

ANALYTISCHE MÖGLICHKEITEN DER OXYDATION
VON PHENOLEN MITTELS BIS-TELLURATOCUPRAT(III)M. MRÁZ^a, L. JENŠOVSKÝ^b und J. ZÝKA^c^a Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Prag 10,^b Institut für anorganische Chemie und^c Institut für analytische Chemie, Karlsuniversität, Prag 2

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 1. März 1971

In unserer vorhergehenden, die Verwendung des Bis-Telluratocuprats(III) in der Maßanalyse behandelnden Mitteilung¹ wurden die Bedingungen zur Herstellung und Standardisierung von Maßlösungen des dreiwertigen Kupfers in Telluratkomplexen beschrieben, wobei unsere Aufmerksamkeit auch auf einige anorganische Systeme gerichtet war, in denen für die Maßanalyse einsetzbare Oxydationsprozesse erfolgen. Die Möglichkeiten der Oxydation organischer Verbindungen sind selbstredend bei weitem mannigfaltiger und waren auch bereits Gegenstand der Untersuchung von seiten mehrerer Autoren. Eine Übersicht über die Literaturangaben in diesem Bereich ist in der betreffenden Monographie² angeführt. Es wurde auch die Verwendung der komplexen Cuprate(III) zum Nachweis von Verbindungen mit Hydroxylgruppen beschrieben³.

In dieser Arbeit wurden die Bedingungen für die direkte titrimetrische Bestimmung einiger typischer aromatischer Hydroxyderivate mit einer Bis-Telluratocuprat(III)-maßlösung, bei der eine Konkurrenzoxydation von seiten der Ligandenkomponente nicht droht, untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

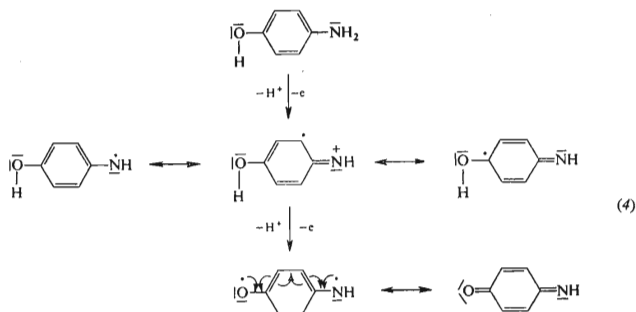
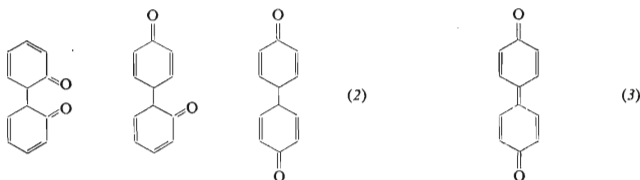
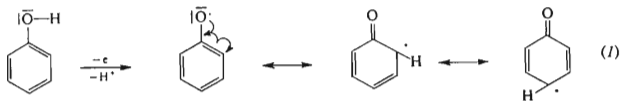
Die Herstellung der Maßlösungen, ihre Standardisierung und die zur Titration oder pH-Bestimmung verwendeten Apparate wurden bereits beschrieben¹. Die zur Pufferherstellung benützten Chemikalien waren analysenreine Präparate; die Reinheit der Modellsubstanzen wurde durch Bestimmung der Schmelztemperatur, die in sämtlichen Fällen den Literaturangaben entsprach, kontrolliert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auf Grund des Oxydationsverlaufs und ihrer Stöchiometrie lassen sich die untersuchten aromatischen Hydroxyderivate in vier Gruppen einteilen. 1. Phenol, *p*-Chlorphenol, *o*- und *m*-Kresol, 2. *p*-Aminophenol, 3. α - und β -Naphthol, 4. Nitroderivate des Phenols.

Phenol, p-Chlorophenol, o- und m-Kresol. Die Titration dieser Verbindungen verlief optimal im aus einer gesättigten Natriumdiphosphat- und 0,05M Borsäurelösung hergestellten Gemisch auf die Weise, daß sich der End-pH-Wert in Grenzen von 9,1—9,4 bewegte (Tab. I). Der Verbrauch an Maßreagens entspricht zwei Äquivalenten und das Titrationsende ist von einem scharfen Potentialsprung begleitet (Abb. 1). Bei der *p*-Chlorphenoltitration zeigt sich sofort nach Zugabe des Titriermittels eine Violettfärbung, die im Äquivalenzpunkt in Olivengrün übergeht. Den bei der Titration dieser Verbindungen verlaufenden Oxydationsvorgang kann man sich in zwei Stufen vorstellen. Zuerst entsteht das Phenoxylradikal, dessen Elektron dank der Konjugierung mit dem π -Elektronensystem delokalisiert ist (1). Die Resonanzstrukturen ermöglichten dann Kopplierung zweier Phenoxylradikale, und zwar auf drei Arten (2): In solchen Fällen, in denen

die *p*-Stellung nicht besetzt ist, erfolgt in erster Linie 4-4-Kopulierung. Das Produkt der 4-4-Kopulierung ist im wesentlichen als tautomere Bis-Ketoform des 4,4'-Dihydroxydiphenyls aufzufassen, das von Matrka und Navrátil⁴ mit Bisperjodatocuprat(III) titriert wurde und bei dem die Oxydation über das entsprechende Semichinon zu 4,4'-Diphenochinon voraussetzen (3). Nur so kann die Oxydation der angeführten Phenole als Zweielektronenvorgang erklärt werden.



p-Aminophenol. Die *p*-Aminophenolbestimmung kann in 1M Kaliumhydrogencarbonatlösung oder im Gemisch von gesättigtem Natriumdiphosphat- und 0,05M Borsäurelösung mit einem pH-Wert von 9,1 durchgeführt werden. In beiden Medien ist die Titration von zwei Potentialsprüngen begleitet, von denen der erste ein Umschlagspotential von 70 mV und der zweite eines von 350 mV aufweist (Abb. 2). Der Verbrauch an Maßreagens zum ersten Potentialsprung entspricht ungefähr 1,2 Äquivalenten, zum zweiten im ganzen zwei Äquivalenten. Beim Titrationsbeginn färbt sich die Lösung gelb, beim ersten Potentialsprung geht die Färbung plötzlich in Blaugrün über, beim zweiten färbt sich die zu titrierende Lösung bei Überschuß an Titrationsmittel

TABELLE I
Bedingungen der Bestimmung von Phenolen der 1. Gruppe

Verbindung	Optimaler pH-Wert	Umschlagspotential mV	Menge mg/50 ml	Mittelwertstreuung, %
Phenol	9,1–9,2	350–400	1–3	0,16
<i>p</i> -Chlorphenol	9,1–9,4	350–370	1–4	0,4
<i>o</i> -Kresol	9,1–9,2	360	1–5	1,8
<i>m</i> -Kresol	9,1–9,2	350	1–4	3,8

braun. Es wurden 1–3 mg *p*-Aminophenol in 50 ml Puffer mit einer absoluten Mittelwertstreuung von 2,4% bestimmt. Da die Titration von zwei Potentialsprüngen begleitet wird, ist es offensichtlich, daß der Oxydationsvorgang in zwei Stufen verläuft. Der höhere, nichtstöchiometrische Verbrauch zum ersten Potentialsprung deutet auf den gleichzeitigen, teilweisen Verlauf bei der Oxydationsreaktionen hin. Bei der Titration in die erste Stufe spaltet sich höchstwahrscheinlich ein Elektron des freien Stickstoffelektronenpaars unter Entstehen des Semichinoniminradikals ab. Erst in der weiteren Oxydationsstufe spaltet sich ein Elektron aus dem Hydroxyl ab. Das so gebildete Radikal stabilisiert sich dann durch Elektronenumlagerung unter Entstehen von Benzochinonimin. Mit Hilfe des angeführten Reaktionschemas (4) kann der Verbrauch von zwei Äquivalenten des Maßreagens, bezogen auf ein *p*-Aminophenolmolekül, erklärt werden.

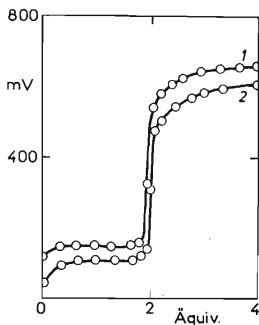


ABB. 1

Titrationkurve von Phenol (1) und *o*-Kresol (2)

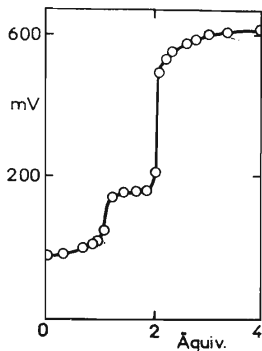


ABB. 2

Titrationkurve von *p*-Aminophenol

α - und β -Naphthol. In gleicher Weise wie bei den Titrationen des Phenols und seiner Derivate wurden auch zur Naphtholbestimmung verschiedene Medien geprüft. Beim α -Naphthol wurde eine gute Potentialeinstellung lediglich im Gemisch einer gesättigten Natriumdiphosphat- und 0,05M Borsäurelösung beim pH-Wert von 9,1 erreicht. Bei der Titration geht die Lösung mit dem ersten Anteil des Titriermittels in Violett und nach dem Potentialsprung in Olivengrün über. Das Titrationsende ist zwar von einer erheblichen, nicht aber im Äquivalenzpunkt liegenden Potentialänderung begleitet. Der Verbrauch schwankt zwischen 2,4 und 2,6 des dem Maßreagens entsprechenden Äquivalents und bei einer höheren α -Naphtholmenge (4 mg) geht die Potentialeinstellung bereits sehr schleppend vor sich.

β -Naphthol kann im verhältnismäßig weiten pH-Bereich, und zwar von 8,6 (in einer 1M Kaliumhydrogencarbonatlösung, Umschlagspotential 360 mV) bis 10,2 (in gesättigter Natriumdiphosphatlösung, Umschlagspotential 290 mV) titriert werden. Die Bestimmungen von 1–4 mg β -Naphthol in 50 ml Puffer sind mit einer absoluten Mittelwertstreuung von 0,1% behaftet. Der Verbrauch beläuft sich auf zwei Äquivalente (Abb. 3). Ebenso wie in der ersten Gruppe der untersuchten Phenole kann auch bei den Naphtholen das primäre Entstehen eines Semichinonradikals, das seine höchste Elektronendichte in der α -Stellung aufweist, vorausgesetzt werden. Durch Verbindung zweier dieser Radikalmoleküle entsteht ein Diketon⁵, bei dem es sich um die tautomere Form des 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Dinaphthyls handelt. Diese Verbindung ist als Produkt der β -Naphtholoxydation durch verschiedene Oxydationsmittel aufzufassen. Bei weiterer Dinaphthoxydation entstehen, analog wie bei der Phenoloxydation, Dinaphthochinone. Diese Vorgänge entsprechen dem Verbrauch zweier Äquivalente des Reagens. Der höhere Verbrauch bei der α -Naphtholoxydation konnte auf zufriedenstellende Weise nicht erklärt werden.

Nitroderivate des Phenols. Es wurden die geeigneten Bedingungen für die Titrationsbestimmung von *o*- und *p*-Nitrophenol, 2,4- und 2,5-Dinitrophenol und 2,4,6-Trinitrophenol gesucht.

In allen untersuchten Medien, u.zw. in Kaliumhydroxid-, -carbonat- und -hydrogencarbonatlösungen, ggf. in Natriumdiphosphat- und Borsäurelösungen im pH-Bereich von 9–11, verlief die Nitrophenoloxydation sehr langsam und erwies sich für die direkte Titration als unbrauchbar.

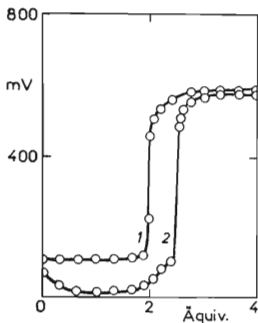


ABB. 3

Titrationkurve von α -Naphthol 1 und β -Naphthol 2

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Möglichkeiten der direkten titrimetrischen Bestimmung einiger aromatischer Hydroxyderivate mit einer Kalium-bis-Telluratocuprat(III)-Lösung untersucht. Wie für Phenol, *p*-Chlorphenol, *p*-Aminophenol, *o*- und *m*-Kresol und β -Naphthol festgestellt wurde, wird der optimale Titrationsverlauf im Medium der Natriumdiphosphatlösung, deren pH-Wert mit Borsäure auf 9,1 bis 9,4 eingestellt wurde, gewährleistet. Die α -Naphtholoxydation kann zwar potentiometrisch gut verfolgt werden, der Verbrauch an Maßlösung ist jedoch nicht stöchiometrisch.

Wie aus dem Verbrauch zweier Äquivalente des Oxydationsmittels auf das Phenolmolekül vorausgesetzt werden kann, sind als Endprodukt der Phenol-, *p*-Chlorphenol-, *o*- und *m*-Kresol- sowie der β -Naphtholoxydation das entsprechende Diphenol-, ggf. Dinaphthochinon anzusehen. Die zwei die *p*-Aminophenoltitration begleitenden Potentialsprünge deuten auf die Oxydation nicht nur des Hydroxyls sondern auch der Aminogruppe hin, so daß es sich beim Oxydations-Endprodukt offensichtlich um Benzochinonimin handelt. Der nichtstöchiometrische Verbrauch bei der α -Naphtholtitration konnte nicht erklärt werden. Die langsame Oxydation der Nitroderivate gestattet keine direkte Titration.

LITERATUR

1. Mráz M., Jenšovský L., Zýka J.: diese Zeitschrift 34, 512 (1969).
2. Berka A., Vulterin J., Zýka J.: *Vybrané oxidačně-redukční odměrné metody*, S. 58. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.
3. Kocourek J., Tichá M., Košíř J., Jenšovský L.: *J. Chromatog.* 14, 228 (1964).
4. Matrka M., Navrátil F.: *Chem. průmysl* 7, 136 (1957).
5. Smith G., Lewcock W.: *J. Chem. Soc.* 101, 1453 (1912).

Übersetzt von K. Grundfest.