten roten Form RH , und von $\text{pH} > 9,00$ beginnend deprotoniert sie und geht wieder in die gelbe Form R^- über. Der Charakter der Spektren der Absorbanz der Verbindung *II* in Abhängigkeit vom pH ist ähnlich wie für Verbindung *I*, mit zwei isosbestischen Punkten. Die Werte K_{a1} , K_{a2} wurden ähnlich wie bei Verbindung *I* bestimmt. Die spektrophotometrischen Charakteristiken sowie die Werte $\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$ der Verbindungen *I* und *II* sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Spektrophotometrische Charakteristik und Werte $\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$
der Verbindungen *I* und *II* in DMSO

Verbindung	Form	λ_{max} nm	λ_{iso} nm	ϵ_{max} l Mol ⁻¹ cm ⁻¹	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
<i>I</i>	RH_2^+	382	424	$2,94 \cdot 10^{4b}$	$3,20 \pm 0,03^a$	$12,84 \pm 0,03^a$
	RH	508	432	$3,05 \cdot 10^4$	$3,13^b$	$12,83^b$
	R^-	392		$2,29 \cdot 10^{4b}$	$3,10^c$	$12,87^c$
<i>II</i>	RH_2^+	381	429	$2,50 \cdot 10^{4b}$	$1,50 \pm 0,01^a$	$12,50 \pm 0,04^a$
	RH	500	432	$2,55 \cdot 10^4$	$1,48^b$	$12,50^b$
	R^-	394		$2,29 \cdot 10^{4b}$	$1,50^c$	$12,50^c$

a) Das Vertrauensintervall der $\text{p}K_a$ -Werte wurde aus der Spannweite durch statistische Bearbeitung von 8–10 K_a -Werten, die nach den Beziehungen 2, 3 mit 95%iger Wahrscheinlichkeit ausgerechnet wurden, ermittelt.

b) $\text{p}K_a$ -Werte und ϵ wurden durch graphische Analyse der Kurven $A = f(\text{pH})$ ermittelt.

c) $\text{p}K_a$ -Werte wurden durch logarithmische Analyse der Kurven $A = f(\text{pH})$ ermittelt.

Bei beiden studierten Verbindungen (*I* und *II*) wurden in DMSO, ebenso wie im protolytischen Milieu [8], zwei einfache protolytische Gleichgewichte beobachtet, denen die Existenz zweier isosbestischer Punkte entspricht. Es kann ähnlich wie im protolytischen Milieu [8] auch in DMSO vorausgesetzt werden, daß die rote Färbung der Formen RH der studierten Verbindungen durch die Ausbildung einer *p*-chinoiden

Elektronenverteilung bedingt ist, die durch das Einbeziehen des freien Elektronenpaares des Stickstoffs der auxochromen Gruppe in das konjugierte System bewirkt wird. Für solch eine Konjugation bietet ein dipolares Milieu durch Vertiefen der Induktionswirkung der Alkylgruppen am Stickstoff der auxochromen Gruppe günstigere Bedingungen besonders bei Verbindung *I*, was sich in einer erhöhten Färbung der Lösung von Verbindung *I* im aproten dipolaren Milieu im Vergleich mit einem protolytischen Medium äußert. Dies kann auch anhand eines Vergleichs der Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Form RH im protolytischen Milieu und in DMSO bewiesen werden, für die $\epsilon_{RH} = 1,15 \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [8] und $\epsilon_{RH} = 3,05 \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in DMSO für Verbindung *I* gilt. Bei Verbindung *II* wird diese Wirkung des aproten dipolaren Milieus aufgrund der Hydroxyäthylgruppe am Stickstoff der auxochromen Gruppe aufgehoben, und deshalb sind auch die Werte ϵ_{RH} dieser Verbindung *II* in beiden Milieus annähernd gleich. Im stark sauren Milieu wird auch in DMSO ähnlich wie in [8] die Existenz protonierter Formen der Verbindungen *I* und *II* angenommen, wobei die Protonierung des Stickstoffs der auxochromen Gruppe vorausgesetzt wird. Im alkalischen Milieu kann in DMSO ähnlich wie im protolytischen Medium [8] bei beiden Verbindungen eine hypsochrome Verschiebung des Maximums der Absorbanz beobachtet werden. Dies kann mit der Umwandlung des Elektronenakzeptor-Substituenten $C=O$ im neutralen Molekül des Reagenses in einen Elektronendonator-Substituenten erklärt werden, welcher der auxochromen Gruppe entgegenwirkt.

Die azidobasischen Gleichgewichte in einer Lösung von DMSO können im Falle beider Verbindungen ähnlich durch ein Schema veranschaulicht werden wie in Arbeit [8].

Durch logarithmische Analyse der Kurven $A = f(\text{pH})$ wurden für die Verbindungen *I* und *II* in DMSO lineare Abhängigkeiten mit Richtungskoeffizienten nahe dem Werte $k = 1$ gewonnen. Das bedeutet, daß es in den gewählten Puffergemischen weder zu Homokonjugationen der studierten Verbindungen noch zu ihrer Heterokonjugation mit Bestandteilen des Puffergemisches [3] kam.

Die Farbübergänge der Verbindungen *I* und *II* und ihre Eignung als azidobasische Indikatoren bei Titrationen schwacher Säuren in DMSO glichen den Ergebnissen der potentiometrischen Bestimmung schwacher Säuren in DMSO. Ein ähnlicher Vergleich der potentiometrischen und visuellen Titration schwacher Säuren wurde auch mit den kommerziellen Indikatoren Thymolphthalein (TP) und Thymolblau (TB) in DMSO angestellt. Als schwache Modellsäure wurde die Kationsäure NH_4^+ in DMSO ausgewählt. Es wurden 10 ml einer 0,01 M Lösung von NH_4Cl in DMSO mit einer Lösung von 0,1 M Natriummethanolat in DMSO titriert. Das Gesamtvolumen der titrierten Lösung betrug 15 ml, und sie enthielt außer der Modellsäure 0,1 ml einer 0,1% Lösung des studierten Indikators in DMSO. Im Lösungsmittel wurde vor dem Gebrauch der Gehalt an sauren Bestandteilen unter Verwendung des entsprechenden Indikators bestimmt. Dieser Verbrauch überschritt nicht 0,01 ml der Maßlösung und wurde vernachlässigt. Gleichzeitig wurde nach Zugabe der Maßlösung mit den Werten der EMK die Färbung der titrierten Lösung aufgezeichnet und der Farbwechsel auf der potentiometrischen Titrationskurve vermerkt. Der Inflexionspunkt der aus potentiometrischen Angaben gewonnenen Titrationskurve wurde als 100%ige Neutralisation der bestimmten Säure angesehen. Auf diesen Wert wurde das Prozent der Neutralisation bezogen, bei welchem der Farbwechsel der titrierten Lösung eintrat. Der Inflexionspunkt der Titrationskurve wurde sowohl graphisch als auch rechnerisch aus den Werten der zweiten Derivationskurve ermit-

Tabelle 2

Statistische Auswertung des Farbwechsels des Indikators bei Bestimmung einer schwachen Säure in DMSO

Indikator	Farbwechsel	Vertrauensintervall % Neutr. NH_4^+	Standardabweichung des Durchschnitts $s_{\bar{x}}$
Verbindung I	rosa – gelb	98,91 \pm 0,84	0,319
Verbindung II	rosa – gelb	97,74 \pm 0,83	0,313
TP	farblos – blau	97,58 \pm 0,93	0,352
TB	gelb – blau	98,10 \pm 0,65	0,246

telt. Der Durchschnittswert des Prozentes der Neutralisation der Säure NH_4^+ unter Verwendung des entsprechenden Indikators wurde aus fünf Bestimmungen errechnet, wobei die einzelnen Bestimmungen durch den Q -Test [12] geprüft wurden. Das Vertrauensintervall des Prozentes der Neutralisation der Säure NH_4^+ auf den entsprechenden Indikator wurde mittels der Variationsspanne mit 95%iger Wahrscheinlichkeit [12] bestimmt. Die Ergebnisse der Bestimmungen mittels der jeweiligen Indikatoren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Aufgrund der $s_{\bar{x}}$ -Werte wurde mittels des F -Testes [12] die Reproduzierbarkeit der NH_4^+ -Bestimmung in DMSO unter Verwendung der neuen Indikatoren mit der Reproduzierbarkeit der kommerziellen Indikatoren TP und TB verglichen. Aus den Ergebnissen des F -Testes geht hervor, daß alle errechneten Werte F unterhalb von F_{krit} lagen. Das bedeutet, daß die Reproduzierbarkeit der Bestimmung mittels aller angeführten Indikatoren gleich ist und Unterschiede in den $s_{\bar{x}}$ -Werten allein durch zufällige Fehler bewirkt werden.

Aus Tabelle 2 geht aufgrund des Vertrauensintervalls hervor, daß die neuen Indikatoren I und II den Äquivalenzpunkt annähernd gleich korrekt erfassen wie die kommerziellen Indikatoren TP und TB.

Die beiden neuen Azoverbindungen haben in DMSO zwei Farbumschläge. Daher wurde ihre Anwendungsmöglichkeit bei Titrationen von Säuregemischen in DMSO überprüft. Als Modell diente ein Gemisch der starken Toluol-4-sulfonsäure und der schwachen Säure NH_4^+ in DMSO. Es wurde die $5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung der Toluol-4-sulfonsäure und die $5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von NH_4Cl in DMSO mit einer Maßlösung von Tetraäthylammoniumhydroxid in Methanol (0,174 N) titriert. Das Volumen der Titrationslösung war 20 ml. Der Farbumschlag der zugegebenen Indikatoren wurde gleichzeitig mit der Veränderung der EMK der titrierten Lösung bei potentiometrischer Titration vermerkt, ähnlich wie bei der Titration der schwachen Säure NH_4^+ (Abb. 4).

Das Prozent der Neutralisation, bei welchem der erste und der zweite Farbumschlag erfolgte, wurde ähnlich wie im vorangegangenen Falle statistisch aus sechs Bestimmungen errechnet. Von den studierten Indikatoren ließen sich bei Titrationen eines Gemisches einer schwachen und starken Säure in DMSO nur im Falle der Verbindung I beide Farbumschläge wahrnehmen (Tabelle 3).

Der erste Farbübergang von orange nach rosa war weniger ausdrucksvoll. Deshalb kam es zu einem teilweisen Übertitrieren. Dagegen war der zweite Farbwechsel ausdrucksvoller.

Tabelle 3

Statistische Auswertung des Farbwechsels der Verbindung I bei Bestimmung eines Gemisches einer starken und schwachen Säure in DMSO

Farbwechsel	Vertrauensintervall % Neutr. der Säure	Standardabweichung des Durchschnitts $s_{\bar{x}}$
1. orange – rosa	100,16 ± 1,02	0,415
2. rosa – gelb	99,41 ± 0,99	0,403

Literatur

- Schläfer, H. L. und Schaffernicht, W., *Angew. Chem.* **72**, 618 (1960).
- Kolthoff, I. M., Bhowmik, S. und Chantooni, M. K., *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **56**, 1370 (1966).
- Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K., Jr., und Bhowmik, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5430 (1966).
- Kolthoff, I. M. und Coetze, J. F., *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 870 (1957).
- Cundiff, R. H. und Markunas, P. C., *Anal. Chem.* **34**, 584 (1962).
- Jasiński, T. und Stefaniuk, K., *Chem. Anal. (Warschau)* **10**, 211 (1965).
- Harboro, G. A., *Anal. Chem.* **34**, 1487 (1962).
- Madažová, V., Kuchár, E. und Žemberyová, M., *Chem. Zvesti* **25**, 343 (1971).
- Zvoníček, J. und Šerák, L., *Fyzikálne prístroje v chemickom a fyzikálnom laboratóriu*. (Physikalische Meßgeräte im chemischen und physikalischen Laboratorium.) Slovenské pedagogické nakladateľstvo. (Slowakischer Pädagogischer Verlag.) Bratislava 1969.
- Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K. und Bhowmik, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 23 (1968).
- Ritchie, C. D. und Uschold, R. D., *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1721 (1967).
- Eckschlager, K., *Chyby chemických rozborů*. (Fehler chemischer Analysen.) Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1971.
- Agren, A., *Acta Chem. Scand.* **9**, 49 (1954).
- Belikow, W. M., Belokoň, J. N. und Falejew, N. G., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**, 335.
- Hildebrand, C. P. und Reilley, C. N., *Anal. Chem.* **29**, 258 (1957).

Übersetzt von A. Muchová