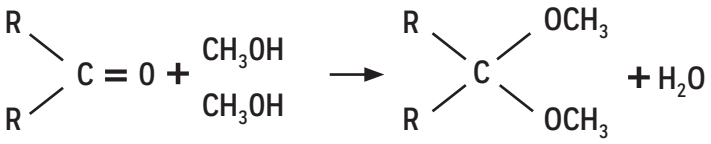
Wasserbestimmung in Aldehyden und Ketonen

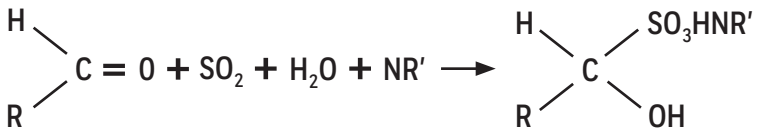
HYDRANAL™ Laboratory Report L 676

(Auszug aus dem HYDRANAL Praktikum, Kapitel 9.6)

Diese beiden Gruppen bereiten bei der Karl-Fischer-Titration Probleme. Sie bilden mit dem Methanol, das üblicherweise für die Titration verwendet wird, nach Gl. 7.6.a Acetale bzw. Ketale. Dabei entsteht Wasser, das mittitriert wird. Rückläufige Endpunkte sind ein Anzeichen dafür. Eine weitere Nebenreaktion ist die Bisulfit-Addition (Gl.7.6.b), die bei den Aldehyden besonders ausgeprägt ist.



Gl.7.6a. The formation of acetals or ketals.



Gl.7.6b. The bisulfite addition. **NR' = base**

Honeywell

HONEYWELL RESEARCH CHEMICALS PORTFOLIO
Riedel-de Haën™ Burdick & Jackson™ Fluka™

zeller
Labworld.at

Wir haben das Verhalten der Aldehyde und Ketone näher untersucht. Die Ketal- und Acetalbildung kann unterdrückt werden, wenn das im Reagenz üblicherweise verwendete Methanol durch ein anderes geeignetes Lösungsmittel ersetzt wird. Wir fanden, dass halogenierte oder sterisch gehinderte Alkohole wie 2-Chlorethanol, Trifluorethanol oder 1-Methoxypropanol besonders geeignet sind. Mit diesen Lösungsmitteln haben wir Reagenzien produziert, die eine optimale Wasserbestimmung in Aldehyden und Ketonen ermöglichen.

7.6.1 Volumetrische Titration

Die Reagenzien für die Volumetrie sind HYDRANAL-Composite 5 K, HYDRANAL-Medium K, HYDRANAL-Arbeitsmedium K und HYDRANAL-KetoSolver.

Vorschrift 7.6.1

Im Titriergefäß werden 20-50 mL HYDRANAL-Medium K, Arbeitsmedium K oder KetoSolver vorgelegt und mit HYDRANAL-Composite 5 K auf einen stabilen Endpunkt titriert. Dann wird die Probe zugesetzt und der Wassergehalt wird sofort titriert, wobei wieder ein stabiler Endpunkt erreicht werden muss.

Die schnelle Titration ist wichtig, um die Bisulfitaddition soweit wie möglich zu unterdrücken. Je schneller das vorhandene Wasser wegtitriert wird, um so weniger läuft diese Nebenreaktion ab. Die Titration muss deshalb schnell gestartet werden und die Dosiergeschwindigkeit der Bürette sollte hoch sein. Eine lange Endpunkteinstellung (20 sec) ist bei Aldehyden zweckmäßig, um die Rückspaltung des gebildeten Bisulfits abzuwarten.

Wir haben die Wasserbestimmung bei vielen Einzelsubstanzen geprüft. Einige Beispiele sind in der folgenden Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Die Spalte 2 gibt den gefundenen Wassergehalt an. Als Einzel-Einwaage wurden möglichst 5 mL oder g eingesetzt. Wo dies nicht oder nur eingeschränkt möglich war, ist in Spalte 4 die Begründung für die Mengenbeschränkung angegeben:

B = Bisulfit-Störung
I = Indikationsstörung
L = Löslichkeit begrenzt
S= Säure muss gepuffert werden

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die meisten Aldehyde und Ketone mit diesen Spezialreagenzien titrierbar sind. Unsere Untersuchungen haben noch weitere Erkenntnisse geliefert, die von allgemeinem Interesse sind. Sie sollen hier kurz zusammengefasst werden:

Bei den Ketonen nimmt mit zunehmender Kettenlänge die Reaktivität ab. Verzweigte Ketten verringern die Reaktivität stärker. Aromatische Gruppen verringern die Reaktivität sehr deutlich.

Aromatische und viele aliphatische Ketone können in Kombination mit HYDRANAL-Medium K/Arbeitsmedium K/KetoSolver auch mit HYDRANAL-Composite 5 titriert werden, HYDRANAL-Composite 5 K ist nicht erforderlich.

Diketone verhalten sich wie normale Ketone. Ausnahmen sind aliphatische Diketone mit benachbarten Ketogruppen wie z. B. Diacetyl oder 1,2-Cyclohexandion (L 306). Aromatisch substituierte Diketone (Benzil) verursachen keine Störung.

Ketocarbonsäuren müssen bei der Titration nach Vorschrift 7.6.1 mit äquimolaren Mengen Imidazol neutralisiert werden und verhalten sich dann wie normale Ketone. Ein Überschuss an Imidazol sollte vermieden werden, um die Bisulfitaddition nicht zu verstärken. Ketocarbonsäuren (2-Oxobuttersäure, Brenztraubensäure) neigen sehr stark zur Bisulfitaddition.

Aldehyde sind reaktiver als Ketone. Die Substituenten haben den gleichen Einfluss auf die Reaktivität wie bei den Ketonen.

Bei Acetaldehyd und Butyraldehyd (L 248) können nur je 2 mL titriert werden.

Die Bisulfitaddition ist bei Aldehyden deutlicher ausgeprägt. Eine schnelle Titration ist zweckmäßig.

Einige Proben verhalten sich abweichend. In Formaldehyd (L 006), Glyoxal (L 267) und Hexafluoraceton (L 154) ist das vorhandene Wasser sehr fest gebunden.

Sie müssen nach Vorschrift 6.8 bei 50°C titriert werden. Sie zeigen keine Acetal- oder Ketalbildung, so dass ein methanolisches Arbeitsmedium verwendet werden kann. Bei Glutardial-dehydlösung 50%ig (L 273) kann das freie Wasser bei Raumtemperatur und das Gesamtwasser bei 50°C titriert werden.

Tabelle 7.6

Substanz	Wassergehalt	Max. Einwaage	Begrenzung durch
Aliphatische Ketone			
Aceton	0,064%	10 mL	
Methyl-n-propylketon	0,22%	10 mL	
Methylisobutylketon	0,041%	10 mL	
Ethylisobutylketon	0,39%	10 mL	
Allylaceton	0,19%	10 mL	
3-Octanon	0,082%	10 mL	
2-Decanon	0,080%	10 mL	
Dihexylketon	0,0086%	5 g	I
Cyclohexanon	0,032%	10 mL	
1,1,1-Trifluoraceton	0,25%	10 mL	B
Hexachloraceton	0,12%	5 mL	I
Aromatische Ketone			
Acetophenon	0,029%	10 mL	
2-Fluoracetophenon	0,21%	10 mL	
2,4-Dihydroxyacetophenon	0,021%	5 g	L
2-Aminoacetophenon	0,13%	10 mL	
Benzylmethylketon	0,038%	10 mL	
Benzylaceton	0,64%	10 mL	
Benzophenon	0,0032%	5 g	I
Benzoin	0,043%	2 g	L
Heterocyclische Ketone			
2-Acetylpyridin	0,39%	10 mL	B
2-Pyrrolidon	0,058%	10 mL	
N-Methyl-2-pyrrolidon	0,021%	10 mL	
2-Benzoylpyridin	0,016%	10 g	
3-Acetylindol	0,34%	2 g	L
Diketone			
Diacetyl	0,10%	1 mL	B
Acetylaceton	0,043%	10 mL	
2.5-Hexandlon	0,32%	10 mL	
1,2 ·Cyclohexandlon (L 306)	0,90%	1 g	B
Benzoylaceton	0,037%	10 g	
Benzil	0,032%	10 g	
Dibenzoylmethan	0,036%	10 g	
Ketocarbonsauren und Derivate			
Brenztraubensäure	1,07%	10 mL	B,S
2-Oxobuttersäure	0,95%	1 g	B,S
Lävulinsäure	0,22%	10 mL	B
3-Benzoylpropionsäure	0,020%	5 g	L
2-Acetylbenzoesäure	0,079%	5 g	L,S
2-Benzoylbenzoesäure	0,94%	10 g	
Acetessigsäureethylester	0,52%	10 mL	
Lävulinsäureethylester	0,057%	10 mL	
Benzoylessigsäureethylester	0,033%	10 mL	

Tabelle 7.6 *(Fortsetzung)*

Substanz	Wassergehalt	Max. Einwaage	Begrenzung durch
Aliphatische Aldehyde			
Acetaldehyd	0,021%	2 mL	B
Propionaldehyd	0,15%	2 mL	B
n-Butyraldehyd (L 2 48)	0,035%	5 mL	B
Crotonaldehyd	0,10%	5 mL	B
Caprylaldehyd	0,26%	5 mL	B
Glycolaldehyd	0,25%	1 g	B,L
Chloral	0,12%	10 mL	Exotherm
Chloralhydrat	10,86%	0,5 g	hoher Wassergehalt
Bromal		0	I
Paraldehyd	0,018%	10 mL	
Cyclohexanca rbaldehyd	0,027%	5 mL	B
Diphenylacetaldehyd	0,11%	10 mL	B
Aromatische Aldehyde			
Benzaldehyd	0,13%	5 mL	B
2-Brombenzaldehyd	0,10%	2 mL	B
Salicylaldehyd	0,027%	10 mL	
3-Hydroxybenzaldehyd	0,22%	5 g	B
2-Anisaldehyd	0,040%	10 mL	B
4-Dimethylaminobenzaldehyd	0,016%	10 g	
Phenylglyoxal	1,00%	0.5 g	B

B = Bisulfit-Störung, **I** = Indikationsstörung, **L** = Löslichkeit begrenzt **A** = Säure muss gepuffert werden

7.6.2 Coulometrische Bestimmung

Für die coulometrische Wasserbestimmung wurden die Spezialreagenzien HYDRANAL-Coulomat AK und HYDRANAL-Coulomat CG-K entwickelt.

Für das Entwässern der Reagenzien nach dem Einfüllen in die Titrierzelle dürfen keine methanolischen lodlösungen verwendet werden. Wir empfehlen dazu HYDRANAL-Composite 5.

Das Lösungsmittelsystem des Reagenzes ist sorgfältig auf die Erfordernisse der Ketonanalytik und der verwendeten Titriergeräte abgestimmt. Es sollte nicht durch Zusatz anderer Lösungsmittel verändert werden. Bei flüssigen Proben sollten aus den gleichen Gründen nicht mehr als 20 mL pro 100 mL Reagenz zugesetzt werden. Die gleichen Einschränkungen gelten auch für die Untersuchung gelöster Feststoffe. Zum externen Lösen der Proben sollte bevorzugt 2-Methoxyethanol oder Chloroform benutzt werden, am besten ein Gemisch beider Lösungsmittel im Volumenverhältnis 4:1, das die Elektrolyteigenschaften des Anolyten am wenigsten verändert.

Methanol muss hier als besonders nachteilig betrachtet werden, da es die Ketalbildung fördert. Deshalb ist beim Wechsel von einem normalen coulometrischen Reagenz, das in der Regel Methanol enthält, auf das Ketonreagenz eine gründliche Reinigung der Zelle erforderlich. Wenn Ketone regelmäßig untersucht werden sollen, ist eine zweite KF-Zelle empfehlenswert, die dann im Bedarfsfall an den Titrator angeschlossen wird. So ist ein Wechsel von der Standardanalytik zur Untersuchung von Ketonen rasch und risikolos möglich.

Die Reagenzien HYDRANAL-Coulomat AK und Coulomat-CG-K können für die Wasserbestimmung in Ketonen in üblicher Weise benutzt werden. Die einzelnen Probeneinwaagen sollten relativ klein sein, normalerweise 1 mL. Bei reaktiven Ketonen wie Cyclohexanon sollten nur 0,2-0,5 mL dosiert werden. Andernfalls steigt die, "Drift" von Probe zu Probe so stark an, dass das Gerät keinen Endpunkt mehr anzeigt. Die Probengröße hängt deshalb auch vom verwendeten Gerät ab.

Nachdem einige Ketonproben im Reagenz analysiert wurden, zeigt das Gerät eine "Drift" oder einen bestimmten Reststrom an. Die Drift entspricht der Wassermenge, die in jeder Minute durch das Gerät beseitigt werden muss. Dies bedeutet aber auch, dass in einer

HYDRANAL™
HOTLINE

Europe and International
Thomas Wendt
HYDRANAL Center of Excellence
Tel: +49-5137 999-353
Fax: +49-5137 999-698
hydranal@honeywell.com

Europe and International
Agnieszka Kossakowska
HYDRANAL Technical Specialist
Tel: +48 512 355 628
hydranal@honeywell.com

USA and Canada
Doug Clark
HYDRANAL Technical Center
Tel: 1-800-Hydranal
(1-800-493-7262)
hydranal@honeywell.com

"driftenden" Zelle dauernd eine äquivalente Menge KF-Reagenz verbraucht wird. Es ist deshalb selbstverständlich, dass eine Zelle, die bestimmte Ketonmengen enthält, permanent Reagenz verbraucht. So kann eine Reagenzienfüllung nach einigen Tagen bereits erschöpft sein, ohne dass die nominell mögliche Wassermenge injiziert wurde.

Es ist naheliegend, Aldehyde mit dem gleichen Reagenz zu analysieren. In einigen Fällen ist dies mit Einschränkungen möglich. Die Aldehyde zeigen die gleichen Nebenreaktionen, aber beide Reaktionen verlaufen grundsätzlich rascher als bei den Ketonen. Benzaldehyd lässt sich mit brauchbarer Genauigkeit analysieren, wenn die Einzelprobe auf 0,5 mL begrenzt wird. Andere aromatische Aldehyde werden sich vermutlich ebenso verhalten. Bei allen aromatischen Aldehyden erscheint die Bisulfit-Addition besonders stark ausgeprägt zu sein, so dass nach jeder Titration die Rückspaltung der Bisulfit-Verbindung abgewartet werden sollte. Bei n-Butyraldehyd ist auch die Acetalbildung stärker ausgeprägt, so dass die Abschaltverzögerung nicht zu lang eingestellt werden darf. Bei längerkettigen Aldehyden erwarten wir eine Verbesserung dieses Verhaltens. Acetaldehyd kann nicht analysiert werden.

Für eine genaue Wasserbestimmung in Aldehyden ist die volumetrische Titration mit HYDRANAL-Composite 5 K und HYDRANAL-Medium K/Arbeitsmedium K/ KetoSolver in jedem Fall vorzuziehen.

Grundsätzlich können HYDRANAL-Coulomat AK und HYDRANAL-Coulomat CG-K auch für die Untersuchung von anderen Substanzen verwendet werden, beispielsweise von Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlen wasserstoffen oder Alkoholen. Für die Untersuchung von Säuren oder Basen sind sie ungeeignet. Sinnvoll ist eine derartige Nutzung nur im Ausnahmefall.

Die gemischte Nutzung für die Untersuchung von Ketonen und anderen Substanzen im gleichen Elektrolyten setzt voraus, dass die Ketone mit diesen Substanzen keine Nebenreaktionen eingehen. Alkohole können deshalb nicht untersucht werden.

Eine getrennte Nutzung in zwei verschiedenen Zellen ist am wirtschaftlichsten, da die coulometrischen Standardreagenzien HYDRANAL-Coulomat A/AG/AD und HYDRANAL-Coulomat CG eine weit höhere Nutzkapazität haben und preiswerter sind.

Um zu bestellen, kontaktieren Sie bitte:

Zeller GmbH
Industriestraße 1
6845 Hohenems, Österreich
+43 (0)5576 76705
office@labworld.at
www.labworld.at

Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
Wunstorferstrasse 40
30926 Seelze, Germany
Tel.: +49 (0)5137-999-353
Fax: +49 (0)5137-999-698
lab-honeywell.com/

Nach bestem Wissen wird angenommen, dass alle in diesem Dokument enthaltenen Stellungnahmen und Informationen zuverlässig und genau sind. Sie werden jedoch ohne jegliche, wie auch immer geartete, ausdrückliche oder implizite Garantie, Haftung oder Gewährleistung abgegeben. Angaben oder Vorschläge bezüglich eines möglichen Gebrauchs unserer Produkte werden ohne Stellungnahme getätigt und gewährleisten nicht, dass ein solcher Gebrauch kein Patent verletzt und sind keine Empfehlungen, irgendein Patent zu verletzen. Der Benutzer sollte nicht voraussetzen, dass alle Sicherheitsmaßnahmen in diesem Dokument angegeben sind oder dass andere Maßnahmen nicht erforderlich sind. Der Anwender übernimmt jegliche Haftung für die Nutzung der gewonnenen Informationen und Ergebnisse. Hydranal ist eine Marke der Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH. © 2018 Honeywell International Inc. All rights reserved.

RESPONSIBLE CARE®
OUR COMMITMENT TO SUSTAINABILITY

Honeywell

zeller
Labworld.at