

Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

## Bestimmung organischer Peroxide

### III. Bestimmung von Hydroperoxid neben Dialkylperoxid in Anwesenheit von Verbindungen, die leicht mit Jod reagieren\*

Von

L. DULOG und K.-H. BURG

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 22. Januar 1964)

#### 1. Einleitung

Die jodometrische Bestimmung organischer Peroxide wird oft durch Nebenreaktionen gestört. In Anwesenheit von Doppelbindungen besteht bei jodometrischen Verfahren die Gefahr, daß sich ein Teil des in Freiheit gesetzten Jods an die Doppelbindungen addiert und dadurch die quantitative Auswertung fehlerhaft wird. Diese Gefahr ist besonders groß, wenn in dem zu untersuchenden Gemisch konjugierte Doppelbindungen oder andere reaktive Doppelbindungen vorhanden sind. Sollen Dialkylperoxide jodometrisch bestimmt werden, dann ist in manchen Fällen auch in Abwesenheit von Doppelbindungen mit Fehlern zu rechnen; enthalten die Peroxide aromatische Ringe oder sind andere Aromaten anwesend, so besteht die Möglichkeit, daß durch die gleichzeitige Anwesenheit von elementarem Jod und einem Oxydationsmittel, z. B. dem noch nicht reduzierten Peroxid selbst, eine Iodierung der aromatischen Ringe erfolgt<sup>11</sup>. Bei der mit Jodwasserstoffsäure erfolgenden Reduktion von sekundären und tertiären Peroxiden, die in  $\alpha$ -Stellung einen Arylsubstituenten tragen, bilden sich Alkohole, die leicht zum entsprechenden Kohlenwasserstoff reduziert werden<sup>9</sup>. Beide genannten Fehlermöglichkeiten können z. B. bei der Bestimmung von Peroxiden vom Typ des Dicumylperoxids auftreten.

Sind in dem zu untersuchenden Gemisch außer Substanzen mit Doppelbindungen noch Aldehyde oder Ketone vorhanden, so können diese durch die im Reaktionsgemisch vorhandenen Oxydations- und Reduktionsmittel verändert werden und so die quantitative Bestimmung verfälschen.

Es sind einige Verfahren bekannt, die diese Fehlermöglichkeiten auszuschalten versuchen:

BARNARD u. HARGRAVE<sup>1</sup> führen mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid die Bestimmung von Hydroperoxiden und leicht reduzierbaren Diacylperoxiden in Anwesenheit von Doppelbindungen durch; dabei sind schwe-

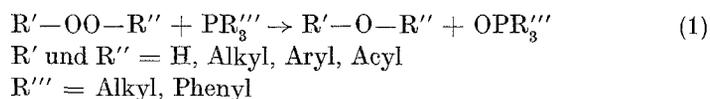
\* II. Mitt.: DULOG, L.: diese Z. **202**, 258 (1964).

rer zu reduzierende Peroxide nicht zu erfassen. Die Anwesenheit von Aldehyden stört und bedingt zu hohe Werte.

DASTUR u. LEA<sup>2</sup> bestimmen bei dem jodometrischen Verfahren das nach der Reduktion der Peroxide verbleibende Jodid und umgehen dadurch die Fehlermöglichkeit der Jodaddition an Doppelbindungen. Die Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen kann auch hier stören.

SIGGIA<sup>8</sup> bestimmt Benzoylperoxid in Gegenwart von Vinyl-doppelbindungen mit Arsen-trioxid. SIGGIA gibt nicht an, welche anderen Peroxide mit Arsen-trioxid bestimmt werden können, und ob dieses Verfahren selektiv einzelne Klassen von Peroxiden zu bestimmen gestattet.

Unsere neue Methode beruht auf einer Beobachtung von HORNER u. JURGELEIT<sup>6</sup>; danach reagieren Perverbindungen mit Phosphinen unter Bildung von Phosphinoxiden und den entsprechenden Reduktionsprodukten der Peroxide.

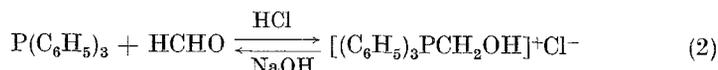


HORNER u. JURGELEIT<sup>6</sup> haben festgestellt, daß die reaktionsfreudigeren Peroxide, z. B. Hydroperoxide, rascher reagieren als die reaktionsträgeren Vertreter dieser Verbindungsklasse, z. B. Dialkylperoxide. Diese unterschiedliche Reaktivität wird im folgenden verwandt, um Hydroperoxide neben Dialkylperoxiden analytisch zu bestimmen. Die Umsetzung wird in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Xylol durchgeführt, so daß keine Nebenreaktionen des Phosphins mit außerdem in der Lösung vorhandenen Aldehyden befürchtet werden müssen. Alle Untersuchungen wurden mit Triphenylphosphin durchgeführt, weil es leicht zu reinigen und zu handhaben ist.

## 2. Bestimmungsmethoden

Zur quantitativen Bestimmung wird das Peroxid in einem aromatischen Lösungsmittel mit einem Überschuß an Triphenylphosphin umgesetzt und der nicht verbrauchte Anteil des Phosphins bestimmt. Die Bestimmung kann gravimetrisch, colorimetrisch oder titrimetrisch erfolgen.

Die gravimetrische und die colorimetrische Bestimmung beruhen auf einer von HOFFMANN<sup>4</sup> entdeckten Umsetzung, nach der Triphenylphosphin mit Formaldehyd und Salzsäure das gut wasserlösliche  $\alpha$ -Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid bildet (siehe Gleichung 2); diese Verbindung zersetzt sich bei der Einwirkung von Alkali sehr leicht wieder in Triphenylphosphin und Aldehyd.



## a) Die gravimetrische Methode

Zur gravimetrischen Bestimmung wird der nicht umgesetzte Anteil an Triphenylphosphin durch Behandlung mit Salzsäure und Formaldehyd aus der organischen Phase entfernt, abgetrennt, durch Alkali ausgefällt, getrocknet und ausgewogen. Eine Standardisierung aller Operationen ist notwendig, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Ergebnisse dieser gravimetrischen Bestimmungsmethode werden in Tab. 1 mit jodometrisch ermittelten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist gut.

Tabelle 1. Peroxidbestimmung mit Hilfe von Triphenylphosphin nach der gravimetrischen Methode und Vergleich mit der Jodometrie

Substanz	Reaktionsbedingungen	Peroxidgehalt in %	
		jodometrisch	mit Hilfe von $P(C_6H_5)_3$
2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid	10 min bei 25°C in Benzol	99,2	98,3
Tetralinhydroperoxid	10 min bei 25°C in Benzol	93,0	93,9
Linolsäuremethylesterhydroperoxid	10 min bei 25°C in Benzol	95,0*	94,7
Benzoylperoxid	10 min bei 25°C in Benzol	98,0	98,0
Cyclohexanonperoxid	10 min bei 25°C in Benzol	47,6	47,6
2,2-Bis(tert.-butylperoxy-)butan	10 min bei 25°C in Benzol	—	2,8**
2,2-Bis(tert.-butylperoxy-)butan	2 Std rückfließend unter $N_2$ in Xylol	46,2***	45,2***

\* Der Hydroperoxidgehalt wurde durch Messung der Wasserstoffentwicklung bei der Einwirkung von  $LiAlH_4$  bestimmt.

\*\* Als tert.-Butylhydroperoxid berechnet.

\*\*\* Es ist der Gehalt an Dialkylperoxid angegeben; der Verbrauch für das vorhandene Hydroperoxid wurde abgezogen; siehe Abschnitt 3.

## b) Die colorimetrische Methode

Zur colorimetrischen Bestimmung wird der nicht umgesetzte Anteil an Triphenylphosphin durch Behandlung mit Salzsäure und Formaldehyd aus der organischen Phase entfernt und in dieser salzsauren Lösung absorptionspektroskopisch ermittelt. Das UV-Spektrum einer solchen Lösung ist in Abb. 1, Kurve *a*, wiedergegeben. Da man im praktischen Falle das überschüssige Triphenylphosphin stets aus einer organischen Phase, aus einem Aromaten, herauslöst, wurde auch zur Aufnahme des gezeigten Spektrums so verfahren. Dabei diente Benzol als Lösungsmittel; deshalb ist in dem Spektrum (Kurve *a*) noch der Anteil des in der wässrigen Phase gelösten Benzols enthalten; Kurve *b* der Abb. 1 gibt das Spektrum des im Wasser gelösten Benzols wieder. Die Konzentrationen des Benzols sind bei beiden Kurven gleich. Das wahre Spektrum des  $\alpha$ -Hydroxymethyltriphenylphosphoniumchlorides ist die Differenz der Kurven *a* und *b*.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes der wäßrigen Phase an dem Phosphoniumsalz wurde das Absorptionsmaximum bei 275 nm verwendet, so daß das in der wäßrigen Phase gelöste Benzol nicht stört. Die Extinktion dieser Phosphoniumsalzlösungen ist von dem Gehalt an Salzsäure und Formaldehyd unabhängig.

Die Abhängigkeit der Extinktion bei 275 nm von der Konzentration an  $\alpha$ -Hydroxymethyltriphenylphosphoniumchlorid ist geradlinig. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt; die erhaltene Gerade ist als Eichkurve zur Bestimmung des Phosphoniumchloridgehaltes in wäßrigen Lösungen zu verwenden. Die Menge des Phosphoniumsalzes entspricht dem überschüssigen, nicht von Peroxiden umgesetzten Phosphin der Reaktionslösung.

Mit diesem Verfahren wurde der Peroxidgehalt von Tetralinhydroperoxid ermittelt. Es ergab sich ein Wert von 93,9% gegenüber 93,0% bei der jodometrischen Methode.

### c) Die titrimetrische Methode

Zur titrimetrischen Bestimmung wird der nicht umgesetzte Anteil an Triphenylphosphin mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxid versetzt und dann der verbleibende Überschuß an Wasserstoffperoxid cerimetrisch bestimmt. Nach WILLARD u. YOUNG<sup>10</sup> wird eine Ferroinlösung als Indicator verwendet. Obwohl die Titration in einem heterogenen Medium erfolgt, ist der Farbumschlag von Rot nach Farblos bzw. schwach Blau gut zu erkennen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### 3. Bestimmung von Hydroperoxiden neben Dialkylperoxiden

Triphenylphosphin setzt sich nach HORNER u. JURGELEIT<sup>6</sup> mit reaktionsfreudigen Peroxiden schon glatt bei Zimmertemperatur um, während es mit reaktionsträgeren Peroxiden erst bei höheren Tempera-

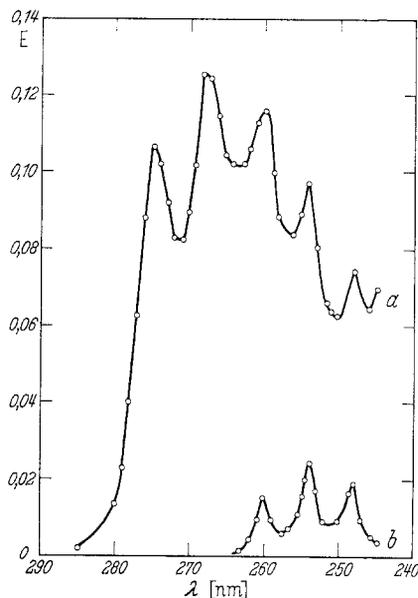


Abb. 1. Extinktion ( $E$ ) in Abhängigkeit von der Wellenlänge ( $\lambda$ ) in nm bei 1 cm Schichtdicke. Kurve a: UV-Spektrum einer wäßrigen Lösung von  $\alpha$ -Hydroxymethyltriphenylphosphoniumchlorid bei einer Konzentration von  $3,82 \cdot 10^{-5}$  Mol/l mit einer geringen Beimengung an Benzol. Kurve b: UV-Spektrum einer wäßrigen Lösung von Benzol (Wasser mit Benzol gesättigt). Die Konzentrationen an Benzol sind bei Kurve a und b gleich.

Tabelle 2. Peroxidbestimmung mit Hilfe von Triphenylphosphin nach der titrimetrischen Methode und Vergleich mit der Jodometrie

Substanz	Reaktionsbedingungen	Peroxidgehalt in %	
		jodometrisch	mit Hilfe von $P(C_6H_5)_3$
Tetralinhydroperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	95,9	96,6
Pinanhydroperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	43,9	43,7
2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	95,6	94,7
tert.-Butylhydroperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	78,5	77,4
Cumolhydroperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	67,8	68,1
Cyclohexenhydroperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	42,9	43,7
Benzoylperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	99,6	100,3
Cyclohexanonperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	50,8	51,6
Perlaurinsäure	10 min bei 25° C in Benzol	76,3	76,4
Methyläthylketonperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	39,2	39,2
Lauroylperoxid	1 Std rückfließend in Benzol unter $N_2$	94,0	93,9
tert.-Butylperbenzoat	1 Std rückfließend in Xylol unter $N_2$	99,9	98,4
2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan	10 min bei 25° C in Benzol	—	1,67*
2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan	2 Std rückfließend in Xylol unter $N_2$	45,4**	44,6**
Dicumylperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	—	0
Dicumylperoxid	2 Std rückfließend in Xylol unter $N_2$	100,0***	101,6
Tetraalmethylperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	—	0
Tetraalmethylperoxid	2 Std rückfließend in Xylol unter $N_2$	80,1 <sup>+</sup>	80,3
tert.-Butylcyclohexenylperoxid	10 min bei 25° C in Benzol	—	1,19*
tert.-Butylcyclohexenylperoxid	2 Std rückfließend in Xylol unter $N_2$	++	78,4**

\* Als tert.-Butylhydroperoxid berechnet.

\*\* Es ist der Gehalt an Dialkylperoxid angegeben; der Verbrauch für das vorhandene Hydroperoxid wurde abgezogen; siehe Abschnitt 3.

\*\*\* Berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt, % C ber. 79,97, % C gef. 79,94.

<sup>+</sup> Der Vergleichswert wurde mit Hilfe einer Craig-Verteilung ermittelt.

<sup>++</sup> Es konnte keine Vergleichsbestimmung durchgeführt werden. Das IR-Spektrum zeigt CO- und OH-Schwingungen; die Substanz war nicht rein.

turen reagiert. Zu den reaktionsfreudigen Peroxiden gehören Hydroperoxide, Persäuren, Diacylperoxide und Ketonperoxide; zu den reaktionsträgen Peroxiden zählen Dialkylperoxide und polymere Peroxide z. B. von Vinylverbindungen. In Abwesenheit anderer reaktionsfreudiger Peroxide ist es möglich, Hydroperoxide neben Dialkylperoxiden zu bestimmen. Eine Unterscheidung der reaktionsfreudigen Peroxide untereinander ist nach diesem Verfahren nicht möglich. HORNER u. JÜRGENS<sup>5</sup>

Tabelle 3. Bestimmung von Hydroperoxid (HPO) und Dialkylperoxid (DAPO) in Gemischen mit Hilfe von Triphenylphosphin nach der titrimetrischen Methode

Substanzgemisch	Peroxid in der Mischung mMol je Gramm	gefundene Peroxidmenge mMol je Gramm
Linolsäuremethylesterhydroperoxid	0,662 HPO	0,655 HPO
2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan	0,580 DAPO	0,568 DAPO
9,12-Linolsäuremethylester		
Cumolhydroperoxid	1,048 HPO	1,075 HPO
Dicumylperoxid	1,019 DAPO	1,045 DAPO
9,12-Linolsäuremethylester		

beschreiben eine Methode, die eine Unterscheidung zwischen einigen der reaktionsfähigen Peroxide gestattet. Die reaktionsträgen polymeren Peroxide lassen sich nicht quantitativ erfassen, da sie bei den notwendigen Reaktionstemperaturen in Nebenreaktionen, z. B. Spaltungen, abreagieren.

Zur Bestimmung von Hydroperoxiden neben Dialkylperoxiden müssen zwei Umsetzungen mit Triphenylphosphin durchgeführt werden. Der Hydroperoxidgehalt wird durch Reaktion in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur erhalten, während der Gesamtperoxidgehalt durch rückfließendes Kochen in Xylol unter Stickstoff ermittelt wird (siehe Tab. 1 und 2). Die Differenz von Gesamtperoxid- und Hydroperoxidgehalt ist der Anteil an Dialkylperoxid. In Tab. 3 sind Ergebnisse zusammengestellt, die mit zwei Testmischungen erhalten wurden; den Mischungen war als ungesättigte Verbindung Linolsäuremethylester zugegeben.

#### 4. Der Einfluß von reaktionsfreudigen Substanzen auf die Peroxidbestimmung

Der Vorteil des beschriebenen Phosphinverfahrens zur Bestimmung von Peroxiden liegt darin, daß es auch bei Anwesenheit von solchen Substanzen zuverlässige Werte gibt, die bei jodometrischen Methoden stören; darüber hinaus ist unter diesen Bedingungen auch die Bestimmung von Hydroperoxid neben Dialkylperoxid möglich. Das Phosphinverfahren gestattet die Peroxidbestimmung in Anwesenheit von Aldehyden, Ketonen, Säuren, einfachen und konjugierten Doppelbindungen. In Tab. 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Bei diesen Versuchen wurden die Peroxide mit den Zusätzen vermischt in Benzol hergestellt und analysiert. Die mit Hilfe von Triphenylphosphin gefundenen Peroxidmengen entsprechen recht genau den vorgelegten Mengen.

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, daß bei leicht zu reduzierenden Peroxiden die Abweichungen der beschriebenen Methode gegenüber anderen Bestimmungsverfahren zwischen 0 und 2% liegen. Bei den

Tabelle 4. Bestimmung von verschiedenen Peroxiden in Anwesenheit von Stoffen, welche die jodometrische Analyse stören

Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe von Triphenylphosphin nach der titrimetrischen Methode

Substanzgemisch	Reaktionsbedingungen	Konzentration der nicht peroxidischen Stoffe Mol/l · 10 <sup>2</sup>	Konzentration an Peroxid Mol/l · 10 <sup>2</sup>		
			vorgelegt	gefunden	
				mit Hilfe von P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	jodometrisch
Linolsäuremethyl- esterhydroperoxid 9,12-Linolsäure- methylester	10 min bei 25°C in Benzol	3	ca. 0,9	0,893	0,720
Benzoylperoxid Styrol	10 min bei 25°C in Benzol	100	4,94	4,90	4,72
Lauroylperoxid 9,12-Linolsäure- methylester	1 Std rück- fließend in Benzol unter N <sub>2</sub>	14	9,55	9,66	—*
Tetralinhydroperoxid Propionaldehyd Methyläthylketon n-Heptylsäure 2,3-Dimethylbutadien	0,5 Std rück- fließend in Benzol unter N <sub>2</sub>	je 25	10,37	10,29	—*

\* Nicht bestimmt.

schwerer zu reduzierenden Peroxiden betragen die Abweichungen 1 bis 3%. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist sehr gut; es treten Schwankungen von höchstens 1% auf.

Das Verfahren der Bestimmung von Peroxiden mit Hilfe von Triphenylphosphin wurde verwendet, um in autoxydierten Proben von Fetten, die isolierte oder konjugierte Doppelbindungen enthalten, Hydroperoxide neben Dialkylperoxiden zu analysieren<sup>3</sup>. Die angeführten Beispiele lassen erkennen, daß noch viele andere Anwendungsmöglichkeiten gegeben sind.

## 5. Arbeitsvorschriften und Beispiele

### a) Reagentien

Die zur Umsetzung benötigten aromatischen Lösungsmittel Benzol und Xylol werden über Natrium destilliert und über basischem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe 1, chromatographiert; bei Xylol muß die chromatographische Reinigung etwa alle 10—12 Tage wiederholt werden, weil durch Autoxydation Hydroperoxide gebildet werden.

Triphenylphosphin (Mol.-Gew. 262,3), chemisch rein, wird einmal aus einem Gemisch aus Äthanol und Äther, im Volumenverhältnis von 2:1 über Kohle umkristallisiert.

Die benötigte Wasserstoffperoxidlösung wird durch Verdünnen von 30%igem Wasserstoffperoxid (Merck) mit frisch dest. Isopropanol hergestellt.

### b) Umsetzung der Peroxide mit Triphenylphosphin

*α) Hydroperoxide oder andere leicht reduzierbare Peroxide.* Zur Bestimmung der leicht reduzierbaren Peroxide werden 300–350 mg (1,15–1,34 mMole) Triphenylphosphin in einen Erlenmeyer-Kolben eingewogen und mit 1,0 mMolen oder weniger eines Peroxides versetzt, das in 20 ml Benzol gelöst ist, z. B. 20 ml einer etwa 0,1 n benzolischen Lösung des Peroxides. Löst sich das Peroxid schlecht in Benzol, dann genügt ein kleiner Zusatz von Isopropanol, um die Lösung zu erreichen; der Isopropanolzusatz soll möglichst klein gehalten werden, da die Reaktion am besten in einem unpolaren Medium abläuft. Beim Umschütteln löst sich das Triphenylphosphin auf; die Mischung bleibt 10 min bei Zimmertemperatur stehen. Der Überschuß von 40–100 mg Triphenylphosphin wird nach einer der drei Methoden bestimmt.

*β) Dialkylperoxide.* Zur Bestimmung der schwerer reduzierbaren Peroxide werden 300–350 mg (1,15–1,34 mMole) Triphenylphosphin in einen 50 ml-Zweihalskolben eingewogen und mit 1,0 mMolen oder weniger des Peroxides, gelöst in Xylol, versetzt, z. B. 10 ml einer etwa 0,2 n Lösung des Peroxides. Es wird 10 min lang Stickstoff durch die Lösung hindurchgeleitet und je nach dem zu untersuchenden Peroxid 1–2 Std rückfließend unter strömendem Stickstoff gekocht. Nach dem Abkühlen unter strömendem Stickstoff wird dann das verbliebene Triphenylphosphin bestimmt.

Es können auch Peroxidlösungen geringerer Konzentration untersucht werden; die Einwaage an Triphenylphosphin soll aber immer so gewählt werden, daß ein Überschuß von 40–100 mg (0,15–0,4 mMole) vorhanden ist.

### c) Bestimmungsmethoden

*α) Die gravimetrische Methode.* Die nach der Umsetzung eines Peroxides mit Triphenylphosphin erhaltene Lösung wird mit 5 ml konz. Salzsäure und 5 ml Formalinlösung (etwa 30%) versetzt und 15 min geschüttelt. Es bilden sich zwei Schichten. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wird nochmals 15 min geschüttelt, in einen Scheidetrichter überführt und die wäßrige Schicht abgetrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und die wäßrigen Lösungen vereinigt. Zu der sauren Lösung werden 20 ml 4 n Natronlauge gegeben, auf alkalische Reaktion geprüft und zweimal mit je 25 ml Äther extrahiert. Der Äther muß peroxidfrei sein; das ist durch Destillation über metallischem Natrium zu erreichen. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 40 ml Wasser gewaschen, der Äther abgetrennt, in einer Abdampfschale im Vakuumtrockenschrank zuerst mit der Wasserstrahlpumpe bei Zimmertemperatur, dann bei 90°C und schließlich 30 min lang im Ölpumpenvakuum abgezogen. Das Triphenylphosphin kann nun ausgewogen werden.

Die Ermittlung von Blindwerten ist sowohl bei der Hydroperoxid- als auch bei der Dialkylperoxidbestimmung notwendig.

*β) Die colorimetrische Methode.* Die nach der Reduktion des Peroxides erhaltene Lösung wird mit 5 ml konz. Salzsäure und 5 ml Formalinlösung (etwa 30%) versetzt und 15 min geschüttelt. Nach der Zugabe von 20 ml Wasser wird nochmals 15 min geschüttelt. Dann wird in einen Scheidetrichter überführt und die wäßrige Phase in einen 100 ml-Meßkolben gefüllt. Die organische Phase wird zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen und das Waschwasser in den Meßkolben gegeben. Nach Auffüllen des Meßkolbens bis zur Marke wird im Verhältnis von 1:50 verdünnt, die Extinktion der erhaltenen Lösung in 1 cm-Quarzküvetten bei 275 nm gemessen und aus einer Eichgeraden die Konzentration an  $\alpha$ -Hydroxymethyltriphenylphosphoniumchlorid entnommen.

*γ) Titrimetrische Methode.* Die nach der Reduktion des Peroxides vorliegende Lösung wird mit 10 ml einer 0,12 n Lösung von Wasserstoffperoxid in Isopropanol

versetzt, gut umgeschüttelt, 30 min stehengelassen und 100 ml 2 n Schwefelsäure zugefügt. Nach Zugabe von 2 Tr. einer 0,025 n Ferrolösung\* wird mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung\* bis zum Umschlag von Rot nach Farblos bzw. schwach Blau titriert. Daneben werden 5 ml der verwendeten Wasserstoffperoxidlösung in gleicher Weise titriert.

Wenn bei der Titration der Probelösung mit Cer(IV)-sulfat weniger als 3,4 ml verbraucht werden, so war die zugesetzte Menge an Wasserstoffperoxid zu klein. Die übrigen Probelösungen können dann mit weiterer Wasserstoffperoxidlösung versetzt und die Lösungen nach 30 min titriert werden.

*Zur Berechnung.* a: Volumen der zur Probelösung zugesetzten, etwa 0,12 n Wasserstoffperoxidlösung in Milliliter;

b: Verbrauch an 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bei der Probelösung in Milliliter;

c: Vorlage zur Gehaltsbestimmung an etwa 0,12 n Wasserstoffperoxidlösung in Milliliter;

d: Verbrauch an 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bei der Gehaltsbestimmung der etwa 0,12 n Wasserstoffperoxidlösung in Milliliter;

f: Faktor der 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung.

Die überschüssige Menge Triphenylphosphin (in Milligramm), die von den zu bestimmenden Peroxid nicht umgesetzt und anschließend mit Wasserstoffperoxid zur Reaktion gebracht wurde, ergibt sich zu

$$13,11 f \left( \frac{d \cdot a}{c} - b \right) \quad (3)$$

Die Differenz dieser Menge und der Einwaage an Triphenylphosphin entspricht der von dem zu bestimmenden Peroxid verbrauchten Menge Triphenylphosphin.

### Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe Hydroperoxide neben Dialkylperoxiden in Anwesenheit von ungesättigten Verbindungen, Aldehyden, Ketonen und Säuren bestimmt werden können. Die Methode beruht auf der Umsetzung der Peroxide mit Triphenylphosphin. Die Bestimmung kann gravimetrisch, colorimetrisch oder titrimetrisch erfolgen.

### Summary

A method is outlined for the determination of hydroperoxides and dialkylperoxides in presence of unsaturated compounds, aldehydes, ketones and acids employing the reaction of peroxides with triphenylphosphine. The peroxides are determined by gravimetry, photometry or titrimetry and good results are obtained.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. KERN für die Förderung dieser Arbeit. Der eine von uns (K.-H. B.) dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Unterstützung.

### Literatur

<sup>1</sup> BARNARD, D., u. K. R. HARGRAVE: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **5**, 476 (1951); vgl. diese Z. **138**, 146 (1953). — <sup>2</sup> DASTUR, N. N., and C. H. LEA: *Analyst* **66**, 90 (1941). — <sup>3</sup> DULOG, L., u. K.-H. BURG: *Deutsche Farben-Z.* **17**, 21 (1963). —

\* Die Lösungen können von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen werden. Näheres über cerimetrische Verfahren ist aus einer zusammenfassenden Darstellung von PETZOLD<sup>7</sup> zu entnehmen.

<sup>4</sup> HOFFMANN, H.: *Angew. Chem.* **72**, 77 (1960). — <sup>5</sup> HORNER, L., u. E. JÜRGENS: *Angew. Chem.* **70**, 266 (1958); vgl. diese Z. **168**, 436 (1959). — <sup>6</sup> HORNER, L., u. W. JURGELEIT: *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 138 (1955). — <sup>7</sup> PETZOLD, W.: *Die Cerimetrie*. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1955. — <sup>8</sup> SIGGIA, S.: *Analyt. Chemistry* **19**, 872 (1947). — <sup>9</sup> TSCHTSCHIBABIN, A. E.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 441 (1911). — <sup>10</sup> WILLARD, H. H., and PH. YOUNG: *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 3260 (1933). — <sup>11</sup> WIRTH, H. O., O. KÖNIGSTEIN u. W. KERN: *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 84 (1960).

Dr. L. DULOG,

Organisch-Chemisches Institut der Johannes Gutenberg-Universität,  
65 Mainz, Johann Joachim Becher-Weg 18—20

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

### III. Analyse organischer Stoffe

#### 2. Qualitative und quantitative Analyse

Die Anwendung physikalischer Methoden für die Strukturbestimmung organischer Substanzen bespricht D. GAGNAIRE<sup>1</sup>. Unter Anführung der mathematischen Grundlagen beschreibt Verf. die Methoden zur Bestimmung der magnetischen Kernresonanz, die Durchführung der Massenspektrographie und die Bestimmung der Röntgenstrahlen-Diffraktion. Die Arbeit ist mit zahlreichen Diagrammen und Strukturbeispielen ausgestattet.

<sup>1</sup> *Chim. analytique* **45**, 3—10 (1963). École Franç. de Papeterie, Grenoble (Frankreich).  
K. SÖLLNER

#### Schnellbestimmung von Nitrogruppen im Halbmikro- und Mikromaßstab.

R. D. TIWARI und J. P. SHARMA<sup>1</sup> haben ihre frühere Methode<sup>2</sup> verbessert. Die in Eisessig gelöste Probe wird in Anwesenheit eines Citratpuffers mit Titan(III)-sulfatlösung reduziert. Der Überschuß an Reduktionsmittel wird mit Eisen(III)-sulfat zurücktitriert (Indicator: Thiocyanat). — *Arbeitsweise. Halbmikrobestimmung.* 10—25 mg Probe werden in einem 150 ml-Erlenmeyer-Kolben in 3—5 ml Eisessig gelöst und 5 min mit Stickstoff gespült. Dann gibt man 10 ml 75%ige Kaliumcitratlösung sowie 20,0 ml 0,05 n Titan(III)-sulfatlösung hinzu, schüttelt 1 min und erwärmt 1 min. Nach dem schnellen Abkühlen versetzt man mit 3,0 ml 50%iger Schwefelsäure und titriert mit 0,05 n Eisen(III)-sulfatlösung den Überschuß zurück. Sobald die dunkle Farbe der Titan(III)-lösung verschwunden ist, fügt man 5,0 ml 20%ige Kaliumthiocyanatlösung hinzu und titriert bis zum Farbumschlag auf Rot. Während der ganzen Bestimmung läßt man Stickstoff durch das Reaktionsgemisch perlen (1—2 Bläschen pro sec). — *Mikrobestimmung.* Die Arbeitsweise ist analog wie oben. Man nimmt jedoch 2—10 mg Probe und legt 15,0 ml 0,033 n Titan(III)-sulfatlösung in 5,0 ml Kaliumcitratlösung vor. Nach der Reduktion säuert man mit 2,0 ml 50%iger Schwefelsäure an und titriert mit 0,033 n Eisen(III)-sulfatlösung zurück (3,0 ml 20%ige Kaliumthiocyanatlösung als Indicator).

<sup>1</sup> *Analyt. Chemistry* **35**, 1307—1308 (1963). Dep. Chem., Univ. Allahabad (Indien). — <sup>2</sup> TIWARI, R. D., u. J. P. SHARMA: diese Z. **191**, 329 (1962).

G. KAINZ