

KINETISCHE OXYDATIONSREDUKTIONSTITRATION III.***JODOMETRISCHE BESTIMMUNGEN
EINIGER ORGANISCHER SUBSTANZEN**

D. TOCKSTEINOVÁ und A. TOCKSTEIN

*Institut für analytische Chemie,
Institut für physikalische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Eingegangen am 25. Oktober 1969

Mittels der Methode der kinetischen Titrations mit Jodlösung im 1M-NaOH-Medium konnte bei ungefähr Millimol- oder verdünnten Lösungen Acetaldehyd, Aceton, Acetophenon, Methyläthylketon und Methylisobutylketon allein oder Acetaldehyd, ggf. Aceton, neben Formaldehyd und Äthanol oder Methanol in Gemischen bestimmt werden.

Durch Einwirkung von Jod im alkalischen Medium auf die Moleküle von organischen Substanzen kann im wesentlichen eine Einteilung in drei Gruppen vorgenommen werden; entweder erfolgt Substitution (z.B. bei der Jodoformreaktion) oder Oxydation (z.B. Formaldehyd zu Ameisensäure) oder Addition an eine ungesättigte Verbindung. Mit Rücksicht darauf, daß sich das freie Jod in der Lösung bei Erhöhung des Potentials einer Platinelektrode genügend wirksam erweist, und in Hinblick darauf, daß eine lange Reihe der genannten Jodreaktionen mit genügend unterschiedlichen Geschwindigkeiten verläuft, ergibt sich die Möglichkeit, sich des in der vorhergehenden Arbeit^{1,2} beschriebenen Prinzips der kinetischen Redox-titrations zur jodometrischen Bestimmung von Kombinationen organischer Substanzen zu bedienen. In dieser Arbeit beschäftigen wir uns mit Ausnahme von Formaldehyd mit Substanzen, welche die Jodoformreaktion geben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien und Apparate

Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropylalkohol, Aceton, Methylketon, Methylisobutylketon, Acetophenon (zum Großteil Fa. Lachema, Brno) gelangten überwiegend als $5 \cdot 10^{-2}$ M Vorratslösungen in Wasser oder 80%igem Äthanol (beim Acetophenon

* II. Mitteilung: diese Zeitschrift 34, 2169 (1969).

der Methylisobutylketon) zur Anwendung. Die Aldehyd- und Ketonlösungskonzentrationen wurden einerseits gravimetrisch durch Ausfällen von *p*-Nitrophenylhydrazon, andererseits mit Hilfe der Methoden nach Messinger³, Meyer⁴, und Siggia⁵, die Formaldehydlösungskonzentrationen jodometrisch⁶, kontrolliert; Kaliumjodid, Jod, Natriumhydroxid und Natriumthiosulfat (durchwegs analysenreine Chemikalien der Fa. Lachema, Brno) wurden in Form von wäßrigen Lösungen mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ bis 1N herangezogen. Der Titer der Thiosulfatmaßlösung wurde unter Verwendung von Dichromat, der des Jods gegen Thiosulfat bestimmt.

Es kam die in der vorhergehenden Mitteilung² beschriebene Apparatur zur Anwendung. Als Registrierapparat diente das Schreibgerät EZ 2 mit ausgeschaltetem polarographischem Filter. Die Arbeitsweise bei der Apparatur, das Eichens der Dosiervorrichtung u.ä. wurden gleichfalls bereits beschrieben². Als Bezugs elektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode mit Salzbrücke, als Indikatorelektrode eine Platinelektrode ohne irgendeine vorangehende Behandlung. Das Volumen der einzelnen Dosen betrug 0,1 bis 0,35 ml, die Zeitdauer des Anschaltens des Dosierelektromagneten 1,2 bis 2 s und die Zeitdauer des Abschaltens 3 bis 40 s. Die Geschwindigkeit der Papierverschiebung im Schreibgerät belief sich auf 10 bis 40 mm in der Minute, die Empfindlichkeit 10 mV je Skalenteilstrich.

Herstellung des Zwischenproduktes der Reaktion von Acetaldehyd mit Jod. 100 ml 0,5M Acetaldehyd- und 12 g NaOH-Lösung in 300 ml destilliertem Wasser wurden gemischt und mittels kinetischer Titration wurde eine 1N-J₂-Lösung bis zum steilen Anstieg der *E-t-n*-Kurve zugegeben. Die während der Titration entstandene Trübung wurde abfiltriert, worauf die Lösung auf den pH-Wert 5 angesäuert und mit einer nicht ganz gesättigten *p*-Nitrophenylhydrazinlösung in 3% igem HCl (ca. 50 ml) gefällt wurde. Der orangefarbige Bodensatz wurde nach zwei Stunden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 5 Stunden bei 80°C getrocknet. Für C₂₀H₂₃N₆O₁₀ · 2 H₂O (670, 4) berechnet: 35,82% C, 4,02% H, 18,00% J, 12,53% N; gefunden 35,24% C, 3,55% H, 18,21% J, 12,65% N.

ERGEBNISSE

Mit Hilfe der automatisch registrierten Kurven der Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Zeit bei diskontinuierlich steigenden Dosen des Titrationsreagens (*E-t-n*-Kurven) wurden die Jodreaktionen im alkalischen Medium mit Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropylalkohol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Acetophenon untersucht. Die entsprechenden *E-t-n*-Kurven der einzelnen Substanzen sind in Abb. 1 veranschaulicht. Wie aus ihnen hervorgeht, reagieren folgende Substanzen mit einer Geschwindigkeit, die für die Durchführung der Titration mit Jod im alkalischen Medium zureichend ist: Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Acetophenon; hiebei können sie einerseits allein, andererseits in Gegenwart der übrigen, wesentlich langsamer reagierenden Stoffe bestimmt werden.

Im weiteren werden die Reaktionen einiger titrierfähiger Substanzen eingehender beschrieben.

Acetaldehyd. Die Reaktion zwischen Acetaldehyd und Jod verläuft im 0,1M bis 5M-NaOH-Medium genügend schnell (mit dem Anwachsen der Alkalität wächst auch die Reaktionsgeschwindigkeit), so daß die *E-t-n*-Kurve, insofern die Anfangs-

acetaldehydkonzentration den Wert $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ nicht übersteigt, die Form von scharfen Spitzen (Abb. 1, Kurve 6) aufweist, wobei das Potential beim Verbrauch von 3 Jodatomen auf ein Acetaldehydmolekül jäh ansteigt. Nach dem Ansteigen des Potentials verläuft entweder als Folge einer weiteren langsamen Reaktion oder zufolge von hinsichtlich der Elektrode wenig wirksamen reduzierten Formen nach dem Verschwinden des Acetaldehyds aus der Lösung eine weitere Reaktion, die sich durch Bildung nichtscharfer Spitzen auf der $E-t-n$ -Kurve äußert. Weder die Geschwindigkeit der bis zu einer Zeitspanne von 40 s zwischen den einzelnen Dosen erfolgenden Dosierungen des Titrationsreagens noch die Lösungsalkalität im untersuchten Bereich von 0,1N bis 5M-NaOH beeinflussen praktisch die Verbrauchsmenge. Werden jedoch die Teilmengen des Titrationsreagens in genügend langen Zeitintervallen (z.B. 2 min) zugegeben, entwickelt sich der Potentialsprung auf der gezackten $E-t-n$ -Kurve überhaupt nicht, da das zugegebene Jod auch bei langsamen Reaktionen im ausreichenden Maß abnehmen kann.

In den Verbrauchsgrenzen bis zum Anstieg des Potentials bleibt die Lösung klar, abgesehen von einer weißen Trübung, die sich in konzentrierteren Acetaldehydlösungen ($c \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) bei anfänglicher Zugabe einiger Jodteilmenen bildet und sich wieder löst, und zwar umso deutlicher, je geringer die Titrationsgeschwindigkeit ist. Nach Ansteigen des Potentials beginnt sich die Lösung in der weiteren Titrationsphase zufolge Jodoformausscheidung zu trüben. Von der Tatsache, daß es sich beim Produkt der Reaktion zwischen Jod und Acetaldehyd bei der kinetischen

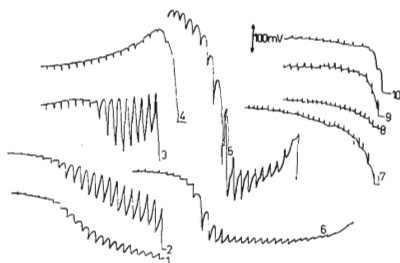


ABB. 1

Jodometrische kinetische Titrationskurven einiger Alkohole, Aldehyde und Ketone

Durch Dosen von 0,30 ml 0,1N-J₂-Lösung (oder 1N J₂-Kurve 4, 5) titriert 100 ml 1M-NaOH mit x ml $5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ Lösung der organischen Substanz. x : 1 1,5 ml Aceton, 2 1,5 ml Methylisobutylketon, 3 1 ml Methyläthylketon, 4 20 ml Isopropylalkohol oder Propylalkohol, 5 10 ml Acetophenon, 6 2,5 ml Acetaldehyd (titriert mit 0,15 ml Teilmengen), 7 2 ml Formaldehyd, 8 2 ml Methanol, 9 2 ml Äthanol, 10 0 ml Lösung der organischen Substanz. Temperatur 20°C, Zeitdauer der Einschaltung des Dosiergeräts 1,2 s, Dauer des Abschaltens 10 s.

Titration im Bereich bis zum Anstieg der $E-t-n$ -Kurve nicht um Jodoform, sondern um irgendein Zwischenprodukt handelt, zeugt der Unterschied im Verbrauch bei der klassischen Durchführung und bei der kinetischen Titration; wird die Reaktion des Acetaldehyds mit Jod im Überschuß durchgeführt und wird das umge-

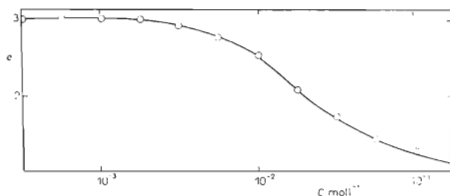


ABB. 2

Abhängigkeit des relativen Jodverbrauchs von der Acetaldehydanfangskonzentration

e Zahl der Jodatome auf ein Acetaldehydmolekül 1M-NaOH-Medium, Temperatur 20°C. Im Intervall $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ bis $2,5 \cdot 10^{-3}$ titriert mit einer $5 \cdot 10^{-2} \text{N}$ J_2 -Lösung, im Intervall $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ – $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ mit einer $2 \cdot 10^{-1} \text{N}$ - J_2 -Lösung, im Intervall $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ bis $2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ mit einer 1N- J_2 -Lösung. Jeder Versuch zweimal bei derselben Abschaltdauer des Dosiergeräts wiederholt, (5, 10, 20 s); im Rahmen der Streuung ohne Einfluß auf die Verbrauchsmenge.

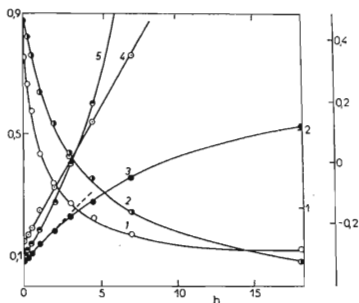


ABB. 3

Abhängigkeit des Relativverbrauchs e und einiger von ihr abgeleiteten Größen von der Zeit

Auf der Ordinatenachse für die einzelnen Kurven folgende Größen aufgetragen: Kurve 1 e , 2 $\log e$, 3 $1/e$, 4 $Y = \log [e + e_0 \cdot e_\infty / (e_0 - e_\infty)] / (e - e_\infty)$, 5 $1/(e - e_\infty)$. Kurven 5, 3, 1 linke Innenskala, 4 linke Außenskala, 2 rechte Skala.

setzte Jod durch Rücktitration mit Thiosulfat bestimmt, entspricht in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Jodoformreaktion der Verbrauch von ungefähr 6 Jodatomen auf ein Acetaldehydmolekül. Der Jodverbrauch bei der kinetischen Titration bei Lösungen mit einer unter $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ liegenden Verdünnung entspricht hingegen drei Jodatomen auf ein Acetaldehydmolekül.

In konzentrierteren Lösungen sinkt dieses Äquivalent (Abb. 2). Als Ursache ist eine Nebenreaktion des Acetaldehyds als solchen im alkalischen Medium anzusehen, wobei diese zu Produkten führt, die mit Jod überhaupt nicht oder mit niedrigerem Äquivalent reagieren. Die Nebenreaktion verläuft in konzentrierteren Lösungen so schnell, daß sie den Acetaldehydgehalt in der zu titrierenden Lösung deutlich senkt.

Diese Nebenreaktion wurde von uns unter Berücksichtigung ihres Störeinflusses auf die analytische Bestimmung etwas eingehender untersucht: Aus dem Absinken der in 0,5N-NaOH mittels kinetischer Titration festgestellten Acetaldehydkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 3, Kurve 1) ergab sich auf Grund der kinetischen Analyse, daß es sich bei der Nebenreaktion um eine reversible Reaktion zweiter Ordnung vom Typ $n \text{ Act} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{Prod}$ handelt (die Substanz Prod ist zu einer Reaktion mit Jod nicht fähig) mit einer kinetischen Gleichung in Differentialform

$$-d[\text{Act}]dt = nk_1[\text{Act}]^2 - nk_2[\text{Prod}] = nk_1[\text{Act}]^2 - k_2(a - [\text{Act}]), \quad (1a)$$

wobei

$$a = [\text{Act}(t = 0)] = [\text{Act}] + n[\text{Prod}] \quad (1b)$$

und in integrierter Form

$$t = \frac{1}{2nk_1[\text{Act}]_\infty + k_2} \ln \frac{[\text{Act}] + \frac{a \cdot [\text{Act}]_\infty}{a - [\text{Act}]_\infty}}{[\text{Act}] - [\text{Act}]_\infty} \cdot \frac{a - [\text{Act}]_\infty}{a \left(1 + \frac{[\text{Act}]_\infty}{a - [\text{Act}]_\infty} \right)}, \quad (2)$$

die nach Einführen des Relativverbrauchs an Jodatomen $e = v[\text{Act}]/a$ (v ist der Jodatombverbrauch auf ein Acetaldehydmolekül) und Zusammenfassung der konstanten Glieder in die Symbole α und β die Form

$$t = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{e + (e_0 e_\infty / e_0 - e_\infty)}{e - e_\infty} + \beta \quad (3)$$

hat. Durch Auftragen des Ausdruckes $Y \equiv \log \{ [e + (e_0 e_\infty / e_0 - e_\infty)] (e - e_\infty)^{-1} \}$ gegen die Zeit t gewinnt man im Zeitintervall von 0 bis 18 Stunden tatsächlich eine geradlinige Abhängigkeit (Abb. 3, Kurve 4). Mit Rücksicht darauf, daß die Gleichgewichtskonstante $k_2/nk_1 = (a/v) \cdot (e^2_\infty / (e_0 - e_\infty)) = 3,6 \cdot 10^{-4}$ einen verhältnismäßig kleinen Wert aufweist, zeigt auch die Abhängigkeit des reziproken Verbrauchs $1/e$ von der Zeit, die der reversiblen Reaktion ($k_2 = 0$) entspricht, im Zeitintervall bis 5 Stunden einen linearen Verlauf (Kurve 3), während sie später eine klare Verkrümmung aufweist. Es ist unmöglich, die Erklärung dieser Verkrümmung nicht in der Voraussetzung einer Gleichgewichtsreaktion, sondern in der Voraussetzung zu suchen, daß auch die Substanz Prod einen gewissen Jodverbrauch aufweist, da diese zweite Eventualität

eine lineare Abhängigkeit des Ausdrucks $1/(e - e_{\infty})$ gegen die Zeit erfordert, während das Experiment (Kurve 5) zu einer deutlichen Kurve führt. Zur Illustration der kinetischen Analyse ist noch die Abhängigkeit $\log e$ gegen die Zeit (Kurve 2) angeführt, die bereits von Beginn an eine deutliche Verkrümmung aufweist. Gleichzeitig ist aus Kurve 1 das Äquivalent 3 ersichtlich, falls es sich um keine Nebenreaktion handelt.

Das in verdünnten Lösungen ermittelte Äquivalent 3, also eine ungerade Zahl, entspricht in Wirklichkeit eher dem Verbrauch von 6 Jodatomen auf 2 Acetaldehydmoleküle, ggf. dem entsprechenden höheren Vielfachen, als dessen Beleg auch das in Form des entsprechenden *p*-Nitrophenylhydrazons isolierten Zwischenprodukts anzusehen ist, wobei dieses durch seine Zusammensetzung die Verbindung von vier Acetaldehydmolekülen auf ein eingebautes Jodatom andeutet. Dieses Zwischenprodukt ist ziemlich labil, denn durch Destillation aus der alkalischen und sauren Lösung entsteht wieder Aldehyd; es konnte nicht näher identifiziert werden.

Die Geschwindigkeit der Nebenreaktion $n \text{ Act} \rightleftharpoons \text{Prod}$, als Reaktion zweiter Ordnung, ist von der Verdünnung abhängig. Wird mit Lösungen von der Konzentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und niedriger gearbeitet und wird die Titration sofort nach Eintragen der Probe in die Hydroxidlösung durchgeführt, sind die Ergebnisse analytisch verwert-

TABELLE I

Ergebnisse der Acetaldehydbestimmung

Eingebracht ml $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Acetaldehyd in 100 ml 1M-NaOH	Molverhältnis Formaldehyd/ Acetaldehyd	Verbrauch an Teil-		Standardabweichung des Mittelwertes	Relativfehler %
		mengen von der Größe 0,15 ml 0,1N-J ₂ -Lösung	theor. gefunden ^a		
1	0/1	10	10	$\pm 0,26$	$0 \pm 2,6$
1	1/1	10	10	$\pm 0,30$	$0 \pm 3,0$
1,5	2/1	15	15,4	$+0,26$	$2,6 \pm 1,8$
1,5	3/1	15	15,5	$\pm 0,28$	$+ 3,3 \pm 1,9$
1,5	5/1	15	16	$\pm 0,26$	$+ 6,6 \pm 1,8$
1,5	10/1	15	18	$\pm 0,30$	$+20 \pm 2,0$
2	0/1	20	20	$\pm 0,26$	$0 \pm 1,3$
2	1/1	20	20	$\pm 0,26$	$0 \pm 1,3$
2	2/1	20	20	$\pm 0,28$	$0 \pm 1,4$
2	3/1	20	20,3	$\pm 0,23$	$+ 1,5 \pm 1,1$
2	5/1	20	22	$\pm 0,30$	$+10 \pm 1,5$
2	10/1	20	25,4	$\pm 0,26$	$+27 \pm 1,3$
4	0/1	40	40,1	$\pm 0,21$	$+ 0,2 \pm 0,5$
4	1/1	40	40,1	$\pm 0,21$	$+ 0,2 \pm 0,5$
4	2/1	40	43,3	$\pm 0,23$	$+ 8,2 \pm 0,6$
4	5/1	40	48,1	$\pm 0,21$	$+20,2 \pm 0,5$

^a Jeder Versuch zehnmal wiederholt und der arithmetische Mittelwert sowie die Standardabweichung des Mittelwertes berechnet.

bar, gut reproduzierbar und die Abhängigkeit zwischen dem Acetaldehydgehalt und dem Reagensverbrauch mit dem das Äquivalent 3 angegebenden Richtungskoeffizienten ist selbst in Gegenwart von Alkoholen und Formaldehyd linear.

Einige Bestimmungsergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

Wie aus den angeführten Ergebnissen hervorgeht, ist die Acetaldehydbestimmung in unter $5 \cdot 10^{-4} M$ verdünnten Lösungen, wo der Einfluß der Nebenreaktion vernachlässigt werden kann, von Erfolg begleitet. Im Gemisch mit Formaldehyd gilt, daß je verdünnter die Lösung ist, umso mehr Formaldehyd kann ohne Störeinfluß neben Acetaldehyd zugegen sein. Bei ungefähr Millimollösungen stört selbst ein dreifacher Überschuß an Formaldehyd nicht, bei Lösungen mit zweifacher Verdünnung wirkt sich auch ein sechsfacher Formaldehydüberschuß nicht störend aus. Bei der Auswertung der Titrationskurvenaufzeichnungen muß bei der Titration des Acetaldehyds allein eine solche der Äquivalenz entsprechende Dosierung in Erwägung gezogen werden, die inmitten des Anstiegs der $E-t-n$ -Kurve liegt, während bei der Titration von Gemischen die erste Dosis zu Beginn des Anstiegs der unteren $E-t-n$ -Kurvenspitzen in Betracht kommt (siehe Abb. 4, Kurven für verschiedene Formaldehyd-Acetaldehydgemische).

Im Vergleich mit der polarographischen Methode zur Bestimmung von Formaldehyd-Acetaldehydgemischen⁷, die hinsichtlich der Einhaltung der Versuchsbedingungen ziemliche Ansprüche stellt, ist die von uns angeführte Methode einfach, verläßlich und ungefähr gleichempfindlich. In Gemischen mit Methanol, ggf. mit Äthanol wird die Acetaldehydbestimmung selbst durch zwanzigfachen Alkoholüberschuß nicht gestört.

Werden die Acetaldehydlösungen mit selbständig hergestelltem Hypojodid titriert, erfolgt selbst nach erheblichem Überschreiten der theoretischen Äquivalenz kein Ansteigen des Potentials auf der $E-t-n$ -Kurve. Durch Hypojodiddosierung in die Lauge als solche steigt das Potential

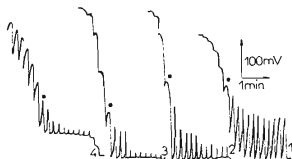


ABB. 4

Kinetische Titrationskurven der Acetaldehyd-Formaldehydgemische

In 100 ml 1M-NaOH, veränderliche Formaldehydmenge und 1 ml $5,75 \cdot 10^{-2} M$ wäßrige Acetaldehydlösung eingespritzt 0,0957N-J₂ in Teilmengen mit einem Volumen von je 0,15 ml. Molverhältnis Acetaldehyd : Formaldehyd Kurve 1 1 : 0, 2 1 : 1, 3 1 : 2, 4 1 : 5. ● 12. Teilmenge (theoretischer Äquivalenzpunkt). Temperatur 20°C.

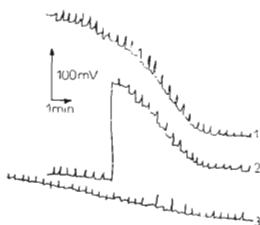


Abb. 5

E-t-n-Kurven der Titrations mit Hypojodid

Kurve 1: In 40 ml 1M-NaOH dosiert 0,1N J_2 -Lösung in 0,1M-NaOH. Kurve 2: Bedingungen wie im Vorhergehenden, nach der zwanzigsten Teilmenge ein Tropfen $5 \cdot 10^{-2}M$ wäßrige Acetaldehydlösung zugegeben und weiter titriert, Kurve 3: 0,2 ml $5 \cdot 10^{-2}M$ wäßrige Acetaldehydlösung in 100 ml 1M-NaOH. Titriert mit 0,1N J_2 -Lösung in 0,1M-NaOH. Temperatur 20°C, Größe der Teilmenge 0,15 ml.

TABELLE II

Ergebnisse der Acetonbestimmung

Eingebracht ml $5 \cdot 10^{-2}M$ Acetaldehyd in 100 ml 1M-NaOH	Molverhältnis Formaldehyd/ Aceton	Verbrauch an Teil- mengen von der Größe 0,15 ml 0,1N- J_2 -Lösung		Standardab- weichung des Mittelwertes	Relativfehler %
		theor.	gefunden ^a		
1	0/1	10	10	$\pm 0,21$	$0,0 \pm 2,1$
1	1/1	10	10,1	$\pm 0,23$	+ $1,0 \pm 2,3$
1	3/1	10	10	$\pm 0,26$	$0,0 \pm 2,6$
1	5/1	10	10	$\pm 0,21$	$0,0 \pm 2,1$
1	10/1	10	11,7	$\pm 0,26$	+ $17 \pm 2,6$
2	0/1	20	20	$\pm 0,15$	$0 \pm 0,7$
2	1/1	20	20	$\pm 0,21$	$0 \pm 1,0$
2	2/1	20	20	$\pm 0,21$	$0 \pm 1,0$
2	3/1	20	20,2	$\pm 0,20$	+ $1 \pm 1,0$
2	10/1	20	23	$\pm 0,26$	+ $15 \pm 1,3$
10	0/10	20 ^b	20	$\pm 0,21$	$0 \pm 1,0$
10	1/1	20 ^b	20	$\pm 0,26$	$0 \pm 1,3$
10	2/1	20 ^b	20	$\pm 0,26$	$0 \pm 1,3$
10	3/1	20 ^b	30	$\pm 0,21$	+ $50 \pm 1,0$
20	0/1	40 ^b	40	$\pm 0,33$	$0 \pm 0,8$
20	1/1	40 ^b	44	$\pm 0,35$	+ $10 \pm 0,8$

^a Die Bedingungen für die Auswertung der Versuche siehe Tabelle I; ^b titriert mit 0,5N- J_2 .

langsam an (Abb. 5, Kurve 1), werden dieser Lösung nur Acetaldehydspurenmengen zugegeben, fällt das Potential augenblicklich auf das Niveau wie bei der Acetaldehydtitration mit Hypojodid (Abb. 5, Kurve 2). Dieses Verhalten könnte durch Acetaldehydadsorption an der Platinelektrodenoberfläche und ihre Blockade gegenüber den Oxydationseinwirkungen des Hypojodids verursacht werden.

Aceton. Die Acetonlösungen zeigen bei der mit Jod durchgeführten kinetischen Titration im alkalischen Medium beim Vergleich mit Acetaldehyd ein einfacheres Verhalten. Während des gesamten Titrationsverlaufs erfolgt Ausscheiden von Jodoform und der Jodverbrauch entspricht in Übereinstimmung mit der Stöchiometrie der Jodoformreaktion 6 Jodatomen auf ein Acetonmolekül. Ähnlich wie bei den Acetaldehydlösungen macht sich hier eine Nebenreaktion des Acetons als solchen im alkalischen Medium geltend, aber erst in Hunderstel- und konzentrierteren Lösungen beeinflusst sie die analytische Bestimmung.

In genügend verdünnten Lösungen ($c \leq 10^{-2} \text{M}$) ist die Abhängigkeit des Jodverbrauchs vom Acetongehalt, mit dem das Äquivalent 6 angebenen Richtungskoeffizienten genau linear und analytisch gut verwertbar. In Gemischen mit Formaldehyd kann die Acetonbestimmung in Gegenwart eines umso größeren Formaldehydüberschusses durchgeführt werden, je verdünnter die Lösung ist; bei $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Acetonlösungen ist ein Molverhältnis von höchstens 2 : 1 zulässig, während bei $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Acetonlösungen Formaldehyd noch bei fünffacher Anzahl von Acetonmolen nicht stört.

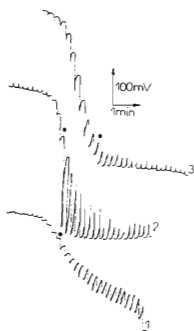


ABB. 6

Kinetische Titrationskurven der Aceton-Formaldehydgemische

In 100 ml 1M-NaOH und 1 ml $4,560 \cdot 10^{-2} \text{M}$ einer wäßrigen Acetonlösung und einer veränderlichen Formaldehydmenge eingespritzt 0,0957N- J_2 in Teilmengen mit einem Volumen von je 0,15 ml. Molverhältnis Aceton: Formaldehyd: Kurve 1 1 : 0, 2 1 : 1, 3 1 : 5. Temperatur 20°C .

● neunzehnte Teilmenge (theoretischer Äquivalenzpunkt).

Bei der Titration von nur Aceton enthaltenden Lösungen ist eine solche der Äquivalenz entsprechende Dosis in Betracht zu ziehen, nach deren Zugabe alle weiteren Potentialsprünge auf der $E-t-n$ -Kurve einen nichtsinkenden Verlauf zeigen (Abb. 6), während in Gemischen mit Formaldehyd jene Dosis, nach deren Zugabe die untere Spitze der $E-t-n$ -Kurve deutlich zu steigen beginnt (Abb. 6), in Erwägung gezogen werden muß. Einige gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

In Gemischen mit Methanol oder Äthanol kann Aceton mit Rücksicht auf die Nebenreaktion in höchstens Hundertstelmollösungen mittels der kinetischen Jodometrie im 1N-NaOH-Medium selbst bei zwanzigfachem Überschuß an Alkoholen verläßlich bestimmt werden.

Für die übrigen untersuchten Ketone gelten praktisch die gleichen Ergebnisse wie beim Aceton.

LITERATUR

1. Tockstein A., Tocksteinová D.: diese Zeitschrift 34, 1625 (1969).
2. Tocksteinová D., Tockstein A.: diese Zeitschrift 34, 2169 (1969).
3. Messinger J.: Ber. 21, 3366 (1888).
4. Meyer H.: *Analyse und Konstitutionsermittlung Organischer Verbindungen*, S. 569. Springer, Wien 1938.
5. Siggia S., Maxy W.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 1023 (1947).
6. Tomiček O.: *Odměrná analyza*, S. 231. Herausgegeben von Čs. chem. spol., Prag 1949.
7. Jahoda F. G.: diese Zeitschrift 7, 415 (1935).

Übersetzt von K. Grundfest.