

OXYDATION VON BENZIDIN, *o,o'*-TOLIDIN
UND *o,o'*-DIANISIDIN MITTELS DES DIPHOSPHATKOMPLEXES
DES DREIWERSTIGEN MANGANS
UND DES MANGAN(III)-SULFATS

J. BAREK und A. BERKA

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

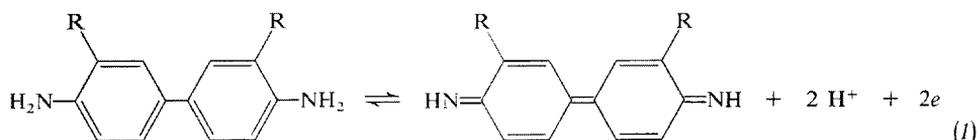
Eingegangen am 12. März 1975

Es wurde der Nachweis erbracht, daß Benzidin, *o,o'*-Tolidin und *o,o'*-Dianisidin vom Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans und Mangan(III)-sulfats quantitativ zu den entsprechenden Chinondiimin oxidiert werden, wobei diese Zweielektronenoxydation reversibel ist und zur maßanalytischen und spektrophotometrischen Bestimmung der zu untersuchenden Substanzen herangezogen werden kann.

Die Untersuchung der Oxydation konjugierter Diamine, zu denen auch Benzidin, *o,o'*-Tolidin und *o,o'*-Dianisidin gehören, ist interessant, da es sich hier um bei der Farbstoffherstellung anfallende wichtige Zwischenprodukte handelt, zu deren Bestimmung sich die oxydimetrischen¹ Methoden als vorteilhafter erweisen als die Azotationsmethoden², wobei es sich desweiteren zeigte³, daß der Oxydationsmechanismus dieser Substanzen mit großer Wahrscheinlichkeit mit ihren kanzerogenen Einwirkungen verknüpft ist.

Bei der Oxydation dieser Substanzen können einerseits verschiedene Änderungen des Oxydationszustandes des Stickstoffs andererseits ein unterschiedlicher Destruktionsgrad der aromatischen Kerne erfolgen, wodurch verschiedener Verbrauch an Oxydationsmittel herbeigeführt wird. Vom analytischen Gesichtspunkt aus müssen daher solche Reagentien und solche Bedingungen gesucht werden, bei denen die Oxydation in genügend kurzer Zeit in die definierte Stufe verläuft.

Von diesem Gesichtspunkt aus erweist sich die Zweielektronenoxydation dieser Substanzen zu den entsprechenden Chinondiimin nach Gleichung



V. Mitteilung in der Reihe Oxydation organischer Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans; IV. Mitteilung: Chem. Anal. (Warsaw) 20, 749 (1975).

(R ist H für Benzidin, CH₃ für *o,o'*-Tolidin und OCH₃ für *o,o'*-Dianisidin) als am aussichtsreichsten.

Bei Verwendung von Cer(IV)-sulfat als Oxydationsmittel verläuft diese Reaktion schnell und quantitativ¹, die entstehenden Chinondiimine werden auf Grund unserer Feststellung langsam weiter oxydiert, wobei dies insbesondere beim *o,o'*-Dianisidin besonders markant in Erscheinung tritt. Bei Verwendung von Kobalt(III)-acetat⁴ oder Kaliumpermanganat⁵ wurden die entstehenden Chinondiimine so schnell oxydiert, daß die der Zweielektronenoxydation entsprechende Stufe praktisch nicht erfaßt werden kann.

Daher richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Oxydation dieser Substanzen mittels Verbindungen des dreiwertigen Mangans, deren Reaktivität in weiten Grenzen durch die Bildung verschieden stabiler Komplexe beeinflußt werden kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien und Apparate

0,01N Mangan(III)-sulfatlösung in 6M Schwefelsäure und 0,1M Mangan(II)-sulfatlösung sowie 0,01N und 0,001N Lösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans in 0,5N Chlorwasserstoffsäure, 0,2M Natriumdiphosphat und 0,1M Mangan(II)-sulfat wurden mittels des in der vorhergehenden Mitteilung⁶ beschriebenen Verfahrens hergestellt, wobei die Schwefelsäure in diesem Fall zur Vermeidung des Niederschlags von unlöslichem Benzidiniumsulfat durch Chlorwasserstoffsäure ersetzt wurde. 0,01N Cer(IV)-sulfatlösung in 0,5N Schwefelsäure wurde auf herkömmliche Weise hergestellt. Benzidin-, *o,o'*-Tolidin und *o,o'*-Dianisidinlösung ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) in 0,02M Chlorwasserstoffsäure wurden durch Lösen einer genau gewogenen Substanzmenge in 400 ml 0,05M Chlorwasserstoffsäure und Auffüllen mittels destillierten Wassers auf 1 Liter hergestellt. Die Lösungen dieser Substanzen mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ wurden durch präzises Verdünnen von $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung bereitet. Der Titer der 0,01N Ascorbinsäurelösung⁷ wurde auf gleiche Weise wie der Titer der 0,01N Eisen(II)-sulfatlösung in 0,5N Schwefelsäure unter Verwendung von Dichromat bestimmt. Die *p*-Dimethylaminobenzaldehydlösung wurde durch Lösen von 1 g Substanz in 5 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Auffüllen mit Äthanol auf 100 ml hergestellt. Für die Chromatographie kam das handelsübliche Dünnschichtmaterial „Silufol UV 254“ (Kavalier, Votice) zur Anwendung. Bei sämtlichen verwendeten Materialien handelte es sich um analysenreine Präparate.

Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit Hilfe des Elektronenmillivoltmeters „TTT 1“ (Radiometer, Kopenhagen) unter Verwendung einer Platinelektrode als Indikator- und einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugslektrode durchgeführt. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Spektrophotometers „Umicam SP 800“ (Umicam Instruments, England) in 1 cm dicken Quarzküvetten vorgenommen. Die Infrarotspektren wurden mittels des Zeiss-Spektrophotometers „UR 10“ gemessen.

Untersuchung der Stöchiometrie

Abhängigkeit der Zahl der ausgetauschten Elektronen von der Zeit. 10,00 ml 10^{-2} N Lösung des Mangan(III)-sulfats, des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans oder des Cer(IV)-sulfats wurden mit 5,00 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung des entsprechenden Amins versetzt, die Lösung wurde bei Raumtemperatur abgestellt und nach Ablauf einer bestimmten Zeit (*t*) wurde der

nichtumgesetzte Überschuß des Oxydationsmittels mittels potentiometrischer Titration mit 0,01N Eisen(II)-sulfat bestimmt.

Spektrophotometrischer Nachweis der Oxydationsprodukte. Die mittels des obenangeführten Verfahrens ($t = 2$ min) gewonnene Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt, worauf im Bereich von 325–700 nm ihr Spektrum gemessen wurde.

Nachweis der Oxydationsreversibilität

Nachweis mit Hilfe von TLC. 10 ml 0,01N Lösung der Diphosphatkomplexlösung des dreiwertigen Mangans wurde mit $5 \text{ ml } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung des entsprechenden Amins und nach 2 min mit 15 ml 0,01N Ascorbinsäure versetzt. Danach wurde die Lösung durch Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat annähernd neutralisiert und mit dreimal 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden unter vermindertem Druck zur Trockene verdampft, der Abdampfrückstand wurde in 0,5 ml Aceton gelöst und gleichzeitig mit der durch Lösen von 10 mg ursprünglichem Amin in 10 ml Aceton hergestellten Standardlösung auf den Startpunkt ($\approx 0,5 \mu\text{l}$) aufgetragen. Es wurde mittels des aufsteigenden Verfahrens mit einem Benzol-Äthanolgemisch (4 : 1) chromatographiert, worauf mit einer 1%igen *p*-Dimethylaminobenzaldehydlösung die Detektion durchgeführt wurde.

Nachweis mit Hilfe der Infrarotspektroskopie. 150 ml 0,01N Lösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans in 0,2M Chlorwasserstoffsäure, 0,05M Natriumdiphosphat und 0,01M Mangan(II)-sulfat, das ähnlich wie in der vorhergehenden Mitteilung^{6,7} hergestellt wurde, wurden mit $100 \text{ ml } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung des entsprechenden Amins und nach 2 min mit 0,5 g Ascorbinsäure versetzt. Danach wurde die Lösung durch Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat annähernd neutralisiert und mit viermal 25 ml Benzol extrahiert. Die vereinten Extrakte wurden unter vermindertem Druck zur Trockene verdampft, der Abdampfrückstand wurde in Chloroform gelöst, worauf das Infrarotspektrum dieser Lösung im Bereich von $600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde.

Analytische Verwertung der untersuchten Reaktionen

Direkte Titration. 10,00 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung des entsprechenden Amins wurden mit 20 ml 4N Chlorwasserstoffsäure versetzt, worauf die Lösung mit 0,01N Lösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans oder des Mangan(III)-sulfats unter potentiometrischer Kontrolle titriert wurde.

Indirekte, auf der Titration des Oxydationsmittelüberschusses beruhende Bestimmung. Es wurde analog wie bei der Messung der Zeitabhängigkeit der ausgetauschten Elektronenzahl vorgegangen. Der Reagensüberschuß wirkte 2 min bei Raumtemperatur.

Indirekte, auf der Titration der entstehenden Chinondiimine beruhende Bestimmung. Es wurde analog wie bei der Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Anzahl der ausgetauschten Elektronen vorgegangen. Die Lösung, in der der Überschuß an dreiwertigem Mangan mittels potentiometrischer Titration mit 0,01N Eisen(II)-sulfat präzise beseitigt wurde, wurde mit 0,01N Ascorbinsäure visuell bis zum Verschwinden der Färbung, die den durch Oxydation entstandenen Chinondiiminien entsprach, titriert.

Spektrophotometrische Bestimmung

Stabilität der entstandenen Färbung. 15,00 ml 0,001N des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans wurden mit $5,00 \text{ ml } 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Lösung des entsprechenden Amins versetzt, worauf

die Lösung auf 100 ml aufgefüllt und ihre Absorbanz in den gegebenen Zeitintervallen bei 425 nm beim Benzidin, 437 nm beim *o,o'*-Tolidin und 441 nm beim *o,o'*-Dianisidin gemessen wurde.

Eichkurve. 15,00 ml $1 \cdot 10^{-3} \text{N}$ Lösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans wurden mit 1,00 bis 5,00 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ der entsprechenden Aminlösung versetzt und nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 100 ml wurde sofort die Lösungsabsorbanz bei den oben angeführten Wellenlängen gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Untersuchung der Stöchiometrie

Die Zeitabhängigkeit der Anzahl der ausgetauschten Elektronen ist in Tabelle I angeführt, wo jede Angabe den Mittelwert dreier Messungen vorstellt, deren Ergebnisse sich nicht mehr als um $\pm 0,5\%$ voneinander unterscheiden. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, erfolgt der Austausch zweier Elektronen praktisch augenblicklich und bei weiterem Einwirken des Oxydationsmittelüberschusses tritt weitere Oxydation

TABELLE I

Zeitabhängigkeit der Anzahl der ausgetauschten Elektronen (n) bei der Oxydation von Benzidin, *o,o'*-Tolidin und *o,o'*-Dianisidin mit Oxydationsmittelüberschuß

Oxydationsmittel	n nach der Zeit, min				
	1	10	20	30	60
Benzidin ^a					
Mn ₂ (SO ₄) ₃	—	2,00	2,02	2,04	2,06
Ce(SO ₄) ₂	—	2,03	2,07	2,13	2,32
<i>o,o'</i> -Tolidin					
[Mn(H ₂ P ₂ O ₇) ₃] ³⁻	2,00	2,00	2,00	2,01	2,02
Mn ₂ (SO ₄) ₃	2,00	2,01	2,02	2,03	2,05
Ce(SO ₄) ₂	2,00	2,01	2,03	2,05	2,11
<i>o,o'</i> -Dianisidin					
[Mn(H ₂ P ₂ O ₇) ₃] ³⁻	2,01	2,04	2,08	2,14	2,30
Mn ₂ (SO ₄) ₃	2,02	2,23	2,58	2,78	3,46
Ce(SO ₄) ₂	2,03	2,29	2,99	3,51	3,88

^a Beim Benzidin konnte die Anzahl der ausgetauschten Elektronen erst nach 10 Minuten gemessen werden, wo sich der bei der Reagenszugabe entstandene Benzidiniumsulfatniederschlag löste.

ein, die bei Einwirkung von Cer(IV)-sulfat am markantesten und bei Einwirkung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans praktisch vernachlässigbar ist. Am markantesten ist diese weitere Oxydation beim *o,o'*-Dianisidin; diese Erscheinung ist mit dem überwiegenden +M-Effekt der Methoxygruppe erklärbar, der eine leichtere Oxydierbarkeit des entsprechenden Chinondiimins verursacht. Deshalb diente zur Oxydation der untersuchten Substanzen die Lösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans im Medium mit niedriger Azidität und hoher Diphosphatkonzentration, wo die Reagensaktivität soweit vermindert ist, daß beim *o,o'*-Dianisidin die Oxydation des entstandenen Chinondiimins so verlangsamt ist, daß auch die indirekte Bestimmung durchgeführt werden kann.

Bei der Benzidinoxidation mit überschüssigem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans konnte mit Rücksicht auf die langsame Einstellung des Potentials und seine geringe Änderung in der Umgebung des Äquivalenzpunktes bei der Rücktitration des überschüssigen Oxydationsmittels durch das Eisen(II)-salz die Zeitabhängigkeit der Anzahl der ausgetauschten Elektronen nicht gemessen werden.

In allen Fällen mußte die Platinelektrode nach jeder Titration durch Eintauchen in Chromschwefelsäure gereinigt werden, da sich sonst bei jeder weiteren Titration die Potentialeinstellung verschlechtert.

Die Spektren der Oxydationsprodukte im Bereich von 325–700 nm sind in Abb. 1 angeführt, aus der hervorgeht, daß beim Benzidin das entsprechende Chinondiimin das Absorptionsmaximum bei 425 nm, beim *o,o'*-Tolidin bei 437 nm und beim *o,o'*-Dianisidin bei 441 nm aufweist.

Die Tatsache, daß diese Spektren ohne Rücksicht darauf, ob zur Oxydation der Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans, das Mangan(III)-sulfat oder das

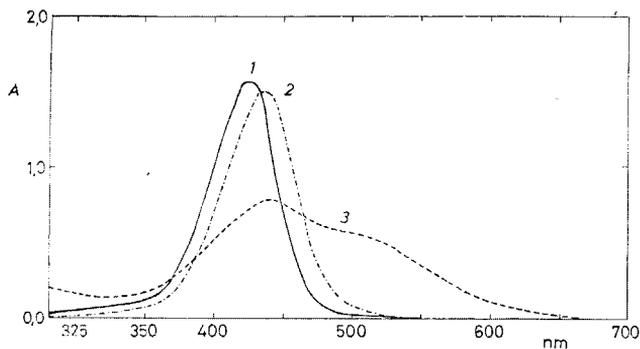


ABB. 1

Absorptionsspektrum der $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösung des durch Oxydation von Benzidin (1), *o,o'*-Tolidin (2) und *o,o'*-Dianisidin (3) entstandenen Chinondiimins

früher untersuchte Cer(IV)-sulfat zur Anwendung gelangten, gleich sind, zusammen mit der Tatsache, daß bei der Oxydation Austausch zweier Elektronen erfolgt, liefert klar den Beweis, daß die Oxydation der untersuchten Substanzen mit den Verbindungen des dreiwertigen Mangans nach Gleichung (1) verläuft.

Die Lage der nach dem Entwickeln der Chromatogramme gewonnenen Flecke ist beim ursprünglichen Amin und bei der nach der Reduktion ihrer Oxydationsprodukte mit Ascorbinsäure gewonnenen Substanz die gleiche. Ebenso sind die Infrarotspektren der durch Reduktion der Oxydationsprodukte mit Ascorbinsäure mit den Infrarotspektren der Ausgangsamine identisch.

Diese Tatsache, zusammen mit der Feststellung, daß die gefundene, zur Reduktion der entstandenen Chinondiimine benötigte Ascorbinsäuremenge mit der Menge der theoretisch vorausgesetzten übereinstimmt (siehe Absatz über die Bestimmung der untersuchten Substanzen durch die Ascorbinsäuretitration der entstandenen Chinondiimine), beweist, daß die entsprechenden Chinondiimine durch die Ascorbinsäure quantitativ in die Ausgangsamine zurückreduziert werden.

Analytische Verwertung der untersuchten Reaktionen

Die im vorhergehenden Teil dieser Arbeit ermittelten Tatsachen wurden zur Ausarbeitung mehrerer Bestimmungsvarianten der untersuchten Substanzen herangezogen. Mit Rücksicht auf den schnellen Oxydationsverlauf wurde die Möglichkeit der direkten potentiometrischen Titration mit einer Maßlösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans und des Mangan(III)-sulfats untersucht. Desweiteren wurde die Möglichkeit der Erhöhung der Bestimmungsselektivität bei den untersuchten Aminen dadurch überprüft, daß anstelle des Überschusses an Oxydationsmittel die Menge der durch die Oxydation entstandenen Chinondiimine bestimmt wurde. Wie nachgewiesen wurde, können die entstandenen Chinondiimine einerseits spektrophotometrisch andererseits reduktometrisch durch Titration mit einer Ascorbinsäuremaßlösung, die bereits früher zur Bestimmung des Produktes der Zweielektronenoxydation des N,N,N',N'-Tetramethylbenzidins verwendet wurde⁸, bestimmt werden.

Bei der direkten potentiometrischen Titration des Benzidins und *o,o'*-Tolidins mit 0,01N Mangan(III)-sulfatlösung wurden gutentwickelte Titrationskurven gewonnen, falls das Reagens in Teilmengen von 0,1 ml zugegeben wurde. Die Potentialänderung in der Umgebung des Äquivalenzpunktes beträgt ungefähr 200 mV auf 0,1 ml Reagens. Wie nachgewiesen wurde, können auf diese Weise 5–15 mg Benzidin oder *o,o'*-Tolidin mit einem unter +2% liegenden Relativfehler bestimmt werden. Beim *o,o'*-Dianisidin kann diese Titration mit Rücksicht auf die nachfolgende Oxydation des entstehenden Chinondiimins nicht empfohlen werden. Die Platinelektrode muß nach jeder Titration mit Chromschwefelsäure gereinigt werden. Bei der potentiometrischen Titration mit einer Lösung des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen

Mangans wurden mit Rücksicht auf die zu langsame Potentialeinstellung zufriedenstellende Ergebnisse nicht erzielt.

Unter Berücksichtigung der langsamen Potentialeinstellung bei der direkten Titration ist es vorteilhafter, die Bestimmung der zu untersuchenden Substanzen indirekt durch Rücktitration des nichtumgesetzten Oxydationsmittelüberschusses durchzuführen. Beim Benzidin und *o,o'*-Tolidin wird mit Rücksicht auf die schnelle Potentialeinstellung und seine größere Änderung im Bereich des Äquivalenzpunktes bei der ferrometrischen Bestimmung seines Überschusses besser Mangan(III)-sulfatüberschuß verwendet. Beim *o,o'*-Dianisidin muß ein Überschuß des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans herangezogen werden. In diesem Fall ist mit Rücksicht auf die geringere Aktivität dieses Reagens zum Unterschied von der Oxydation mit Mangan(III)-sulfat der durch die weitere Oxydation des entstandenen Chinondiimins verursachte Fehler vernachlässigbar. Die Korrektheit und Reproduzierbarkeit der indirekten Bestimmung ist in Tabelle II angeführt.

Zur indirekten Bestimmung der untersuchten Substanzen diene desweiteren die Titration der entstandenen Chinondiimine mit Ascorbinsäure unter Entstehen der Ausgangsdiamine. Das Titrationsende äußert sich durch Verschwinden der den Chinondiiminigen eigenen Färbung. Bei der *o,o'*-Tolidin- und *o,o'*-Dianisidinbestimmung unterscheidet sich der Ascorbinsäureverbrauch um nicht mehr als um $\pm 0,5\%$ vom theoretischen. Das Verschwinden der Färbung im Äquivalenzpunkt ist leicht

TABELLE II

Korrektheit und Reproduzierbarkeit der indirekten volumetrischen Bestimmung von Benzidin, *o,o'*-Tolidin und *o,o'*-Dianisidin

Benzidin ^a		<i>o,o'</i> -Tolidin ^a		<i>o,o'</i> -Dianisidin ^b	
gegeben	$s_{\bar{x}}^c$	gegeben	$s_{\bar{x}}$	gegeben	$s_{\bar{x}}$
gefunden		gefunden		gefunden	
mg		mg		mg	
2,303		2,654		3,054	
2,302	0,017	2,656	0,016	3,076	0,018
4,606	0,018	5,308	0,014	6 107	0 017
4 609		5,305		6,138	
6,909	0,016	7,961	0,015	9,161	0,017
6,905		7,952		9,205	

Oxydation mit ^a Mangan(III)-sulfat, ^b Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans. ^c Standardabweichung des Mittelwertes von 10 Bestimmungen.

wahrnehmbar. Benzidin kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, da der Überschub des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans durch die potentiometrische Titration mit Eisen(II)-salz nicht beseitigt werden kann. Zur Oxydation kann auch Mangan(III)-sulfat nicht herangezogen werden, da bei der Rücktitration unlösliches Benzidiniumsulfat ausgeschieden wird.

Die so durchgeführte Bestimmung zeigt höhere Selektivität als die auf der Rücktitration des Oxydationsmittelüberschusses beruhende Bestimmung, bei der sämtliche mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans reagierenden Substanzen stören. Bei der ascorbinometrischen Beendigung stören lediglich Substanzen, die bei der Oxydation mit dem Diphosphatkomplex des dreiwertigen Mangans mit Ascorbinsäure reagierende Produkte geben.

Bei der Oxydation der zu untersuchenden Substanzen mit Verbindungen des dreiwertigen Mangans entstehen Chinondiimine mit außerordentlich hohen Werten der Molabsorptionskoeffizienten (größenordnungsmäßig $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); diese Tatsache wurde zur spektrophotometrischen, auf ihrer Oxydation mit dem Überschub des Diphosphatkomplexes des dreiwertigen Mangans und auf der den entstehenden Chinondiimininen entsprechenden Absorbanzmessungen beruhenden Bestimmung dieser Substanzen ausgenutzt. Der Oxydationsmittelüberschub muß nicht beseitigt werden, da sein Absorptionsmaximum bei 510 nm liegt und sein Molabsorptionskoeffizient ungefähr 500 mal kleiner ist als der Absorptionskoeffizient der in Betracht kommenden Chinondiimine. Der Vorteil dieser Methode beruht auf der Möglichkeit der Bestimmung einer zehnmal kleineren Substanzmenge als bei der volumetrischen Bestimmung.

Wie festgestellt wurde, sinkt die Absorbanz der $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösungen der entsprechenden Chinondiimine mit der Zeit etwas ab, und zwar in 10 Minuten um 1% beim Benzidin und *o,o'*-Tolidin, um 2% beim *o,o'*-Dianisidin, im Verlauf von 60 Minuten um 8% beim Benzidin und *o,o'*-Tolidin und um 25% beim *o,o'*-Dianisidin, so daß es angezeigt ist, die Messungen sofort nach der Herstellung der Lösungen vorzunehmen.

Die auf Grund der im experimentellen Teil angeführten Anleitung konstruierten Eichkurven sind im Konzentrationsbereich von $5 - 25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ des entsprechenden Amins auf 1 Liter linear. Die aus den Richtungskoeffizienten dieser Kurven ermittelten Werte der Molabsorptionskoeffizienten ($\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) der entsprechenden Chinondiimine betragen $6,18 \cdot 10^4$ (Benzidin), $6,04 \cdot 10^4$ (*o,o'*-Tolidin) und $2,98 \cdot 10^4$ (*o,o'*-Dianisidin).

LITERATUR

1. Matrka M., Marhold J., Pípalová J., Spěvák A.: diese Zeitschrift 35, 701 (1970).
2. Berka A., Vulterin J., Zýka J.: *Novyje Redoks Methody v Analiticheskoj Khimii*. Khimija, Moskau 1968.
3. Matrka M., Pípalová J., Ságner Z., Marhold J.: Chem. Prům. 21, 14 (1971).
4. Dohnal L., Zýka J.: Microchem. J. 19, 63 (1974).
5. Berka A., Barek J., Kořínková M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
6. Barek J., Berka A., Korečková J.: Chem. Anal. (Warsaw) 20, 749 (1975).
7. Barek J., Berka A.: Anal. Lett. 8, 57 (1975).
8. Matrka M.: Chem. Listy 57, 163 (1963).

Übersetzt von K. Grundfest.