

Thermometry, enthalpimetry

**ANWENDUNG THERMOMETRISCHER METHODEN
AUF DIE UNTERSUCHUNG VON OXYDATIONSMECHANISMEN
AROMATISCHER AMINE**

V. Velich, J. Medek und A. Hottmarová

TH FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE, CS-532 10 PARDUBICE, TSCHECHOSLOWAKEI

(Eingegangen am 17. September 1984; in revidierter Form am 22. Februar 1985)

In the oxidation reactions of some aromatic amines with known mechanisms, it was shown that the enthalpimetric titration curves could provide considerable help in the determination of the mechanisms, acting as an important complement for spectrophotometry, potentiometry, chromatography and other methods. In some cases the method proved irreplaceable.

Als enthalpiemetrische (thermometrische) Methoden werden sämtliche Methoden bezeichnet, die auf kalorimetrischer Technik beruhen und die den Reaktionsverlauf auf der Basis der Registrierung von Temperaturveränderungen untersuchen. Diese Methoden können ferner nach verschiedenen Gesichtspunkten getrennt werden. Als Beispiel sei hier die Arbeit von Jordan u. a. [1] genannt. Die in dieser Arbeit angewandte modifizierte Methode direkter Injektionsenthalpiemetrie findet breite Verwendung. In der Literatur wurde deren Verwendung beispielsweise zu analytischen Zwecken [2–17] und zur Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen [18–30] beschrieben.

Schon mehr als 100 Jahre wird den Oxydationsreaktionen aromatischer Amine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Anfänglich wurde dabei, im Hinblick auf die sich entwickelnde Industrie synthetischer Farbstoffe, die Aufmerksamkeit auf Anilin und seine Derivate und auf 1- und 2-Naphthylamin und ihre Derivate konzentriert. In den letzten 20–30 Jahren werden Untersuchungen von Oxydationsmechanismen aromatischer Amine und besonders ihres Metabolismus im lebenden Organismus in einer Reihe von chemischen, biochemischen und klinischen Forschungsstätten durchgeführt. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse kann man mit Recht der Ansicht sein, daß die Untersuchungsergebnisse zu den Oxydationsmechanismen aromatischer Amine in mineral-saurem Medium, „in vitro“, im Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen von enzymatischen

Oxydationen „in vivo“, besonders bei der Untersuchung des Metabolismus aromatischer Amine im lebenden Organismus, von Interesse sein können.

Die Grundvoraussetzung für die Untersuchung der Mechanismen von Oxydationsreaktionen aromatischer Amine ist die Kenntnis der Stöchiometrie dieser Reaktionen. Zur Untersuchung der Stöchiometrie wurden spektrophotometrische, chromatographische, polarographische und potentiometrische Methoden ausgearbeitet, davon einige moderne potentiometrische, spektrophotometrische und chromatographische Methoden auf der Arbeitsstätte des Verfassers dieser Arbeit [31–44]. Die neu ausgearbeitete Methode der Analyse von stromlosen Potential-Zeit-Kurven wurde von Tockstein, Velich und Komers [31, 32] auf die Untersuchung von Mechanismus und Kinetik der Oxydation von 1-Aminonaphthalin und 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure mittels Cer(IV)-sulfat angewandt. Gemeinsam mit der spektrophotometrischen Methode wurde oben genannte Methode von Tockstein und Dlak [33] auf die Untersuchung der Oxydation von p-Phenylendiamin und einigen seiner N-Alkylderivate mittels Cer(IV)-sulfat im mineralisaurem Milieu angewandt. Deren Arbeit wurde von Komers [43] ergänzt, der mit denselben Methoden auch das Reaktionsschema der Oxydation des symmetrischen disulfonierten Naphthidins mittels Cer(IV)-sulfat untersuchte [44]. Der Oxydationsmechanismus von N-Alkylderivate des 1-Naphthylamins und Naphthidins mit Cer(IV)-sulfat im wässrigen schwefelsäuresauren Milieu wurde von Velich [35] mit Hilfe von spektrophotometrischen, potentiometrischen und chromatographischen Methoden untersucht.

All diese Methoden sind jedoch gewissermassen begrenzt: spektrophotometrische Methoden sind beispielsweise dort nicht geeignet, wo man in realen Reaktionsmedien arbeiten will, dh. bei höheren Konzentrationen der reagierenden Stoffe, ebenfalls versagen sie bei der Untersuchung von Oxydationen, wenn die entstehenden Produkte bei gleichen Wellenlängen absorbiert werden. Mittels chromatographischer Methoden werden entstehende Produkte oft nicht spezifisch getrennt und meist ist man bei deren Anwendung auf die Verfolgung von Zersetzungsprodukten angewiesen, die aus den Oxydationsprodukten durch Übertragung ins angewandte Lösungsmittelsystem gebildet werden. Potentiometrische Methoden sind oft mit Fehlern belastet, die auf den sich nicht ideal verhaltenden Indikationselektroden (Pt, Au, usw.) beruhen.

Es wird versucht an Hand von Oxydationsreaktionen aromatischer Amine mit Cer(IV)-sulfat in wässrigen Schwefelsäurelösungen, welche bereits früher der Untersuchung unterworfen wurden, die Möglichkeiten der modifizierten Methode direkter Injektionsenthalpiometrie zu zeigen, die über alle Voraussetzungen verfügt, zu einer universellen Methode auf diesem Untersuchungsgebiete zu werden.

Experimenteller Teil

Angewandte Chemikalien

p-Phenylendiamin, rein, Lachema n. p. Brno, ČSSR. Durch Krystallisation aus Äthanol gereinigt. Das Dihydrochlorid wurde nach Dlask [45] dargestellt.

N,N-Dimethyl-p-phenylendiamindihydrochlorid p. a., Lachema n. p. Brno. ČSSR. Durch Krystallisation aus Methanol gereinigt.

1-Naphthylamin, rein. VCHZ Synthésia n. p. Pardubice-Rybitví, ČSSR. Das Hydrochlorid wurde nach Velich [36] dargestellt.

N-Äthyl-1-naphthylamin, nach Velich u. a. [47] aus 1-Naphthylamin dargestellt.

Die Reinheit dieser Amine wurde mittels Elementaranalyse kontrolliert. Alle weiteren Chemikalien waren von der Firma Lachema n. p. Brno, ČSSR.

Anlage zur enthalpiometrischen Messung

Zur enthalpiometrischen Messung wurde die von Velich und Stehlik [30] beschriebene Apparatur verwendet. Die Reagenslösung wird ins Reaktions- und Vergleichsgefäß mit Hilfe einer Handdosiervorrichtung aus Glaspipetten eingespritzt, die in die reagierende und Vergleichslösung eingetauchen und so konstruiert sind, daß das frisch angesaugte Reagens eine gewisse Zeit im Dampfgebiet beider Gefäße verbleibt. Die Handdosiervorrichtung und ebenso die Tauchpipette wurden von Velich [46] bereits früher beschrieben. Die Dosiervorrichtung ermöglicht es, das Reagens im Bereich von 0,1–2,0 cm³ mit grosser Genauigkeit einzuspritzen. Sie verwendet dazu zwei Injektionspritzen Hamilton 5 cm³, wobei die Reagensmenge mittels einer Mikrometerschraube genau eingestellt wird. Die Abhängigkeit der Lage der Mikrometerschraube vom Volumen des einzuspritzenden Mittels wurde, auf der Grundlage der Kalibrationsmessung, durch die Methode der linearer Regression ausgearbeitet. Sie kann mit der Gleichung $y = -12,079x + 25,163$ beschrieben werden, wobei y die Lage der Mikrometerschraube in mm ist und x das Volumen des einzuspritzenden Mittels in cm³. Die Abhängigkeit ist mit dem Korrelationskoeffizienten $r = 0,9999$ streng linear. Nach dem Einspritzen des Reagens werden die Wärmepulse von einem angeschlossenen Registrierer wahrgenommen, aus denen die Reaktionswärme der ablaufenden Reaktionen bewertet wird. Das reaktionsgefäß ist mit einem Widerstandskörper (Widerstandsdraht in Teflon-Kapillare) bekannten Widerstands $R = 25,40 \Omega$ versehen, der bei der Kalibrationsmessung an eine Digitalstoppuhr mit stabilisierter Stromquelle angeschlossen wird.

Registrierung von „klassischen“ thermometrischen Titrationskurven

Die Reaktions- und Vergleichslösung (100 cm³) werden in dünnwandigen Polystyrolgefässen von 7,5 Gramm und 200 cm³ zunächst auf die gewünschte Temperatur gründlich temperiert. Danach werden beide Lösungen in ein Kalorimeter gebracht und die Abhängigkeit Temperatur-Zeit im Vorreaktionsregime des Kalorimeters etwa 3–5 Minuten lang registriert. Danach wird die Messung durch erstmaliges Einspritzen des Reagens in die Reaktions- und Vergleichslösung aufgenommen (z. B. in 0,2 cm³ Menge); das Einspritzen wird in regelmässigen Zeitintervallen wiederholt. Die diskontinuierliche Titrationskurve wird registriert. Nach der letzten Zugabe des Reagens wird die Kalibration im Nachreaktionsregime des Kalorimeters durchgeführt. Dadurch gewinnt man die Abhängigkeit der Reaktionswärme vom gelieferten Reagensvolumen. In der Regel wird auch vor der Titration eine Kalibration durchgeführt und der Durchschnittswert beider Kalibrationen zur Berechnung genommen.

Registrierung von „einmaligen“ thermometrischen Titrationskurven

Die Vorbereitung zur Messung stimmt mit der klassischen Titration überein. Nach dem Temperieren werden die Gefässe mit der Reaktions- und Vergleichslösung ins Kalorimeter gebracht und die Abhängigkeit Temperatur-Zeit im Vorreaktionsregime des Kalorimeters etwa 3–5 Minuten lang registriert. Danach wird das Einspritzen einer geeigneten Menge an Reagens durchgeführt und der Reaktionswärmepuls vom Registrierer aufgenommen. An die Abhängigkeit Temperatur-Zeit im Nachreaktionsregime des Kalorimeters schliesst gleich die Kalibrationsmessung mit Hilfe des Widerstandskörpers an, der an eine Digitalstoppuhr mit stabilisierter Stromquelle angeschlossen ist. Nach Lieferung von Strom in den Widerstandskörper wird der Kalibrationswärmepuls registriert. Nach Beendigung der Kalibrationsmessung werden die Lösungen zur weiteren Messung ausgetauscht, wobei eine grössere Reagensmenge eingespritzt wird. Die Kalibration wird für jede Zugabe von Reagens durchgeführt. Somit gewinnt man die Abhängigkeit der Reaktionswärme vom gelieferten Reagensvolumen.

Ergebnisse und diskussion

Bei der Untersuchung von Oxydationsmechanismen aromatischer Amine [31–36, 43, 44] wurde die Methode der spektrophotometrischen Titration als eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Reaktionsstöchiometrie verwendet. Spektrophotometrische Titrationsen wurden von Verfassern auf zweierlei Weise durchgeführt:

a) auf klassische Weise, wobei das Reagens sukzessiv entweder kontinuierlich oder in diskreten, üblicherweise gleichen Volumen in die vorliegende Lösung gebracht wurde und die Abhängigkeit der Absorbanz des Gleichgewichtsreaktionsgemisches von der Anzahl gelieferter Äquivalente des Oxydationsmittels registriert wurde,

b) auf sog. einmalige Weise, wobei stets eine sukzessiv zunehmende Menge an Reagenzien in die frisch dargestellte Lösung dosiert und für jede Zugabe die Absorbanz des Gleichgewichtsreaktionsgemisches gemessen wurde.

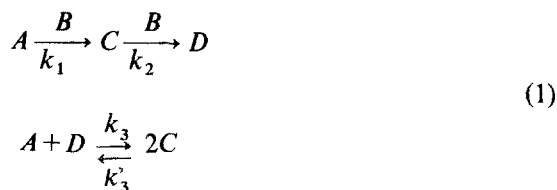
Diese einmalige Weise wurde deshalb gewählt, da das Oxydationsmittel bei klassischer Titration, beispielweise bei den Oxydationen aromatischer Amine mit Cer(IV)-sulfat, die nach einem komplizierten Reaktionsmechanismus verlaufen, sowohl den ursprünglichen Stoff als auch die nach jeder Zugabe von Oxydationsmittel gebildeten Zwischen- und Endprodukte angreift. Bei der auf sog. einmalige Weise durchgeführten Titration reagiert das Oxydationsmittel stets mit dem ursprünglichen Mittel. Diese Tatsache kann zur Folge haben, daß die Schnittpunkte auf den spektrophotometrischen Kurven, die von der Existenz stabiler Reaktionsprodukte zeugen, bei den nach kompliziertem Mechanismus ablaufenden Reaktionen von der Weise der Titrationsdurchführung abhängig sind. In den angeführten Arbeiten ist gezeigt, daß die auf sog. einmalige Weise gewonnenen Ergebnisse zur Formulierung des Reaktionsmechanismus entscheidend sind.

Als man über die Anwendung von enthalpiometrischen Titrations auf die Untersuchung des Mechanismus chemischer Reaktionen nachdachte, hatte man vor allem im Sinn, daß die Enthalpiometrie eine universelle Methode darstellt, da jeder Reaktionsschritt im Reaktionsmechanismus von einem Wärmeaustausch begleitet wird, was in einfacher Weise verfolgt werden kann. Bei Anwendung spektrophotometrischer Methoden müssen nicht die Reaktionsprodukte eine charakteristische Absorption aufweisen oder sie können bei nahen Wellenlängen absorbieren, ferner ist es nötig meist in extrem verdünnten Lösungen zu arbeiten. Aus verschiedenen Gründen können oft weder potentiometrische, polarographische noch chromatographische Methoden verwendet werden.

Zur Überprüfung der Anwendungsmöglichkeit von enthalpiometrischen Titrations auf die Untersuchung von Mechanismen komplizierterer Reaktionen wurden die oxydationen von p-Phenylendiamin und 1-Naphthylamin und von zwei ihren N-Alkylderivaten mit Cer(IV)-sulfat in wässrigen Schwefelsäurelösungen gewählt, die bereits früher auf der Arbeitsstätte der Verfasser der Untersuchung unterworfen und deren Mechanismen beschrieben wurde [31–36, 43–45].

Mechanismus der Oxydation von p-Phenylendiamin

Die Oxydation von p-Phenylendiamin wurde mit Hilfe von potentiometrischen und spektrophotometrischen Methoden von Tockstein, Dlsak [33] und Komers [43, 44] untersucht. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus setzt voraus, daß die Reaktion als nachfolgende Konkurrenzreaktion mit reversibler Dismutation des Einelektronzwischenprodukts verläuft. Spektrophotometrisch können weder das Zwischenprodukt noch das Endreaktionsprodukt verfolgt werden. Es ist nur möglich, daß reagierende Cer(IV)-sulfat zu verfolgen. Die spektrophotometrische Titrationskurve, die das Cer(IV)-sulfat verfolgt, wies auf das Vorhandensein eines Zweielektronenoxydationsprodukts hin, was auch durch die Analyse von Potential-Zeit Kurven bewiesen wurde, wodurch gleichzeitig das Vorhandensein des Einelektronoxydationszwischenprodukts bewiesen wurde. Der formale Reaktionsmechanismus kann wie in Schema (1) ausgedrückt werden, wobei A^x das Produkt der Oxydationsstufe x bezeichnet.



Die einmalig (Abb. 1A) oder klassisch (Abb. 1B) aufgenommenen enthalpiometrischen Titrationskurven sind sich in ihrer Form ähnlich. Auf beiden Kurven ist das Vorhandensein des Einelektron- und Zweielektronprodukts bezeichnet, wobei die einmalige Titrationskurve ausdrucksstärker ist da das Vorhandensein beider Produkte völlig offensichtlich ist. Enthalpiometrisch wurde folglich die Existenz des Einelektronoxydationszwischenprodukts nachgeprüft, welches bloss auf Grund der Analyse von Potential-Zeit Kurven [33] vorausgesagt wurde.

Mechanismus der Oxydation von N,N-Dimethyl-p-Phenylendiamin

Die Oxydation von N,N-Dimethyl-p-Phenylendiamin wurde von Tockstein und Dlsak [33] mit Hilfe von potentiometrischen und spektrophotometrischen Methoden untersucht. Es wurde der gleiche formale Reaktionsmechanismus wie im Fall der Oxydation von p-Phenylendiamin vorgeschlagen. Die enthalpiometrischen Titrationskurven haben nur das Vorkommen des Zweielektronprodukts deutlich bewiesen. Während die mit der klassischen Technik aufgenommene Titrationskurve (Abb. 2B) aus zwei Geraden besteht, die sich im Punkt $n=2$ schneiden, weist auf einmalige Weise gewonnene Titrationskurve (Abb. 2A) im Bereich $n < 2$ eine ausdrucksvolle Krümmung auf, die mit zwei Geraden, die sich im

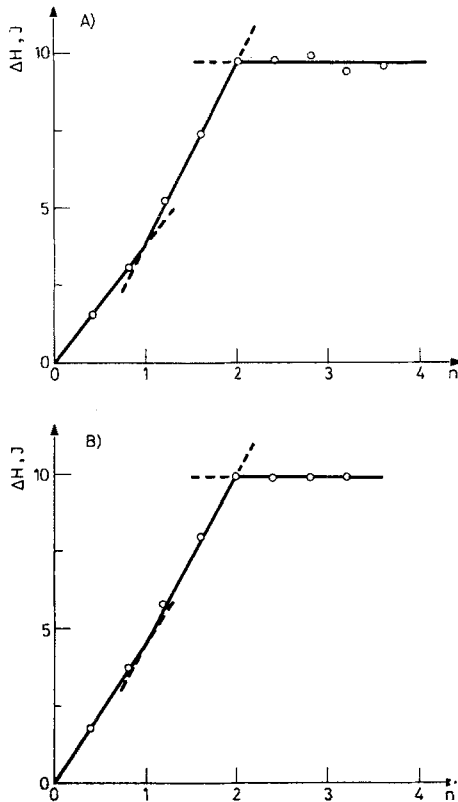


Abb. 1. A Einmalige enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von p-Phenylendiamin ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat; B Sukzessive enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von p-Phenylendiamin ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat

Punkt $n=1$ schneiden, approximiert wurde (das Vorhandensein des Einelektronzwischenprodukts wurde nachgeprüft). Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten einzelner Schritte im Reaktionsschema ermöglicht offensichtlich jedoch nicht die scharfe Bezeichnung des Einelektronzwischenprodukts, wie es im Fall von p-Phenylendiamin möglich war.

Mechanismus der Oxydation von 1-Naphthylamin

Die Oxydation von 1-Naphthylamin wurde von Tockstein, Velich und Komers [31, 32] mit Hilfe von potentiometrischen, spektrophotometrischen und chromatographischen Methoden untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Oxydation nach einem komplizierten Reaktionsmechanismus verläuft, wenn es zur Bildung tetramerer Molekel vom Typ A_4^{10} kommt (allgemein ist das

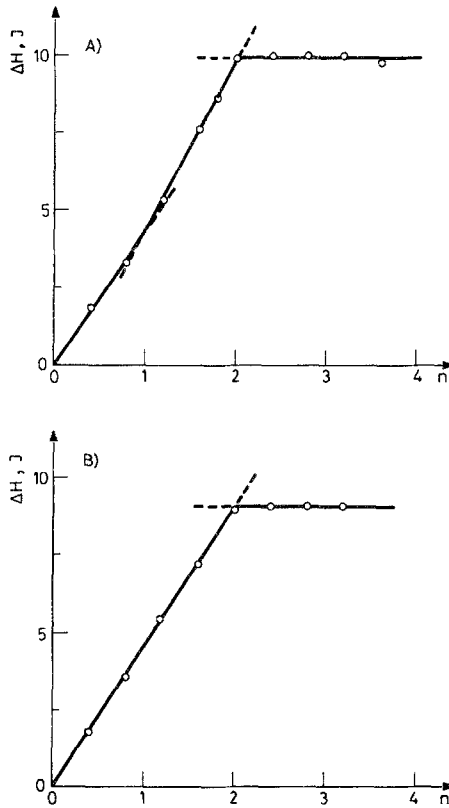
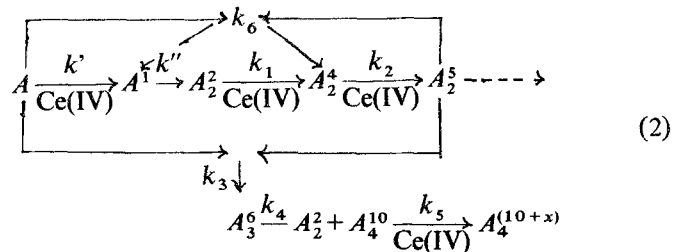


Abb. 2. A Einmalige enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von N,N-Dimethyl-p-Phenylendiamin ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat; B Sukzessive enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von N,N-Dimethyl-p-Phenylendiamin ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat

Reaktionsprodukt mit A_r^x bezeichnet, wobei r die Anzahl von Naphthalinkernen im Molekel ist und x die Oxydationsstufe darstellt). Der formale Reaktionsmechanismus kann wie in Schema (2) dargestellt werden. Auf den Abbildungen 3A, B sind enthalpiometrische Titrationskurven der Oxydation von 1-Naphthylamin mit Cer(IV)-sulfat angeführt. die Versuchspunkte können in beiden Fällen mit drei Geraden durchstossen werden, die sich im



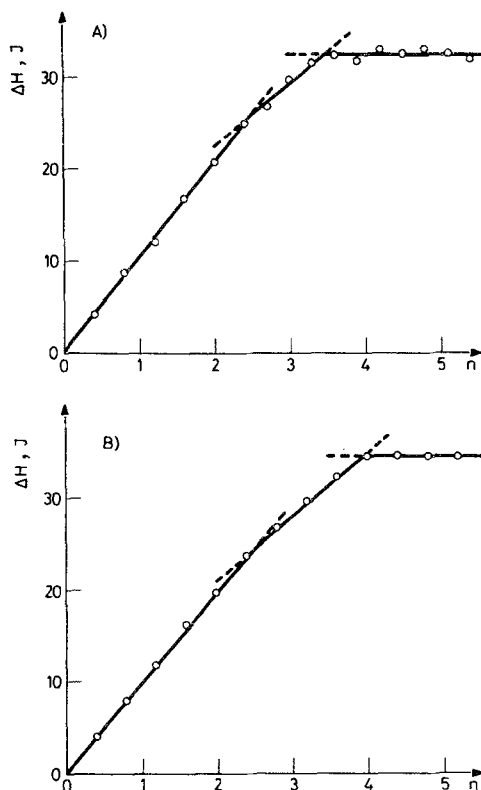


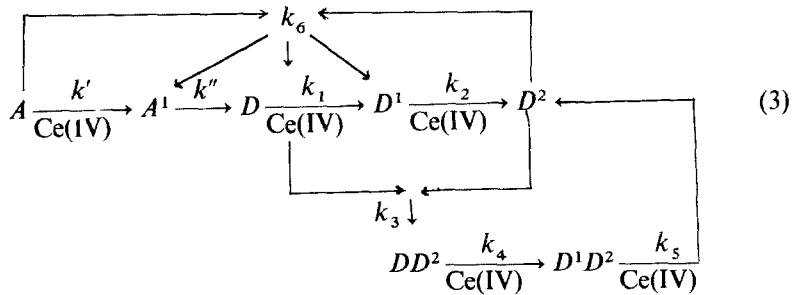
Abb. 3. A Einmalige enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von 1-Naphthylamin ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat; B Sukzessive enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von 1-Naphthylamin ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat

Punkt $n=2,5$ und $n=3,5$ (einmalige Titrationskurve Abb. 3A) bzw. im Punkt $n=2,5$ und $n=4$ (klassische Titrationskurve Abb. 3B) schneiden. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Oxydation von 1-Naphthylamin (2) [31, 32] setzt zuerst die Bildung von Naphthidin (A_2^2) voraus, das weiter bis zum Zweielektronen- bzw. Zweieinhalbelektronenoxydationsprodukt (formal A_2^4 bzw. A_2^5 bezeichnet) oxydiert wird, welches durch Reaktion mit dem ursprünglichen 1-Naphthylamin (A) vorübergehend die Partikel A_3^5 ergibt, die weiterhin zu tetrameren Molekeln A_4^{10} und ferner zu höheren Oxydationsprodukten $A_4^{(10+x)}$ reagieren. Die Schnittpunkte der Geraden auf Abb. 3A zeugen von Vorhandensein stabiler Oxydationsprodukte A_4^{10} (2,5 e Produkt-Schnittpunkt der Geraden bei $n=2,5$) und A_4^{14} (3,5 e Produkt-Schnittpunkt der Geraden bei $n=3,5$). Auf Abb. 3B ist dann das Vorhandensein des 2,5 e Produkts (A_4^{10}) und des 4 e Produkts (A_4^{16}) bezeichnet. Bei der Registrierung von einmaligen spektrophotometrischen

Titrationen im gleichen Reaktionsmilieu wurde der Schnittpunkt zweier Geraden bei $n=2$ gefunden. Zum selben Ergebnis gelangte man auch mit chromatographischen Methoden. Die so gefundenen Ergebnisse zeugen vom Vorhandensein des Zweielektronenoxydationsprodukts des Naphthidins (A_2^4) bzw. von der Existenz der Partikel mit der formalen Bezeichnung A_3^6 . Das Auftreten der Partikel A_2^5 wurde potentiometrisch nachgeprüft. Es ist folglich ersichtlich, daß enthalpiometrische Titrationskurven den vorausgesagten Reaktionsmechanismus durch den Nachweis der partikel A_4^{10} und ihrer weiteren Oxydationsstufen beweisen. Das Verschieben des Bruches zu höheren Äquivalenzen bei klassischer Titrationskurve kann dadurch erklärt werden, daß das Oxydationsmittel bei Äquivalenzen höher als 2,5 e die tetramere Molekel A_4^{10} angreift. Ansonsten sind beide Kurven einander ähnlich. Das Beispiel 1-Naphthylamin zeigt, daß enthalpiometrische Titrationskurven eine sehr geeigneter Ergänzung spektrophotometrischer Kurven beim Vorschlagen des Mechanismus der zu untersuchenden chemischen Reaktionen sein können.

Mechanismus der Oxydation von N-Äthyl-1-Naphthylamin

Die Oxydation von N-Äthyl-1-Naphthylamin wurde von Velich [35] mit Hilfe von potentiometrischen, spektrophotometrischen und chromatographischen Methoden untersucht. Es wurde ermittelt, daß die Reaktion mit kompliziertem Mechanismus verläuft. Im Gegensatz zu 1-Naphthylamin kommt es jedoch in diesem Fall nicht zur Bildung tetramerer Molekel. Der formale Reaktionsmechanismus kann wie in Schema (3) ausgedrückt werden. Der vorgeschlagene Mechanismus setzt wieder die Bildung von entsprechendem N,N-Diäthyl-naphthidin (D) voraus, das weiter bis zum Zweielektronoxydationsprodukt (entsprechendes Dinaphthochinondiamoniumsalz mit der formellen Bezeichnung D^2) oxydiert wird, welches danach mit dem ursprünglichem



Naphthidin den EDA-Komplex bildet (Partikel DD^2 dh. Einelektron-zwischenprodukt), der weiterhin zum 1,5-Anderthalbelektronenprodukt mit der formellen Bezeichnung D^1D^2 und ferner bis zum Zweielektronenoxydationsendprodukt (D^2) oxydiert wird. "Einmalige" spektrophotometrische Titrationskurven weisen den Schnittpunkt von zwei

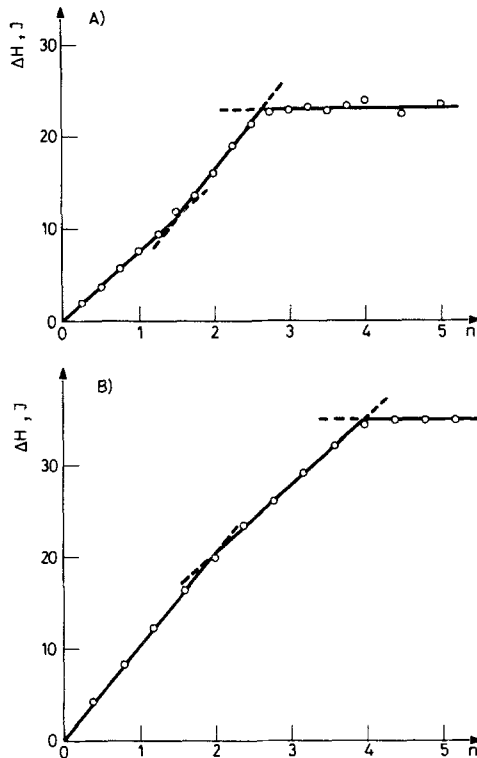


Abb. 4. A Einmalige enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von N-Äthyl-1-Naphthylamin ($c = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat; B Sukzessive enthalpiometrische Titrationskurve der Oxydation von N-Äthyl-1-Naphthylamin ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) mit Cer(IV)-sulfat

Geradenzweigen bei $n=2$ auf. Dasselbe Ergebnis wurde mit chromatographischen Methoden erzielt. Wie die Analyse der Potential-Zeit Kurven zeigt, existieren das Anderthalbelektronen-Zwischenprodukt 1,5 e und das Zweielektronenprodukt. Die der Oxydation des N-Äthyl-1-Naphthylamins mit Cer(IV)-sulfat entsprechenden enthalpiometrischen Titrationskurven sind auf den Abbildungen 4A und 4B angeführt. Beide Kurven sind sehr unterschiedlich. Die „einmalige“ Titrationskurve (Abb. 4A) kann mit drei Geraden durchstossen werden, die sich im Punkt $n=1,5$ und $n=2,65$ schneiden. Die Kurve prüft folglich das Vorhandensein des 1,5 e Produkts nach, wobei der zweite Schnittpunkt bei $n=2,65$ von der

augenblicklichen Reduktion des Oxydationsendproduktes mit dem ursprünglichem N-Äthyl-1-Naphthylamin als auch von der weiteren Oxydation der gebildeten Zwischenprodukte mit Cer(IV)-sulfat zeugen könnte. Unter der Voraussetzung, daß sämtliche Zwischenprodukte dieselbe oder eine sehr ähnliche charakteristische Absorption aufweisen, würde sich diese Tatsache auf spektrophotometrischen Titrationskurven nicht bemerkbar machen. Die klassische enthalpiometrische Titrationskurve (Abb. 4B) zeugt vom Vorhandensein des 2 e Elektronenprodukts. Der bezeichnete Bruch bei $n = 4$ entspricht offensichtlich dem Bedarf an Oxydationsmittel nicht nur für die Reaktion mit der ursprünglichen Substanz, sondern auch für die Reaktionen mit den sich bildenden Zwischenprodukten und mit dem Oxydationsendprodukt. An Hand des diskutierten Beispiels wurde erneut bewiesen, daß enthalpiometrische Titrationskurven wichtige Informationen zum vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus geben.

References

- J. Jordan, J. K. Grime, D. H. Waugh, C. D. Miller, H. M. Cullis und D. Lohr, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 427 A.
- R. N. Heistand, *Rev. Anal. Chem.*, 2 (1975) 193.
- C. Mayr und I. Tisch, *Z. Anal. Chem.*, 76 (1929) 418.
- R. H. Müller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 671.
- H. Schäffer und E. Wilde, *Z. Anal. Chem.*, 130 (1949) 396.
- E. J. Billingham und A. H. Reed, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1148.
- J. Hrivňák und J. Kováč, *Chem. průmysl.*, 11 (1961) 27.
- W. A. Alexander, C. J. Mash und A. McAuley, *Talanta*, 16 (1969) 535.
- J. Brandštetr, P. Šapáková und J. Huleja, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 37 (1972) 2149.
- Yu. G. Stein, E. I. Khanaev und E. P. Ryabinina, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 2 (1972) 127.
- N. Malingerová und M. Malinger, *Acta Universitatis Agriculturae*, D8 (1972) 355.
- N. Malingerová und M. Malinger, *Acta Universitatis Agriculturae*, D9 (1973) 103.
- N. Malingerová und M. Malinger, *Acta Universitatis Agriculturae*, D9 (1973) 111.
- J. Brandštetr und P. Šapáková, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 2249.
- L. S. Bark und P. Prachmabpaibul, *Z. Anal. Chem.*, 280 (1976) 373.
- R. Volf, M. Štastný, J. Vulterin und M. Waldman, *Chem. průmysl*, 26 (1976) 648.
- T. Tekuchi, M. Yamazaki, N. Kiba und K. Gotok, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74 (1977) 2048.
- P. Papoff und P. G. Zamboni, *Talanta*, 14 (1967) 581.
- T. Meites, L. Meites und J. N. Jaitly, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3801.
- E. D. West und W. J. Svirbely, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 4029.
- W. J. Svirbely, E. D. West und F. A. Kundell, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 4039.
- I. Takashima, A. Ushida, K. Ogito und N. Ushida, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74 (1971) 1293.
- S. U. Kreingold, V. K. Komarova, B. I. Marcocha und E. M. Jutal, *Ž. Anal. Chim.*, 29 (1975) 2324.

24. W. Frankvoort und W. R. Dammers, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 5.
25. C. Shin und C. M. Criss, *Rev. Sci. Instrum.*, 46 (1975) 1043.
26. M. Ju. Panov, V. T. Žarov und V. P. Bělousov, *Teor. Exp. Khim.*, 13 (1977) 41.
27. I. I. Alexejeva und V. A. Solomonov, *Z. Anal. Khim.*, 32 (1977) 622.
28. D. F. Sargent und H. J. Moeschler, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 365.
29. H. R. Pinnick Jr. und R. L. Smith, *Thermochim. Acta*, 35 (1980) 375.
30. V. Velich und F. Stehlik, *J. Thermal Anal.*, 24 (1982) 299.
31. A. Tockstein, V. Velich und K. Komers, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 34 (1969) 3017.
32. A. Tockstein, K. Komers und V. Velich, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 34 (1969) 3033.
33. A. Tockstein und V. Dlask, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36 (1971) 1090.
34. K. Komers, *Scientific Papers, Univ. of Chemical Technol.*, 29 (1973) 161.
35. V. Velich, *Habilitationsarbeit, Univ. of Chemical Technology Pardubice*, 1977.
36. V. Velich, *Scientific Papers, Univ. of Chemical Technol.*, 18 (1968/II) 173.
37. A. Tockstein, *Dissertationsarbeit, University of Chemical Technology Pardubice*, 1957.
38. A. Tockstein und R. Pecka, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2115.
39. A. Tockstein und R. Pecka, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2124.
40. A. Tockstein, R. Pecka und B. Balcar, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 3030.
41. A. Tockstein und P. Ságner, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 3043.
42. P. Ságner und A. Tockstein, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 2984.
43. K. Komers, *Habilitationsarbeit, University of Chemical Technology Pardubice*, 1974.
44. K. Komers, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 46 (1981) 561.
45. V. Dlask, *Scientific Papers, Univ. of Chem. Technol. Pardubice*, 33 (1975) 137.
46. V. Velich, *Chem. listy*, 77 (1983) 315.
47. V. Velich, M. Kožený und E. Tichá, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36 (1971) 4107.

Zusammenfassung — An Hand von Oxydationsreaktionen einiger aromatischer Amine, deren Mechanismus bekannt ist, wurde gezeigt, daß enthalpiometrische Titrationskurven in bedeutendem Masse zur Formulierung des Reaktionsmechanismus beitragen und auf diese Weise eine wichtige Ergänzung der spektrophotometrischen, potentiometrischen, chromatographischen und weiteren Methoden bilden. In einigen Fällen ist deren Gebrauch unersetzbar.

Резюме — Показано, что для реакций окисления некоторых ароматических аминов с известным механизмом, кривые энthalпиметрического титрования оказывают значительную помощь при определении механизмов реакций, являясь важным дополнением к спектрофотометрическому, потенциометрическому, хроматографическому и другим методам. В некоторых случаях метод является незаменимым.