

ist. Eine allgemein anwendbare Massnahme zur Eliminierung der δ - und ε -boundaries der beiden Teilbilder unter Angleichung der Beweglichkeitswerte der korrespondierenden Gradienten wurde vom Verfasser kürzlich¹⁾ beschrieben.

Der Verfasser dankt auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Stoll herzlich für die grosszügige Unterstützung seiner Elektrophorese-Arbeiten.

Chemisch-pharmazeutisches Laboratorium
(Prof. Dr. A. Stoll) „Sandoz“, Basel.

84. Die bromometrische Bestimmung des Enolgehaltes mit Hilfe der Strömungsapparatur

von G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer.

(11. II. 47.)

Zusammen mit E. Felder wurde eine Methode zur bromometrischen Bestimmung des Enolgehaltes von sich rasch enolisierenden Ketonen beschrieben, deren Prinzip darin besteht, dass in einer kleinen Mischkammer M die Lösungen A und B mit einer Trägerflüssigkeit C (meist Wasser) zusammenfliessen und das Gemisch kurz darauf an einer Platinelektrode P vorbeiströmt²⁾.

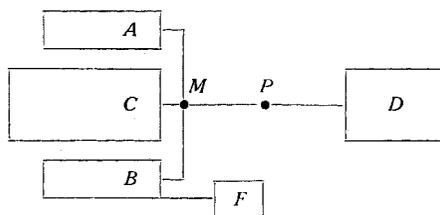


Fig. 1.

A enthält ein enolisierbares Keton von der Konzentration $[S]_A$ neben etwas Kaliumchlorid von der Konzentration $[Cl]_A$ und B ein Bromid-Bromat-Gemisch von solcher Acidität, dass sich darin elementares Brom mit der gewünschten Geschwindigkeit entwickelt. Der Zeitpunkt (Äquivalenzpunkt), bei welchem die Lösung B dem Gemisch ebenso viele Mole Brom zuführt, wie die Lösung A ihm Enol zuführt, ist durch einen scharfen Potentialanstieg gekennzeichnet. In diesem Moment muss das Mischungsverhältnis von A zu B sowie der Bromgehalt in B ermittelt werden. Aus diesen Zahlen lässt sich sodann der Enolgehalt berechnen.

¹⁾ Helv. **30**, 168 (1947).

²⁾ G. Schwarzenbach und E. Felder, Helv. **27**, 1044 (1944); siehe auch Fig. 1, Helv. **23**, 1148 (1940).

Zu diesen Daten kommen wir dadurch, dass wir im Äquivalenzpunkt die Flüssigkeit B in das Gefäss F absaugen, wo sie mit Natriumacetat in Berührung kommt. Dabei wird das p_H des Bromid-Bromat-Brom-Gemisches sprunghaft erhöht und eine weitere Bromentwicklung unterbunden. In der dabei entstandenen Lösung wird nun der Gehalt an elementarem Brom $[Br_2]_F$ und, nach kräftigem Ansäuern und Entfernen des elementaren Broms mit Aceton, der Bromidgehalt $[Br']_F$ ermittelt. Weiter wird in der endgültigen Mischung (Gefäss D) der Gehalt an Chlorid $[Cl']_D$ und, wiederum nach Ansäuern und Entfernen des dabei entstehenden elementaren Broms, der Bromidgehalt $[Br']_D$ bestimmt. Der Gehalt an Cl' in D und A liefert uns die Verdünnung V_A , welche die Flüssigkeit A und der Gehalt an Br' in D und F die Verdünnung V_F , welche die Flüssigkeit B erfahren hat. Aus diesen Daten erfolgt die Berechnung nach den folgenden Gleichungen:

$$V_A = \frac{[Cl']_A}{[Cl']_D}, \quad V_F = \frac{[Br']_F}{[Br']_D}, \quad \% \text{Enol} = 100 \cdot \frac{[Br_2]_F \cdot V_A}{V_F \cdot [S]_A}.$$

Bei der weitem Anwendung dieser Methode sind immer wieder zum Teil sehr grosse Ungenauigkeiten aufgetreten. Wir haben nun weiteres Erfahrungsmaterial gesammelt und möchten hier auf zwei Schwierigkeiten hinweisen, die beachtet werden müssen, wenn die Methode sicher arbeiten soll. Es handelt sich um: 1. die gleichzeitige Ermittlung von Cl' und Br' in D und 2. um die Beschaffenheit und Menge des Natriumacetates, welches in F mit der Flüssigkeit B gemischt wird.

1. Wir haben Cl' und Br' mit einer Silberelektrode als Indikator und $AgNO_3$ als Massflüssigkeit nebeneinander titriert. Es ist bekannt¹⁾, dass dieses Verfahren seine Schwierigkeiten hat, indem der erste Potentialsprung zu spät erscheint und man somit zuviel Br' und zu wenig Cl' findet. Eine Unzahl von Titrations hat uns nun zu der Überzeugung gebracht, dass man genau richtige Resultate erhält, wenn man in Gegenwart eines grossen Überschusses an Schwefelsäure titriert und die Bromid-Chlorid-Menge klein bleibt. Wir halten die Konzentration der Schwefelsäure zwischen 0,5 und 1-n., während diejenige der Summe von Br' und Cl' etwa 0,005-n. beträgt. Zudem ist energisches Rühren notwendig und die Silberelektrode — ein dicker Draht eignet sich gut — muss vor jeder Titration mechanisch blankgerieben werden. Auch ist es vorteilhaft, die Masslösung in der Gegend des Äquivalenzpunktes stets in denselben kleinen Anteilen zuzugeben und nach jeder Zugabe dem Potential etwa eine Minute Zeit zum Einstellen zu lassen.

An Stelle von Cl' haben wir auch versucht, das Ion $[Co(CN)_6]^{-3}$ als Indikator zu verwenden. In der Tat macht die gleichzeitige Titration von Bromid und Hexacyanocobaltat(III) mit Ag- weniger Schwierigkeiten als die gleichzeitige Bestimmung von Cl' und Br'. Es erwies sich jedoch als schwierig, grössere Mengen des Salzes $\{K_3[Co(CN)_6]\}$ in völliger Reinheit darzustellen. Handelsprodukte erwiesen sich als stark verunreinigt, und die völlige Abtrennung von Cyanid ist mühsam, da das Komplexsalz schlecht krystallisiert.

¹⁾ H. Flood und E. Stetten, Z. anal. Ch. **115**, 30 (1938); H. Schütza, Angew. Ch. **51**, 55 (1938).

Wir haben jedoch das Hexacyanokobalt(III)-ion mit Erfolg bei der Bestimmung des Enolgehaltes in konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel¹⁾ angewandt. In diesem Lösungsmittel wird Cl⁻ in HCl verwandelt, was wegen dessen Flüchtigkeit Schwierigkeiten macht.

2. Die grösste Gefahr, zu falschen Werten zu gelangen, liegt darin, dass beim Mischen der Lösung B mit Natriumacetat in F elementares Brom verschwinden kann und dann zu kleine Enolgehalte resultieren. Es erwies sich, dass die handelsüblichen Präparate von angeblich reinstem Natriumacetat stets kleine Mengen von Brom aufnehmen. Auch wenn die Verunreinigungen des Salzes sehr gering sind, so bedingen die Bromverluste doch erhebliche Fehler, da die benötigte Menge Natriumacetat etwa das hundertfache der vorhandenen Brommenge beträgt. Die Methode stellt also recht hohe Anforderungen an die Reinheit des verwendeten Natriumacetates.

Wir haben uns das Salz schliesslich stets selbst hergestellt. Der dazu verwendete Eisessig wurde über Chromsäure abdestilliert, dann mit Brom stehen gelassen und schliesslich noch über KMnO₄ destilliert. Weiter wurde reinstes Natriumcarbonat aus einer Hypobromit-haltigen Lösung mehrmals umkrystallisiert. Schliesslich wurde das aus diesen Materialien bereitete Natriumacetat nochmals der fraktionierten Krystallisation unterworfen.

Aber auch mit einem derart bereiteten Salz kann man zu fehlerhaften Resultaten gelangen, wenn zu grosse Mengen davon in F verwendet werden. Bei den dabei entstehenden ziemlich hohen p_H-Werten kann ein Teil des Broms durch Bromatbildung verschwinden²⁾. Wir haben aber Hinweise dafür, dass Brom auch anderweitig verschwinden kann, wahrscheinlich durch immer noch vorhandene Verunreinigungen, die erst bei höheren p_H-Werten das Brom aufnehmen.

Durch zahlreiche Versuche haben wir aber festgestellt, dass keine Bromverluste eintreten, wenn man die Lösung nur auf etwa p_H 4–5 abpuffert, was vollkommen genügt, um die Bromentwicklung zu unterbinden. Die in F vorzuliegende Natriumacetatmenge berechnen wir deshalb heute aus der Konzentration der Schwefelsäure in B und dem Fassungsvermögen des Gefässes F, indem wir sie nicht ganz doppelt so gross machen, wie die abzupuffernde Säure.

Wenn man diese Punkte berücksichtigt, arbeitet die Methode mit grosser Sicherheit. Wir haben sie dadurch geprüft, dass wir die Lösung A statt mit einem enolisierenden Keton mit verschiedenen Mengen Arsenit beschickten. Es zeigte sich, dass man den Arsenitgehalt mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ finden kann, ziemlich unabhängig von dessen absoluter Menge. Deshalb darf der Fehler bei der Enolbestimmung ebenfalls mit $\pm 1\%$ des Enolgehaltes angegeben werden. Die Genauigkeit der Methode ist also bei kleinen Enolgehalten recht gross. Wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden wird, kann man mit der Strömungsapparatur noch Enolgehalte bis hinunter zu $10^{-5}\%$ erfassen³⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, Helv. **30**, 659 (1947).

²⁾ Über die Kinetik der Bromatbildung siehe A. Skrabal, M. **71**, 251 (1938).

³⁾ G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, Helv. **30**, 669 (1947).