

## HEINRICH HOCK und HEINZ KROPP

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XXIII<sup>1)</sup>

### Zur jodometrischen Bestimmung organischer Hydroperoxyde

Aus dem Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal (Harz)

(Eingegangen am 9. Januar 1959)

Die jodometrische Bestimmung der Hydroperoxyde von Benzolkohlenwasserstoffen kann durch katalytische Wirkung von Kupferionen verbessert werden.

Zur quantitativen Bestimmung organischer Peroxyde wurden zahlreiche Methoden beschrieben<sup>2)</sup>, die jedoch im allgemeinen nur beschränkt brauchbar sind und auch dann häufig nur angenäherte Werte liefern.

Die wohl bekannteste Bestimmungsmethode, insbesondere für Hydroperoxyde, ist die jodometrische, die sich zudem durch besondere Einfachheit in der Ausführung auszeichnet. Während die niederen, gesättigten Hydroperoxyde hier meist recht glatt und rasch reagieren, verläuft die Reduktion bei den höher molekularen Hydroperoxyden oftmals recht langsam, so daß sich u. U. bereits der Einfluß einer Luftydation bemerkbar macht und daher zweckmäßig in inerte Atmosphäre gearbeitet wird. Bei Hydroperoxyden aus Olefinen wurde gelegentlich auch die Anlagerung von Jod an die Doppelbindung beobachtet<sup>3)</sup>. Zudem sollen Peroxyde auch durch Jod stabilisiert werden<sup>4)</sup>.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten wurden zahlreiche Varianten der Methode beschrieben, die im wesentlichen auf der Verwendung verschiedener Lösungsmittel beruhen. Eingehendere Untersuchungen wurden von M. E. STANSBY<sup>5)</sup> sowie E. WAGNER, R. H. SMITH und E. D. PETERS<sup>6)</sup> durchgeführt. Neuerdings beschrieb auch R. CRIEGEE<sup>2)</sup> eine brauchbare Variante.

Bei Reihenuntersuchungen über die Autoxydation von Cumol und sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen<sup>7)</sup> benötigten wir ein möglichst einfaches, rasches und zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung entsprechender Hydroperoxyde. Die seinerzeit bekannten Arbeitsweisen erschienen insbesondere für Reihenversuche wenig geeignet, da sie entweder recht umständlich und zeitraubend sind oder häufig das zu bestimmende Peroxyd nicht quantitativ erfassen.

1) XXII. Mittel.: H. HOCK und H. KROPP, Chem. Ber. 91, 1681 [1958].

2) Vgl. R. CRIEGEE in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 2, S. 572, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953.

3) H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 313 [1942].

4) H. C. STEVENS, Amer. Pat. 2415971; C. 1948 I, 511.

5) Analytic. Chem. 13, 627 [1941]. 6) Analytic. Chem. 19, 976 [1947].

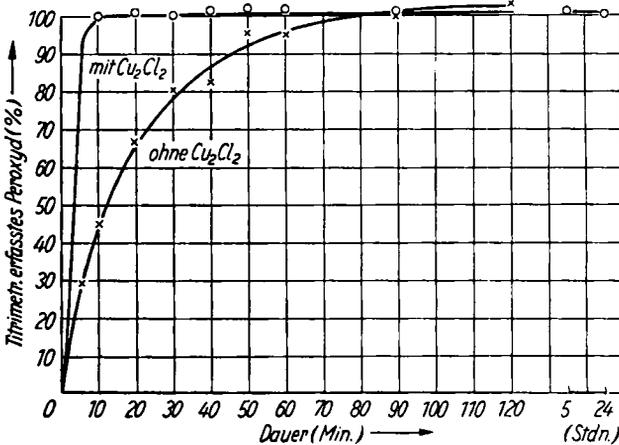
7) H. HOCK und H. KROPP, J. prakt. Chem. [4] 6, 120 [1958].

In Anlehnung an J. BRODE<sup>8)</sup>, I. M. KOLTHOFF<sup>9)</sup> sowie M. E. STANSBY<sup>5)</sup> versuchten wir daher die Reaktion zwischen Cumyl-hydroperoxyd (CHP) und Jodid *katalytisch* zu beschleunigen. Die verwendeten Zusätze und die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Einfluß von Katalysatoren (2 Tropfen 1 mol. Lösung) auf die Reaktion von 40 mg Cumyl-hydroperoxyd in 10 ccm Eisessig mit 5 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung

Katalysator	Reaktionsdauer (Min.)	CHP erfaßt (%)
Ammoniummolybdat	30	83.5
	60	96.5
Ammoniumvanadat	30	110.5
	60	112.5
Eisen(II)-sulfat	30	81.4
	60	96.4
Kaliumhexacyanoferrat(II)	30	109.5
	60	82.4
Kupfer(I)-chlorid <sup>10)</sup> (als Aufschlämmung)	30	99.8
	60	99.4

Kupfer(I)-chlorid erschien uns danach am aussichtsreichsten. Eingehende Versuche führten auch zu ausgezeichneten Ergebnissen (s. Abbild.); der Einfluß einer Luftoxydation war nicht zu bemerken<sup>11)</sup>. Der Vorteil der Methode im vorliegenden Falle erhellt insbesondere beim Vergleich mit Versuchen *ohne* Zusatz von Kupfer(I)-chlorid (Abbild.).



Jodometrisch erfaßtes Cumyl-hydroperoxyd (%) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (Min.), ohne und mit Zusatz von Kupfer(I)-chlorid in 65-proz. Essigsäure

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem. 37, 257 [1901].

<sup>9)</sup> I. M. KOLTHOFF, Z. analyt. Chem. 60, 400 [1921]; vgl. I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse II, S. 412 (1931); ferner H. MENZEL, Z. physik. Chem. 105, 424 [1923].

<sup>10)</sup> Vgl. die Verwendung von Kupfer(I)-chlorid zur Katalyse der jodometrischen Eisentitration: F. L. HAHN und H. WINDISCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 598 [1923]; K. W. ROSENMUND, Apotheker-Ztg. 41, 695 [1926].

<sup>11)</sup> Demgegenüber ist bei der Eisentitration eine Luftoxydation wahrnehmbar: K. BÖTTGER und W. BÖTTGER (Z. analyt. Chem. 70, 221 [1927]).

Aus diesen Versuchen resultierte zunächst folgende Titrationsvorschrift, die sich nicht nur bei der Bestimmung von CHP, sondern auch bei Hydroperoxyden aus sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen<sup>7)</sup> ( $\alpha$ -Phenäthyl-, *p*-Xylyl-, Diphenylmethyl-, *p*-Cymyl- und *p*-Nitro-cumyl-hydroperoxyd) bewährt hat.

Etwa 50–100 mg Hydroperoxyd werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 5 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung sowie einigen Körnchen festem Kupfer(I)-chlorid versetzt. Nach rd. 15 Min. wird das ausgeschiedene Jod mit 0.1 *n* Natriumthiosulfat titriert.

Neuerdings haben wir die Vorschrift wie folgt abgeändert:

Etwa 10–50 mg Hydroperoxyd werden in 10 ccm Eisessig gelöst und, nach Zugabe von wenig fester Kohlensäure (zur Entfernung des Luftsauerstoffes), mit 0.5 ccm 50-proz. Kaliumjodidlösung und einem Körnchen Kupfer(I)-chlorid versetzt. Nach 5 Min. wird gegebenenfalls mit 25 ccm Wasser verdünnt und mit 0.01 *n* Natriumthiosulfat titriert.

Da bekanntlich Kupfer(II)-Verbindungen durch Jodid zu Kupfer(I)-jodid reduziert werden, haben wir auch die grundsätzliche Möglichkeit der Verwendung von Kupfer(II)-Verbindungen, unter den Bedingungen unserer ersten Titrationsvorschrift, untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tab. 2.

Einfluß verschiedener Cu-Verbindungen auf die Reaktion von Cumyl-hydroperoxyd mit KJ

Zusatz	CHP erfaßt nach Min.			
	5	10	30	60
ohne	rd. 30	45.1	79.9	94.4
Kupfer(I)-chlorid	rd. 90	99.8	99.8	100.6
Kupfer(II)-chlorid	97.4	98.8	99.5	99.5
Kupfer(II)-oxyd	92.2	96.8	98.0	98.0

Es sei nochmals betont, daß es sich auch bei der hier beschriebenen Arbeitsweise nicht um eine ganz *allgemein* brauchbare Methode handelt. So liefert z. B. Tetralylhydroperoxyd, ebenso wie mit der jodometrischen Methode schlechthin, zu niedrige Peroxydwerte.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

CHP wurde über das Natriumsalz und durch Destillation i. Hochvak. gereinigt; Sdp.-0.05 45°;  $n_D^{20}$  1.52422.

*Reaktion von CHP mit Kaliumjodid in 65-proz. Essigsäure* (s. Abbild.): Je etwa 40 mg CHP wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 5 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung versetzt. Nach entsprechender Reaktionsdauer wurde mit 0.1 *n* Natriumthiosulfat titriert.

*Katalyt. Beschleunigung der Reaktion CHP/Kaliumjodid* (s. Tab. 1): Je etwa 40 mg CHP wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 2 Tropfen der oben angegebenen molaren Katalysatorlösung sowie 5 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung versetzt. Nach 30 bzw. 60 Min. wurde mit 0.1 *n* Natriumthiosulfat titriert.

*Speziell durch Kupfersalze beschleunigte Reaktion CHP/Kaliumjodid* (s. Abbild. und Tab. 2): Je etwa 400 mg CHP wurden im 100-ccm-Meßkolben unter Zugabe von wenig festem Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid oder Kupferoxyd mit 65 ccm Eisessig und 35 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung versetzt. Nach entsprechender Reaktionsdauer wurde in jeweils 10 ccm das ausgeschiedene Jod mit 0.1 *n* Natriumthiosulfat titriert.