

Reaktionsmechanismen

in der Karl-Fischer-Lösung

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Silke Grünke

geboren am 14.11.1971 in Jena

Hannover 1999

Referent: Prof. Dr. G. Wunsch
Korreferent: Priv. Doz. Dr. A. Seubert
Tag der Promotion: 29.04.1999
Veröffentlichung: 06.1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1996 bis April 1999 am Institut für Anorganische Chemie - Lehrgebiet Analytische Chemie - der Universität Hannover unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch angefertigt.

An dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Wünsch dafür, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht und mich mit großem Engagement unterstützt hat.

Bei Priv. Doz. Dr. A. Seubert möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats sowie für die wertvollen Hinweise und Anregungen, insbesondere zu den ionenchromato-graphischen Untersuchungen, bedanken.

Frau Dr. K. Schöffski und Frau H. Hoffmann von der Firma Riedel-de Haën Laborchemikalien danke ich für die Bereitstellung der HYDRANAL[®]-Reagenzien sowie für ihr Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Bei Dr. Balzer möchte ich mich für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Festkörperspektren und beim Institut für Organische Chemie für Anfertigung der IR-Festkörper- und ¹H-NMR-Spektren bedanken.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen des Analytik-Arbeitskreises für das gute Arbeitsklima. Ganz besonders danke ich Michael Nowak für die Unterstützung bei den ionenchromatographischen Bestimmungen sowie Christian Kielhorn und Matthias Busch für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Abstract

Reaktionsmechanismen in der Karl-Fischer-Lösung

Schlagwörter: *Karl-Fischer-Titration, Bunsen-Reaktion, Mechanismus*

Der Mechanismus der Karl-Fischer-Reaktion ist bisher nicht vollständig geklärt. Diskutiert werden die direkte Oxidation von Methylsulfid zu Methylsulfat sowie die Oxidation von Hydrogensulfid zu Methylsulfat über Bildung der instabilen Iodsulfonsäure und Schwefeltrioxid.

Durchgeführt wurden kinetische Messungen unter Verfolgung der Iodkonzentration sowie chromatographische Bestimmungen der Produktverhältnisse in Lösemittelgemischen. In alkoholischen Lösungen wird hauptsächlich Alkylsulfid oxidiert, wobei ein Reaktionsverlauf über partielle Bildung von SO_3 vermutet wird. In Methanol wurde eine exakte 1 : 1 Stöchiometrie ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) bestätigt.

In den aprotischen, dipolaren Lösemitteln Acetonitril, DMF sowie Propylencarbonat wird HSO_3^- durch Iod oxidiert. Durch Bildung und anschließende Hydrolyse von Base- SO_3 -Addukten wird der stöchiometrische Faktor für H_2O bestimmt von Art und Konzentration der Base, von der Wasserkonzentration und vom Lösemittel selbst.

In KF-Reagenzien findet als Nebenreaktion eine Oxidation des SO_2 durch Luftsauerstoff zu Sulfat und Alkylsulfat statt. Eine Verwendung von 2-Methylimidazol statt Imidazol vermeidet Ausfall des Sulfats.

Reaction mechanisms in the Karl Fischer solution

Key words: *Karl Fischer titration, Bunsen reaction, mechanism*

The mechanism of the Karl Fischer reaction is still not fully understood. Disputed are the direct oxidation of methyl sulfite to methyl sulfate and the oxidation of hydrogensulfite to methyl sulfate via the instable iodosulfonic acid and sulfur trioxide.

Both kinetic measurements of the iodine concentration and chromatographic determinations of the reaction products were performed. In alcoholic solutions mainly alkyl sulfite is oxidized, where a reaction via partial formation of sulfur trioxide is supposed. In methanole an exact 1 : 1 stoichiometry ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) has been verified.

In the aprotic, dipolar solvents acetonitrile, DMF and propylen carbonate HSO_3^- is oxidized by iodine. Trough formation and subsequent hydrolysis of base- SO_3 -adducts the stoichiometric factor for water is determined by type and concentration of the base, by the concentration of water and by the solvent itself.

In KF reagents the oxidation of SO_2 by airial oxygen to sulfate and alkyl sulfate takes place as a side reaction. Use of 2-methylimidazole instead of imidazole prevents the precipitation of the sulfate of the base.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Die Karl-Fischer (KF)-Titration	1
1.2 Problemstellung	4
2 Kenntnisstand	5
2.1 Überblick über die wichtigsten Arbeiten	5
2.2 Vergleich der Hypothesen	7
2.2.1 Die Stöchiometrie	7
2.2.2 Hauptprodukte	12
2.2.3 Zwischenprodukte und Übergangszustände	13
2.3 Die oxidierende Spezies in der KF-Lösung	18
2.4 Einordnung der aus dem KF-System und der Bunsen-Reaktion gewonnenen kinetischen Daten	21
2.4.1 Kinetik der KF-Reaktion	21
2.4.2 Kinetik der Bunsen-Reaktion in wäßrigen Lösungen	28
2.4.3 Kinetik der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln	29
2.4.4 Vergleich der Ergebnisse aus KF- und Bunsen-Reaktion	30
2.5 Nebenreaktionen in der KF-Lösung	32
2.6 Zusammenfassung der Probleme und Widersprüche	36
3 Lösungsansätze und weitere Vorgehensweise	39
4 Spezielle Untersuchungen zum Reaktionsverlauf	43
5 Reaktionskinetik	49
5.1 Verfahrensweise	50
5.1.1 Meßmethode	50
5.1.2 Die Messung des pH-Wertes in organischen Medien	52

5.2 Die Kinetische Messungen in Alkoholen	53
5.2.1 Kinetischer Isotopeneffekt der KF-Reaktion in Methanol	53
5.2.2 Die Reaktionsordnung bzgl. Wasser in verschiedenen Alkoholen	56
5.2.3 Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	59
5.3 Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln	68
5.3.1 Vorbetrachtungen	68
5.3.1.1 Die Auswahl der Lösemittel	68
5.3.1.2 Die pH-Messung	70
5.3.1.3 Beeinflußung der Triiodid-Verfolgung durch Iodsulfinat	71
5.3.1.4 Beschreibung des Reaktionssystems	73
5.3.2 Acetonitril als Lösemittel für die Bunsen-Reaktion	73
5.3.2.1 Reaktionsordnung bzgl. Wasser	74
5.3.2.2 Die pH-Abhängigkeit mit Imidazol	75
5.3.3 Propylencarbonat als Reaktionsmedium	78
5.3.3.1 Die Verfolgung der Iodsulfinat-Konzentration	78
5.3.3.2 Der Einfluß der Wasserkonzentration	80
5.3.3.3 Die pH-Abhängigkeit mit verschiedenen Basen	83
5.3.3.4 Vergleiche zur KF-Reaktion in Methanol unter Berücksichtigung des Verhältnisses Base : SO ₂	85
5.3.4 Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in Dimethylformamid	88
5.3.4.1 Reaktionsordnung bzgl. Wasser	88
5.3.4.2 Die pH-Abhängigkeit mit verschiedenen Basen	89
5.3.4.3 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Bunsen-Reaktion in DMF mit der KF-Reaktion in Methanol	93
5.4 Vergleich und Zusammenfassung der Ergebnisse	95
6 Die Stöchiometrie der Karl-Fischer- und Bunsen-Reaktion	99
6.1 Einleitung	99
6.2 Die Einkomponenten-Titration mit HYDRANAL [®] -Composite 5	100
6.2.1 Die Titerbestimmung mit Alkoholen als Vorlage	100
6.2.2 Die Titerbestimmung mit aprotischen Lösemitteln als Vorlage	101
6.2.3 Charakterisierung und Entstehung des Niederschlags	102
6.3 Die ionenchromatographische Analyse von KF-Lösungen	104
6.3.1 Grundlagen der Ionenchromatographie und Kenngrößen	104
6.3.2 Verfahrensentwicklung	106

6.4 Analyse von Lösungen aus Einkomponenten-Titrationsen	109
6.4.1 Die Titration mit HYDRANAL [®] -Composite 5	109
6.4.2 Die Einkomponenten-Titration im Methanol-System	115
6.5 Analyse von KF-Lösungen aus Zweikomponenten-Titrationsen	116
6.5.1 Die Titration in Methanol, 1-Propanol und 2-Propanol	116
6.5.2 Konkurrierende Reaktionen in Gemischen mit 50 % Methanol	119
6.6 Die Solvolyse von PySO ₃ -Addukten	122
6.7 Zur Stöchiometrie der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien	126
6.8 Zusammenfassende Betrachtungen zur Stöchiometrie	129
7 Untersuchung von Nebenreaktionen	132
7.1 Die Haltbarkeit von Einkomponenten-Reagenzien auf Methanolbasis	132
7.2 Die Stabilität von KF-Solventien	136
7.2.1 Methanolische Solventien	136
7.2.2 Einfluß des Lösemittels auf die Stabilität von Solventien	138
7.3 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen für die Praxis	142
8 Abschließende Diskussion zum Mechanismus der KF-Reaktion	146
9 Zusammenfassung und Ausblick	149
10 Literatur	153
Anhang	
I. Geräte und Chemikalien	162
II. Toxikologische Betrachtungen zu Nebenprodukten in der KF-Lösung	164

Erklärung häufig verwendeter Begriffe und Abkürzungen

Definitionen

Bunsen-Reaktion: Reaktion zwischen Iod und SO_2 in aprotischen und wäßrigen Lösungen, Bildung von Sulfat als Hauptprodukt

Karl-Fischer(KF) -Reaktion: Reaktion zwischen Iod und SO_2 in alkoholischen Lösungen, Bildung von Alkylsulfat als Hauptprodukt

Halbstufenpotential: entspricht bei Titration SO_2 -haltiger alkoholischer Lösungen mit Base dem Wendepunkt der Titrationskurve bzw. 50 % Umsatz der Reaktion



bzw. in aprotischen Lösungen



Hier überlagern sich Bildung und Dissoziation der Säure.

pH-Wert: Da in organischen Medien keine absoluten, sondern nur relative pH-Werte ermittelt werden können und ein quantitativer Vergleich von pH-Werten verschiedener Lösemittel nicht möglich ist, wurde auf eine Kalibrierung der pH-Meßkette verzichtet. Zur Beurteilung der Acidität bzw. Basizität von Lösungen wurden jeweils die gemessenen Potentiale ($U \sim -pH$) bzw. Säure/Base-Verhältnisse verglichen. Der Begriff des pH-Wertes, der hier der Einfachheit halber verwendet wurde, bezieht sich damit nicht nur auf die Konzentration an H^+ -Ionen, sondern wird wesentlich weiter gefaßt.

Abkürzungen

B	- Base
DEGDE	- Diethylenglykoldiethylether
DEGME	- Diethylenglykolmonomethylether
DMF	- Dimethylformamid
DMSO	- Dimethylsulfoxid
Im	- Imidazol
KF	- Karl Fischer
PC	- Propylencarbonat
Py	- Pyridin
R	- Alkylrest
TMAH	- Tetramethylammoniumhydroxid
T	- Titer der iodhaltigen Lösungen (Angabe in: mg H ₂ O pro mL Reagenz)

Häufig verwendete Größen

E	- Extinktion
ϵ_r	- Dielektrizitätskonstante
E_T^N	- empirischer Parameter der Solvenspolarität
k_1, k_2, k_3	- Geschwindigkeitskonstanten erster, zweiter bzw. dritter Ordnung
$k(I_2)$	- Geschwindigkeitskonstante für Iod
$k(I_3^-)$	- Geschwindigkeitskonstante für Triiodid
$K(I_3^-)$	- Stabilitätskonstante von Triiodid
μ	- Dipolmoment
$U_{1/2}$	- Halbstufenpotential

1 Einleitung

1.1 Die Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration (KF-Titration) hat seit ihrer Entwicklung in den 30er Jahren eine weltweite Verbreitung gefunden. Ursprünglich von Karl Fischer zur Wasserbestimmung in flüssigem Schwefeldioxid (SO_2) eingesetzt, zeigte sich bald ihre universelle Anwendbarkeit [38]. So können Wassergehalte über einen weiten Konzentrationsbereich in flüssigen, festen und gasförmigen Stoffen spezifisch bestimmt werden. Das heutige Verfahren zeichnet sich durch sehr gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sowie Schnelligkeit und einfache Handhabung aus. Aufgrund der Einführung neuer Reagenzien und der Entwicklung von mikroprozessorgesteuerten Titriergeräten wird die Leistungsfähigkeit der KF-Titration ständig weiter verbessert und dadurch das Anwendungsgebiet erweitert [113, 134].

Die Sicherung und Optimierung von Stoffeigenschaften ist häufig mit einer Kontrolle des Wassergehaltes verbunden. Große Bedeutung hat die KF-Titration u.a. in der Lebensmittelindustrie und in der Pharmazie erlangt. In diesen Bereichen spielt der Wassergehalt aus Gründen der Verarbeitung und Haltbarkeit, aber auch der Wirtschaftlichkeit eine besonders wichtige Rolle.

Als häufige Alternative zur KF-Titration wird der Trocknungsverlust von Substanzen im Trockenofen oder in der Mikrowelle bestimmt. Hauptvorteil ist hier der Verzicht auf Chemikalien. Allerdings liefert dieses Verfahren oft fehlerbehaftete Ergebnisse, da bei Bestimmung des Masseverlustes andere flüchtige Stoffe oder Zersetzungsprodukte als Wassergehalt miterfaßt werden. Obwohl in vielen Vorschriften noch die Bestimmung des Trocknungsverlustes gefordert wird, verdrängt die KF-Titration diese traditionelle Methode in zunehmendem Maße.

Neuere Verfahren zur Wasserbestimmung basieren auf IR- und NMR-Spektroskopie [10, 33, 46, 70, 73, 97]. Diese Methoden stellen jedoch bestimmte Anforderungen an die Probenbeschaffenheit und verfügen über wesentlich ungünstigere Nachweisgrenzen als die KF-Titration (siehe auch Kap. 3). Sie sind daher auf spezielle Anwendungsgebiete begrenzt.

Der Wasserbestimmung nach Karl Fischer liegt eine Redoxreaktion zugrunde, bei der Schwefeldioxid (SO_2) durch Iod (I_2) oxidiert wird. Diese Reaktion verläuft nur in Anwesenheit von Wasser. Wasser wird somit als stöchiometrischer Reaktionspartner bestimmt.

Der optimale Arbeitsbereich der Titration, in dem eine schnelle und stöchiometrisch verlaufende Reaktion gewährleistet ist, liegt zwischen pH 5 und pH 7. Organische Basen sorgen dafür, daß die während der KF-Reaktion gebildete Säure neutralisiert wird. Früher wurde Pyridin verwendet. Heute hat sich aufgrund seines besseren Puffervermögens und seiner geringeren Toxizität Imidazol als Base durchgesetzt. Als Lösungsmittel in der KF-Titration dienen verschiedene Alkohole, wobei bevorzugt Methanol eingesetzt wird.

Die Indikation der Titration erfolgt elektrochemisch. Bei der voltametrischen Messung wird ein konstanter Polarisationsstrom an eine Doppelplatinelektrode angelegt und die sich einstellende Spannung in Abhängigkeit vom Maßlösungszusatz gemessen. Solange Wasser im System ist, wird das zudosierte Iod sofort zu Iodid umgesetzt. Die Zellspannung bleibt hoch. Der Endpunkt der Titration wird am plötzlichen Abfall der Potentialdifferenz erkannt, da nun freies Iod in der Lösung vorhanden ist, welches an der Kathode reduziert wird. Eine weniger häufige Arbeitsweise ist die Messung des sich einstellenden Stromes bei Vorgabe einer Polarisationsspannung (Amperometrie).

Für die Bestimmung sehr geringer Wassergehalte eignet sich besonders die coulometrische Variante der KF-Titration. Hier wird das erforderliche Iod erst durch anodische Oxidation in der Titrierzelle erzeugt. Der Wassergehalt kann dann aus der verbrauchten Strommenge (Stromstärke · Zeit) berechnet werden.

Für die volumetrische Titration stehen Ein- und Zweikomponenten-Reagenzien zur Verfügung. Ein Einkomponenten-Reagenz enthält alle reaktiven Bestandteile (SO_2 , I_2 und Imidazol) in einer Lösung. Das Lösungsmittel in der Vorlage, das Arbeitsmedium, kann entsprechend den Eigenschaften der zu untersuchenden Probe frei gewählt werden. Da Einkomponenten-Reagenzien auf der Basis von Methanol einen starken Titerabfall zeigen, werden heute weniger reaktive Lösungsmittel wie Diethylenglykolmonomethylether bzw. Diethylenglykolmonoethylether eingesetzt.

Bei Zweikomponenten-Reagenzien liegen die reaktiven Bestandteile getrennt vor. Sie sind dadurch wesentlich stabiler. Die Solvent-Komponente enthält SO_2 und Base gelöst in einem Alkohol. Sie wird in der Titrierzelle vorgelegt. Das Titriermittel besteht aus einer reinen I_2 -Lösung. Vorteile der Zweikomponenten-Titration sind kürzere Titrationszeiten und höhere Genauigkeit.

Die Wasserbestimmung mit einem KF-Reagenz ist auch in einem Fließinjektionssystem (FIA) möglich [62, 63].

Die KF-Titration beruht weitgehend auf der Basis von Methanol. In Methanol läuft die Reaktion schnell und stöchiometrisch ab. Das elektrochemische Verhalten methanolischer KF-Lösungen ermöglicht in einem weiten Strom-Spannungs-Bereich eine optimale Indikation des Endpunktes. Außerdem zeigen viele Proben ein gutes Löseverhalten in Methanol.

Bei Lösungsproblemen der Probe werden Lösungsmittelgemische benutzt. Beispielsweise finden 1-Propanol und Chloroform Einsatz bei der Wasserbestimmung von Fetten, Ölen und langkettigen Kohlenwasserstoffen. Formamid verbessert das Lösungsvermögen für polare Substanzen und beschleunigt die Extraktion von Feuchtigkeit aus Feststoffen. Es wird deshalb bevorzugt bei der Titration von Kohlenhydraten, eiweißhaltigen Substanzen und anorganischen Salzen zugesetzt.

Für die Titration von Proben, die mit Methanol Nebenreaktionen eingehen, wie z.B. Ketone und Aldehyde, wurden methanolfreie Reagenzien entwickelt. So basiert das von der Firma Riedel-de Haen entwickelte Arbeitsmedium K auf Chloroform und 2-Chlorethanol.

Nachdem große Anstrengungen darauf verwendet wurden, die systemischen Eigenschaften der KF-Lösung weiter zu verbessern, begann man in den letzten Jahren, die toxischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile zu betrachten [109]. Die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Reagenzienforschung gehen dahin, giftige Lösemittel zu ersetzen, ohne dabei schlechtere Löseeigenschaften in Kauf nehmen zu müssen. Bei den Lösungsmittelgemischen für Spezialanwendungen konnte ein schneller Wechsel vollzogen werden. Beispielsweise wurde Chloroform durch langkettige Alkohole ersetzt. Bei den Einkomponenten-Reagenzien wurde das früher verwendete 2-Methoxyethanol durch den unbedenklichen Diethylenglykolmonoethylether verdrängt.

In jüngster Zeit gibt es auch Bemühungen, das Methanol selbst zu ersetzen. Zum einen gehört es ebenfalls zur Klasse der starken Gifte. Zum anderen können sich in einer methanolischen KF-Lösung verschiedene krebserzeugende Nebenprodukte wie Methyljodid und Dimethylsulfit bilden. Die analogen Verbindungen der höheren Alkohole sind weniger toxisch. So wird beispielsweise seit kurzem von der Fa. Riedel-de Haën Laborchemikalien eine neue Produktserie auf der Basis von Ethanol angeboten. Ein einfacher Ersatz von Methanol durch Ethanol oder 1-Propanol ist allerdings nicht möglich. Reagenzienzusammensetzung und Titrator müssen an die neuen Lösungsmittel angepaßt werden.

1.2 Problemstellung

Im Gegensatz zu der Vielzahl von publizierten Applikationen gibt es bisher nur wenige Veröffentlichungen über mechanistische Untersuchungen zur KF-Titration. Trotz jahrzehntelanger Anwendung und der großen praktischen Bedeutung ist bis heute immer noch nicht geklärt, nach welchem Mechanismus die KF-Reaktion abläuft. Aber nur die genaue Kenntnis des Reaktionsverlaufs erlaubt eine systematische Methodenverbesserung und die gezielte Einführung neuer Lösungsmittel.

Bei der Aufklärung des Mechanismus sieht man sich mit verschiedenen Problemen konfrontiert. Zum einen ist die Reaktion sehr schnell. Dies stellt hohe Anforderungen an die Methodik zur Verfolgung der Kinetik. Intermediate konnten bisher nicht isoliert werden. Zum anderen handelt es sich um ein komplexes System. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können verschiedene Gleichgewichte miteinander konkurrieren und sich überlagern. Dabei existieren nur wenige Daten zur Beschreibung dieser Gleichgewichtsreaktionen. Außerdem gibt es verschiedene Verfahrensweisen, wie die Coulometrie und Volumetrie, bei denen unterschiedliche Effekte eine Rolle spielen. Ob in den zahlreichen, verwendeten Reagenzienzusammensetzungen ein einheitlicher Mechanismus abläuft, ist ebenfalls fraglich.

Im nächsten Kapitel erfolgt zunächst eine ausführliche Literaturrecherche zu verschiedenen Aspekten der KF-Reaktion. Aus den Ergebnissen soll dann ein Versuchsplan zur weiteren Annäherung an den Mechanismus entwickelt werden.

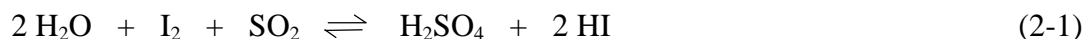
2 Kenntnisstand

In diesem Kapitel werden die bisher aufgestellten Mechanismen zum Ablauf der Karl-Fischer-Reaktion vorgestellt und ausführlich diskutiert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Hauptreaktionen. Als Hauptreaktionen werden im folgenden die eigentliche KF-Reaktion (Bildung von Alkylsulfat) sowie die Bunsen-Reaktion (Bildung von Sulfat) bezeichnet.

Die Nebenreaktionen, die alle unerwünschten Reaktionen in den Reagenzien selbst einschließen, werden ebenfalls behandelt.

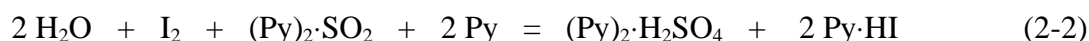
2.1. Überblick über die wichtigsten Arbeiten

Ausgangspunkt für die Entwicklung der KF-Titration war die Bunsen-Reaktion, bei der Schwefeldioxid (SO₂) durch Iod (I₂) in Gegenwart von Wasser (H₂O) oxidiert wird.

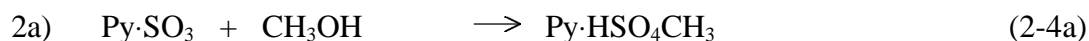
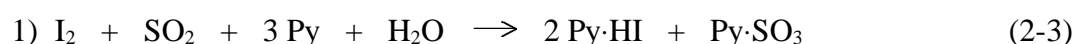


Diese Umsetzung ist auch die Grundlage der iodometrischen Bestimmung von SO₂ bzw. schwefeliger Säure in wässriger Lösung.

Karl Fischer hatte die Idee, diese Titration in einem nichtwässrigen Medium durchzuführen und damit H₂O als stöchiometrischen Reaktionspartner bestimmen zu können [38]. Als Lösemittel verwendete er Methanol, nachdem Versuche in Benzol zu unbefriedigenden Ergebnissen führten. Die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der sauren Komponenten erreichte er durch deren Neutralisation mit organischen Basen. Pyridin erwies sich damals als am besten geeignet. K. Fischer formulierte folgende Reaktionsgleichung



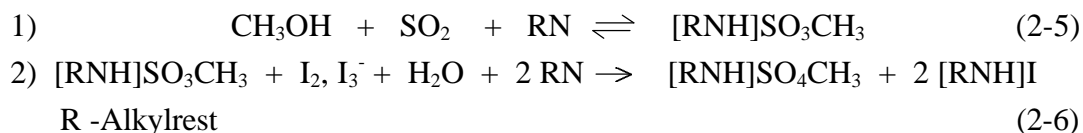
Die KF-Titration fand schnell eine weite Verbreitung, die vor allem auf die Veröffentlichungen von Smith, Bryant und Mitchell in den darauffolgenden Jahren zurückzuführen ist [15, 81, 124]. Bei ihren Untersuchungen des KF-Systems stellten sie die Teilnahme von Methanol an der Reaktion fest und korrigierten die fehlerhafte Stöchiometrie der von K.Fischer aufgestellten Gleichung. Sie vermuteten folgenden zweistufigen Reaktionsmechanismus:



Im 1. Schritt der Umsetzung wird SO_2 durch I_2 unter Beteiligung von H_2O oxidiert, wobei ein Pyridin(Py)- SO_3 -Addukt entstehen soll. In einer methanolischen Lösung erfolgt dann die Solvolyse dieses Adduktes (Gl. 2-4a). In einer alkoholfreien (aprotischen) Lösung ist Wasser am letzten Reaktionsschritt beteiligt (Gl. 2-4b). Smith et al. modifizierten später ihre Gleichung, indem sie vermuteten, daß auch SO_2 und I_2 als Pyridin-Addukte in einem methanolischen Reagenz vorliegen.

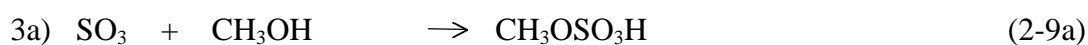
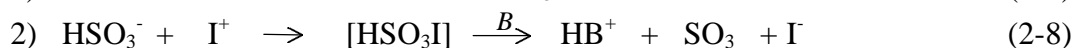
Die ersten kinetischen Arbeiten wurden von Cedergren veröffentlicht [23, 24, 25]. Er zeigte, daß die KF-Reaktion bezüglich der Einzelkomponenten I_2 , SO_2 und H_2O nach 1. Ordnung verläuft. Verhoef und Barendrecht bestätigten dies in weitergehenden Untersuchungen [128]. Sie stellten außerdem fest, daß die Base bei konstantem pH -Wert keinen Einfluß auf die Kinetik ausübt, sondern nur als Puffersubstanz fungiert. Aus der pH -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit schlußfolgerten sie, daß nicht $\text{Py}\cdot\text{SO}_2$ sondern ein basisches Sulfitanion (Methylsulfit) oxidiert wird. Neben der Oxidation durch I_2 wurde auch die Teilnahme von I_3^- an der Reaktion nachgewiesen.

Anfang der 80er Jahre wurden durch Scholz weitere Fortschritte bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus erzielt [113]. Scholz führte u. a. Untersuchungen zur Stöchiometrie der KF-Reaktion durch und setzte dabei verschiedene Alkohole und Basen ein. Auch er bestätigte die Bildung und anschließende Oxidation des basischen Methylsulfitanions und formulierte folgenden Reaktionsablauf:



Als Konkurrenzreaktion dazu kann in weniger reaktiven Alkoholen und/oder bei hohen Wasserkonzentrationen die Bunsen-Reaktion (Gl. 2-1) ablaufen.

Entgegen diesen Vorstellungen wurde schließlich von W. Fischer ein völlig neuer Mechanismus der KF-Reaktion vorgeschlagen [39, 40]. Dabei wird angenommen, daß nicht I_2 , sondern durch Disproportionierung von I_2 entstandenes I^+ reagiert. W. Fischer vermutet, daß I^+ und HSO_3^- die instabile Iodsulfonsäure bilden, die sofort wieder zerfällt (Gl. 2-8). Dabei freiwerdendes SO_3 reagiert mit den in der Lösung vorhandenen Nucleophilen nach (Gl. 2-9a) bzw. (Gl. 2-9b):



KF-Reaktion und Bunsen-Reaktion sollen also nach W. Fischer nach demselben Mechanismus ablaufen. Eine Oxidation von HSO_3^- in methanolischer KF-Lösung wurde auch schon von Bykova diskutiert [20].

Mit Hilfe neuester Untersuchungsergebnisse versuchte nun Cedergren jüngst, verschiedene in einer methanolischen KF-Lösung wahrscheinlichen Reaktionen in einem Schema zusammenzustellen [26]. Dabei berücksichtigte er nur Ausgangs- und Endprodukte und verzichtete auf Angaben über mögliche Intermediate. Neben den Theorien von Verhoef und Barendrecht bezog er auch die Vorschläge von W. Fischer ein. So vermutet er, daß im basischen Bereich neben I_2 und I_3^- auch I^+ (als Im_2I^+) als oxidierende Spezies fungiert und bei entsprechenden Bedingungen eine „nichtstöchiometrische“ Reaktion von Hydrolyseprodukten des Iods („HIO“) mit Sulfit bzw. Hydrogensulfit stattfinden kann. Diese Annahmen werden später an entsprechender Stelle diskutiert.

Eine Entscheidung, welcher Mechanismus tatsächlich stattfindet, ist nach bisherigem Kenntnisstand nicht möglich.

Im wesentlichen stehen sich folgende Grundannahmen zum Ablauf der Karl-Fischer-Reaktion gegenüber:

1. der Reaktionsablauf von Smith, Bryant und Mitchell über den $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ Komplex als Zwischenprodukt
2. der Mechanismus von Scholz über die Oxidation des Methylsulfits
3. der Mechanismus von W.Fischer über die Oxidation von HSO_3^-

Die Inhalte dieser Vorschläge sollen im folgenden geprüft und miteinander verglichen werden. Dabei werden die Veröffentlichungen anderer Autoren miteinbezogen.

2.2 Vergleich der Hypothesen

2.2.1 Stöchiometrie

Protische Lösemittel

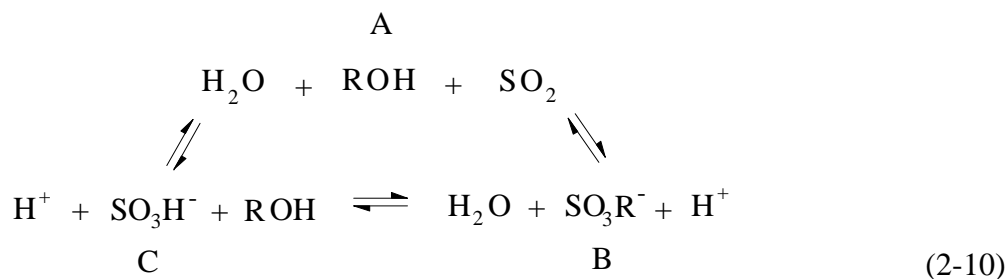
Nach der ursprünglich von Karl Fischer aufgestellten Gleichung sollten Wasser und Iod - analog zur Bunsen-Gleichung - im molaren Verhältnis 2 : 1 reagieren. Smith et al. konnten diese Stöchiometrie aber nur bei Abwesenheit von Methanol beobachten (Gl. 2-4b). Für das Reagenz aus I_2 , SO_2 , Pyridin gelöst in Methanol fanden sie folgendes Molverhältnis zwischen den Reaktionsteilnehmern (analog Gl. 2-4a) [124]:



Wie auch in anderen früheren Publikationen wurde eine stöchiometrische Teilnahme von Methanol und Pyridin angenommen. Später wurde festgestellt, daß sie keinen direkten Einfluß auf die Stöchiometrie der KF-Reaktion ausüben.

Im Mittelpunkt des Interesses steht deshalb nur das molare Verhältnis zwischen H_2O und I_2 . Wie verschiedene Untersuchungen zeigen, ist es von der Art des Lösemittels und der Wasserkonzentration abhängig. Verhoef und Barendrecht beobachteten bei $c(\text{H}_2\text{O}) > 1 \text{ mol L}^{-1}$ Abweichungen von der 1 : 1 Stöchiometrie [128]. Sie begründeten ihre Ergebnisse damit, daß neben Methylsulfid auch in merklichen Mengen HSO_3^- im Gleichgewicht gebildet wird und eine Konkurrenz der beiden Spezies um die Oxidation durch Iod eintritt. Da die Bildung und Oxidation von HSO_3^- nach Verhoef und Barendrecht 2 Mole H_2O erfordert, wird also je nach Wasserkonzentration und damit je nach Ausmaß der Gleichgewichtsverschiebung eine Stöchiometrie von 1 : 1 bis 2 : 1 ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) gefunden. Für die praktische KF-Titration ist dieses Ergebnis nicht relevant, da solche hohen Wassergehalte normalerweise nicht titriert werden.

Eine größere Bedeutung für die Praxis hat der Einfluß des Lösemittels. Scholz untersuchte die Stöchiometrie der KF-Reaktion mit verschiedenen Alkoholen durch Titration der sauren und basischen Komponenten mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) bzw. Perchlorsäure. Aufbauend auf die Hypothesen von Verhoef und Barendrecht beschrieb er das System Alkohol - SO_2 - Wasser durch folgende Gleichgewichte [113]:



Die Zustände A, B und C beschreiben jeweils Grenzfälle. So ist das Gleichgewicht in reinem Methanol bei Abwesenheit von H_2O quantitativ auf die Seite von B verschoben. Bei einem Wasserüberschuß und fehlender Alkoholkomponente wird dagegen der Grenzzustand C erreicht. In einem reinen aprotischen Lösemittel liegt SO_2 wahrscheinlich nur physikalisch gelöst vor (A).

Das Gleichgewicht zwischen B und C ist von der Reaktivität des Alkohols und der Wasserkonzentration abhängig. Scholz titrierte verschiedene SO_2 -haltige alkoholische Lösungen mit TMAH. Dabei fand er für Methanol nur einen Äquivalenzpunkt, woraus er schloß, daß nur der Zustand B titriert wird und somit eine strenge 1 : 1 Stöchiometrie in methanolischer KF-Lösung resultiert. Je langkettiger und verzweigter die Alkohole sind, desto stärker wird das Gleichgewicht nach C verschoben. So fand Scholz bei Gegenwart von $2 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ in 1-Propanol 20 % schweflige Säure und in 2-Propanol sogar 50 %. Mit der Bildung von

HSO_3^- im Gleichgewicht soll dann wieder (in Übereinstimmung mit Verhoef und Barendrecht) eine Konkurrenz der Bunsen-Reaktion zur KF-Reaktion stattfinden. Sie trat aber nicht in dem Maße ein, wie es der Anteil an HSO_3^- erwarten ließ. Bei den für die KF-Titration üblichen Wasserkonzentrationen wurde z.B. in 1-Propanol eine Teilnahme der Bunsen-Reaktion von etwa 4 % [50] und in 2-Propanol von 5 % an der Gesamtreaktion beobachtet [113].

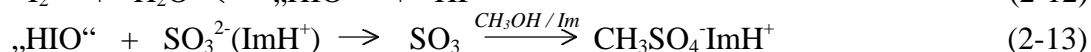
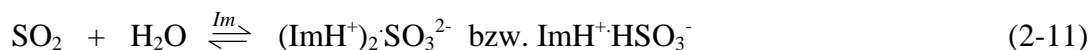
Diese Interpretation der Ergebnisse stehen auch im Einklang mit den Erkenntnissen Shermans, der eine Abhängigkeit des Wasseräquivalents eines KF-Reagenz auf der Basis von Dimethylformamid (DMF) von pK_a -Wert und Konzentration des Solventen in der Vorlage erkannte [119]. Auch er vermutete, daß in der 1. Stufe der Reaktion die Solvatation von SO_2 mit dem Lösemittel (z.B. Methanol) erfolgt, während die 2. Stufe, eine schnelle Redoxreaktion, fast unabhängig vom Solvens verlaufen soll. Mit sinkender Acidität des vorgelegten Lösemittels wird dann die Teilnahme von Wasser an der Solvatation von SO_2 größer, das Wasseräquivalent des DMF-Reagenzes steigt im Vergleich zur Titration in Methanol (z.B. [66]).

W. Fischer betrachtet schließlich eine exakte 1 : 1 Stöchiometrie zwischen I_2 und H_2O nur als Sonderfall [44]. Nach seiner Vermutung entscheidet sich analog dem Mechanismus nach Smith et al. erst im letzten Reaktionsschritt, wie hoch die Beteiligung des Wassers an der Umsetzung ist. Je nach Reaktivität des Lösemittels und Wasserkonzentration konkurrieren Alkoholyse und Hydrolyse von SO_3 miteinander. Es resultieren stöchiometrische Verhältnisse von 1 : 1 bis 2 : 1 ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$). W.Fischer führte dazu ähnliche Versuche wie Scholz durch. Er variierte bei der KF-Titration in Methanol den Wassergehalt und bestimmte jeweils den Gehalt an Methylsulfat. Bei einem Gemisch von Methanol/Wasser (40/60 v/v) bestimmte er 48 % Methylsulfat. Im Gegensatz zu Scholz begründet er das Ergebnis damit, daß bei der Oxidation von Hydrogensulfit SO_3 entsteht, das dann mit dem Lösemittel (Methanol und Wasser) reagiert.

Außerdem stellte W.Fischer bei einigen Reagenzzusammensetzungen eine stärkere Beteiligung von Iod gegenüber Wasser fest. Den höheren Iodverbrauch begründet er mit Fremdwassereinfluß und/oder ablaufenden Nebenreaktionen (siehe Kap. 2.5). W.Fischer bezieht sich dabei auch auf Eberius, der ebenfalls molare Verhältnisse beobachtete, bei denen der Iodanteil höher war. Allerdings legte Eberius eine Stöchiometrie von 1 : 1,5 ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) für seine Berechnungen zugrunde [34]. Treten nun Bedingungen ein, unter denen sich die beiden Effekte - zusätzlicher Verbrauch von H_2O durch SO_3 und iodverbrauchende Nebenreaktionen - aufheben, wird nach W.Fischer eine 1 : 1 Stöchiometrie erhalten.

Nach den neuesten Ergebnissen seiner kinetischen Messungen stellte Cedergren fest, daß die Stöchiometrie der KF-Reaktion auch in methanolischen Medien stark von der Reagenzzusammensetzung abhängt ([26, 90] siehe auch Kap. 2.4.1). Eine bedeutende Rolle schrieb er dabei der Konzentration der (nicht protonierten) Base zu. So stellte Cedergren bei einer

hohen Konzentration an nicht protoniertem Imidazol in Kombination mit einer hohen SO_2 -Konzentration (z.B. 8 mol L^{-1} Imidazol, $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ SO_2 , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ I_2) Abweichungen von der 1 : 1 Stöchiometrie zwischen H_2O und I_2 in Richtung 2 : 1 fest. Verantwortlich für die höhere Beteiligung von Wasser machte er das Ablaufen der Reaktion nach Gleichung (2-13), der die Gleichgewichte nach (Gl. 2-11) und (Gl. 2-12) vorgelagert sind.



Bei Verwendung des weniger basischen Pyridin/Methanol-Standard-Reagenz stellte Cedergren dagegen keine höhere Beteiligung von Wasser gegenüber Iod fest. Die von W.Fischer angenommene Konkurrenzreaktion von SO_3 mit Wasser (Gl. 2-9b) hielt er hier für weniger wahrscheinlich, da SO_3 wesentlich schneller mit Methanol reagiert und außerdem Wasser nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung steht.

Auch hier muß angemerkt werden, daß diese Ergebnisse kaum praktische Auswirkungen auf die Routine der KF-Titration haben. Bei seinen mechanistischen Untersuchungen fand Cedergren erst Abweichungen bei Reagenzzusammensetzungen, die unüblich für die konventionelle KF-Titration sind.

Aprotische Lösemittel

In aprotischen Lösemitteln läuft bei der Oxidation von SO_2 mit I_2 die Bunsen-Reaktion ab, die eine 2 : 1 Stöchiometrie zwischen H_2O und I_2 impliziert. In der Literatur existieren aber verschiedene Angaben zur Stöchiometrie [42, 134]. Während Sherman in DMF wie zunächst erwartet einen stöchiometrischen Faktor von 2 bzgl. H_2O bestimmte, wurde von anderen Autoren unter bestimmten Bedingungen aber auch in diesem Lösemittel eine 1 : 1 Stöchiometrie erhalten.

So fanden Orädd und Cedergren, daß in einem Reagenz bestehend aus SO_2 , I_2 , Pyridin und DMF die zu einer Änderung der Stöchiometrie führende Nebenreaktion diskriminiert werden kann, wenn die Titration bei hohen Iodkonzentrationen ausgeführt wird [28]. W.Fischer vermutete, daß die Stöchiometrie der Bunsen-Reaktion in DMF abhängig von der Art der anwesenden Base ist. So beobachtete er bei Verwendung von Imidazol eine weitgehende 1 : 1 Stöchiometrie, während er mit Pyridin stärkere Abweichungen erhielt.

Vermutlich hängen die unterschiedlichen Titrationsergebnisse, die hier in DMF ermittelt wurden, mit dem unspezifischen Verlauf der Reaktion nach (Gl. 2-4b) bzw. (Gl. 2-9b) zusammen. Im Einklang dazu erhielt W.Fischer bei der Titration im System Pyridin- SO_2 - I_2 in Abhängigkeit von der zu bestimmenden Wassermenge verschiedene stöchiometrische Verhältnisse zwischen 1 : 1 und 2 : 1 [42]. Er begründete dies damit, daß die KF-Reaktion bei

kleinen Wasserkonzentrationen nur bis zum $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ verläuft, während größere Konzentrationen die Hydrolyse von SO_3 unter Bildung von $\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ begünstigen.

Im Gegensatz dazu vermuten Matschiner und Maschmeier jedoch, daß sich die stöchiometrischen Verhältnisse nicht ändern [76]. Beim Auftragen des Volumens der verbrauchten Reagenzlösung gegen die eingesetzten mg Wasser, erhielten sie eine Gerade, die nicht durch den Koordinatenursprung verläuft (Abb. 2-1). Der Anstieg der Funktion hängt unter anderem von dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Iod und Wasser ab. Verantwortlich für die Verschiebung der Kalibriergeraden in y-Richtung ist nach Meinung der Autoren das Ablaufen von Nebenreaktionen. Aufgrund technischer Gegebenheiten setzt sich die Gesamttitrationszeit aus einem konstanten und einem volumenproportionalen Anteil zusammen. Der Achsenabschnitt kann dann mit dem Iodverbrauch durch Nebenreaktionen während eines konstanten Zeitintervalls erklärt werden, während sich der volumenproportionale Anteil im Anstieg der Kalibriergeraden widerspiegelt. Die starke Verschiebung der in Pyridin aufgenommenen Kalibriergeraden könnte somit für die Änderung des Wasseräquivalents verantwortlich sein.

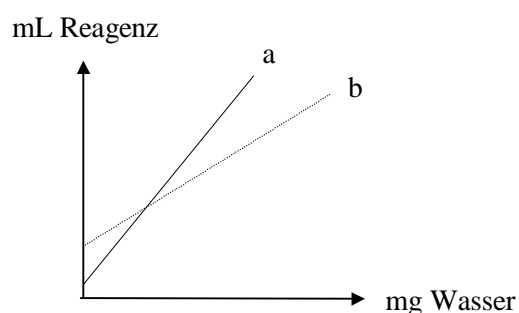


Abb. 2-1. Volumen der Reagenzlösung versus eingesetzte Wassermenge für die Titration in a) Methanol und b) Pyridin.

In methanolischen KF-Lösungen hingegen wurde eine Gerade mit größerem Anstieg gemessen, deren Schnittpunkt mit der y-Achse wesentlich dichter am Koordinatenursprung liegt. Bei kleinen Wassermengen wird deshalb in Pyridin ein ähnlicher Verbrauch registriert wie in methanolischen Medien, und eine annähernde 1 : 1 Stöchiometrie könnte vorgetäuscht werden. Bei größeren Mengen erhält man eine Annäherung an eine 2 : 1 Stöchiometrie. Eventuell könnte man mit der geringen Verschiebung der Kalibriergeraden in Methanol die geringen Unterschiede der Wasseräquivalente erklären, die W.Fischer bei der Titration von 10 und 100 mg Wasser in Methanol fand.

Zu beachten ist hierbei aber, daß bei der KF-Titration bekannter Wassermengen nicht unbedingt stöchiometrische Verhältnisse, sondern in erster Linie Abschaltpunkte des Titrators bestimmt werden (siehe Kap. 6).

Es existiert also eine Vielzahl von Untersuchungen zur Stöchiometrie, deren Ergebnisse sich zumeist decken, die aber von den Autoren auf unterschiedlichste Art und Weise interpretiert wurde. Zusammenfassen lassen sich die experimentellen Einzelergebnisse folgendermaßen:

Die Stöchiometrie der KF-Reaktion richtet sich nach der Art des Lösemittels und wird auch von der zu bestimmenden Wassermenge beeinflusst. Im allgemeinen wird bei protischen Lösemitteln eine 1 : 1 Stöchiometrie beobachtet, die sich sowohl mit der Oxidation von Methylsulfit als auch mit der Oxidation von Hydrogensulfit erklären läßt. Bei weniger reaktiven Alkoholen und hohen Wassergehalten kann eine Verschiebung der Stöchiometrie eintreten. Hier läuft in Konkurrenz zur KF-Reaktion die Bunsen-Reaktion ab.

Bei aprotischen Lösemitteln variiert der stöchiometrische Faktor für H_2O zwischen 1 und 2 in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

2.2.2 Hauptprodukte

Die Hauptprodukte der Karl-Fischer-Reaktion in methanolischen Lösungen sind Iodwasserstoff und Methylschwefelsäure (= Schwefelsäuremonomethylester). In wäßrigen Lösungen entsteht als Ergebnis der Bunsen-Reaktion Schwefelsäure. Bei auftretender Konkurrenz zwischen Bunsen- und KF-Reaktion werden Alkylschwefelsäure und Schwefelsäure nebeneinander gebildet. Im KF-System werden die entstehenden Säuren jeweils durch die anwesende Base neutralisiert.

Bereits Smith et al. stellten alle postulierten Hauptprodukte dar und identifizierten sie durch Vergleich ihrer optischen Kristalleigenschaften und Schmelzpunkte mit denen bekannter Salze.

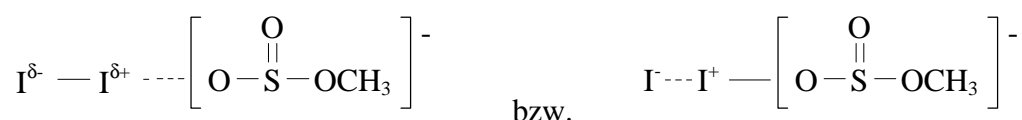
Seubert und Wünsch isolierten das Natriumsalz der Methylschwefelsäure mit einer Ausbeute von 100 % und sahen dies als Beweis für den Verlauf der KF-Reaktion über die Oxidation des Methylsulfits an. Die quantitative Bildung von Methylsulfat wird aber auch von W.Fischer durch die Reaktion von SO_3 mit Methanol belegt. Eine Unterscheidung der Mechanismen durch die Hauptprodukte ist also nicht möglich.

In aprotischen Lösemitteln wurden neben Schwefelsäure bzw. Sulfat auch SO_3 -Base-Addukte wie $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ bzw. Imidazolium-Imidazol-N-sulfonat $(\text{HIm})^+(\text{ImSO}_3)^-$ isoliert [44]. Diese werden im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

2.2.3 Zwischenprodukte und Übergangszustände

In Abhängigkeit von pH -Wert und Wasserkonzentration stellt sich in methanolischen KF-Lösungen ein Gleichgewicht zwischen SO_2 und Methylsulfit sowie HSO_3^- ein. Unter KF-Bedingungen liegt dabei fast das gesamte SO_2 als Methylsulfit vor, was mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann [118].

Verhoef und Barendrecht schlossen aus der pH -Abhängigkeit der KF-Reaktion, daß das Methylsulfit auch diejenige Spezies ist, die oxidiert wird. Im Übergangszustand sollte sich dann ein Iod-Methylsulfit-Komplex bilden, der zu Iodwasserstoff und Methylsulfat hydrolysiert wird.



Nach W.Fischer wird jedoch das Gleichgewicht zwischen SO_2 und Methylsulfit bei der Wasserzugabe durch die Umsetzung von SO_2 zu HSO_3^- ständig gestört und so kontinuierlich SO_2 nachgebildet. Die Anwesenheit geringer Mengen HSO_3^- im methanolischen KF-System ist durch die Bisulfit-Addition, die zu geringen Wiederfindungsraten bei der Wasserbestimmung in Aldehyden und Ketonen führt, belegt [15, 88, 114].

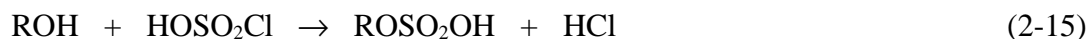
Durch den elektrophilen Angriff von I^+ an das S-Atom des Hydrogensulfits soll nach W.Fischer die intermediäre, instabile Iodsulfonsäure entstehen. Schon v.Bünau und Eigen schlugen HSO_3I als mögliches Zwischenprodukt bei der Reaktion zwischen Iod und Sulfit allerdings in wäßriger Lösung vor, das in einer nachfolgenden Reaktion zu Iodid und Sulfat hydrolysiert werden soll [16]. Bei dieser Substanz sollte es sich nach Meinung der Autoren um eine recht stabile, kovalente Verbindung mit einer edelgasähnlichen Elektronenstruktur handeln, wobei das Iodatome eine positive Partialladung besitzen sollte. Nicht geklärt wurde, ob das Iod an den Schwefel oder den Sauerstoff gebunden ist. Nach dem Pearson Konzept der harten und weichen Säuren und Basen wird aber eine I-S-Bindung für wahrscheinlicher gehalten als eine I-O-Bindung. Die Kurzlebigkeit der Zwischenprodukte wird mit der hohen Reaktivität von Verbindungen mit I^+ begründet. Bünau und Eigen schreiben solchen I^+ enthaltenden Zwischenzuständen eine allgemeinere Rolle in der Chemie der Redoxreaktionen des Iods zu. Auch Yiin und Margerum vermuten bei der Reaktion zwischen Iod und Sulfit einen I^+ -Transfer zum Schwefelatom [137]. Als Übergangszustände werden dabei $I_2SO_3^{2-}$ und $I_3SO_3^{3-}$ angenommen. Es wird ebenfalls die Bildung von HSO_3I diskutiert und erwartet, daß diese in wäßriger Lösung vollständig als ISO_3^- ionisiert vorliegt, da die Halosulfonsäuren sehr starke Säuren sind. ISO_3^- wurde auch von Tiar et al. als Zwischenprodukt postuliert [127].

Bisher konnte Iodsulfonsäure allerdings nicht in Substanz nachgewiesen werden. Bekannt sind nur die Halosulfonsäuren von F, Cl und Br [30]. Fluor- und Chlorsulfonsäure, beides Flüssigkeiten, werden durch Behandeln von SO_3 mit trockenen HF bzw. HCl hergestellt. Besondere Bedeutung hat die Chlorsulfonsäure als starkes Sulfonierungsmittel erlangt. Bromsulfonsäure wird durch die Umsetzung von HBr mit SO_3 in flüssigen SO_2 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Sie zersetzt sich bereits bei ihrem Schmelzpunkt, der bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Aufgrund der abnehmenden Stabilität der Halosulfonsäuren ist zweifelhaft, ob eine Iodsulfonsäure überhaupt existiert. Generell sind Substanzen mit einer S-I-Bindung aufgrund der geringen S-I-Bindungsstärke kaum bekannt. Versuche HOSO_2I analog HOSO_2Br darzustellen, scheiterten [92]. Wegen der gleichen Elektronegativitäten von Schwefel und Iod ist es auch unwahrscheinlich, daß sich HOSO_2I auf die gleiche Art und Weise wie die anderen Halosulfonsäuren mit dem Halogenid-Ion als Reaktionspartner darstellen läßt.

Eine intermediäre Bildung von HOSO_2I kann aber nicht ausgeschlossen werden. Den vermuteten anschließenden Zerfall in SO_3 und HI formulierte W.Fischer analog dem Zerfall der Chlorsulfonsäure [17]



In Gegenwart von Alkoholen reagiert Chlorsulfonsäure gemäß



Diese Umsetzung wird u.a. auch zur industriellen Herstellung von Alkylsulfaten genutzt [2].

Den Nachweis von SO_3 in wäßrigen und aprotischen KF-Lösungen konnte W.Fischer durch Isolierung verschiedener SO_3 -Addukte erbringen. So erhielt er nach Einleiten von Trimethylamin in eine Lösung von Pyridin, SO_2 und Iod einen Trimethylamin- SO_3 -Komplex [39]. In Anwesenheit eines Überschusses an Imidazol gelang in Acetonitril eine fast quantitative Isolierung von Imidazolium-imidazol-N-sulfonat. Bei der Oxidation von Sulfit mit Iod in wäßriger Lösung bildete sich bei Anwesenheit von Cyclohexylamin das Salz der Cyclohexansulfaminsäure $\text{RNH}_3^+\text{RNH-SO}_3^-$.

Im Gegensatz zu W.Fischer, der freies SO_3 als Intermediat bei der KF-Reaktion vermutet, nahmen Smith et al. eine Py- SO_3 -Additionsverbindung als Zwischenprodukt an. Die Darstellung von Py- SO_3 gelang, indem sie eine Mischung von Iod, SO_2 und Pyridin auf Eis gossen. Die entstandenen feinen, gelb-braunen, plättchenförmigen Kristalle sollten für 1 - 2 Stunden im Eiswasser stabil sein. In nachfolgenden Untersuchungen stellte sich dieser postulierte Pyridin-Komplex als Kritikpunkt der Reaktionsvorschläge von Smith et al. heraus.

So ist zwar die Entstehung von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ bewiesen, aber dessen Reaktion mit Wasser oder Methanol bei normalen Temperaturen erfolgt nur sehr langsam [32].

W.Fischer führte dazu folgenden Versuch durch. Zu einer austitrierten KF-Lösung, die als Hauptprodukt $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ enthalten sollte, gab er jeweils eine definierte Menge Wasser und bestimmte nach einer gewissen Zeit die Wiederfindungsrate. Dabei nahmen die wiedergefundenen Wassermengen mit der Zeit ab [42]. Dieses Ergebnis steht auch im Konsens mit der Beobachtung Bonauguris und Senigas, wonach die Zugabe von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ vor einer Titration den Verbrauch an KF-Reagenz herabsetzt [11]. Mit dem unspezifischen Verlauf der Reaktion zum $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ bzw. $\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ lassen sich daher auch die unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnisse von 1 : 1 bis 2 : 1 zwischen H_2O und I_2 begründen (siehe Ausführungen zur Stöchiometrie).

Da die Umsetzung von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ mit Wasser zu $\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ nach diesen Versuchsergebnissen langsam erfolgt in Relation zur KF-Reaktion, sieht W.Fischer dies als Indiz dafür an, daß das SO_3 zunächst in freier Form vorliegt und dann rasch mit den Nucleophilen in der Lösung, z.B. Base, Alkohol, Wasser, reagiert.

Neben dem $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ -Komplex sind verschiedene andere Schwefeltrioxidaddukte tertiärer Basen bekannt, die bei Einwirkung von SO_3 oder SO_3 liefernden Substanzen wie ClSO_3H , ROSO_2Cl und SO_2Cl_2 auf tertiäre Basen wie Triäthylamin und Dimethylanilin als kristalline Produkte in der Kälte entstehen [47].

Auch mit Imidazol wird eine Komplexbildung unter normalen Bedingungen beobachtet [9]. Liegen Imidazol und SO_3 im Verhältnis 1 : 1 in einem inerten Lösemittel (z.B. Acetonitril oder Chloroform) vor, bildet sich Imidazol-N-sulfonsäure (Abb. 2-2a)). Bei einem Verhältnis von 2 : 1 wird die Säure durch die überschüssige Base deprotoniert und man erhält Imidazolium-imidazol-N-sulfonat ($(\text{HIm})^+(\text{ImSO}_3^-)$) (Abb. 2-2b)). Die pK_a -Werte der Verbindung wurden mit 5,12 (Imidazol-N-sulfonsäure) und 6,86 (protoniertes Imidazol) bestimmt [78].

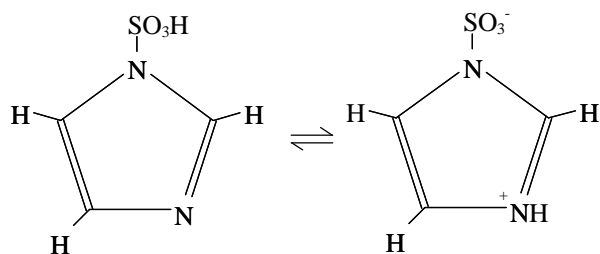


Abb. 2-2a.

Dissoziationsgleichgewicht der Imidazol-N-Sulfonsäure.

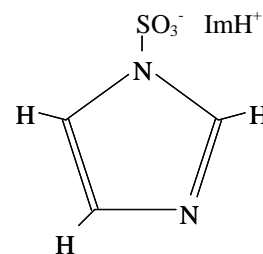


Abb. 2-2b.

Imidazolium-Imidazol-N-sulfonat.

Eine Sulfonierung von Imidazol am C-Atom erfolgt nur unter drastischen Bedingungen (3facher Überschuß an SO_3 , erhitzen).

Die SO_3 -Addukte reagieren mit allen Hydroxyverbindungen unter Bildung von Salzen (Alkylsulfate) nach (Gl. 2-16).

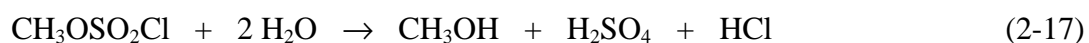


Die Reaktionsgeschwindigkeiten für diese Umsetzung sind durch die Reaktivität der Ausgangsstoffe bestimmt.

Aufgrund der unterschiedlichen Stabilitäten der SO_3 -Base-Addukte wird auch erklärbar, warum in aprotischen Lösemitteln in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Art der Base und Wasserkonzentration, unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse zwischen I_2 und H_2O beobachtet wurden. Entscheidend für die Stöchiometrie scheint hier die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den SO_3 -Addukten und Wasser bzw. das Verhältnis der Geschwindigkeiten zwischen SO_3 und Wasser sowie SO_3 und Base zu sein. So ist Imidazolium-N-sulfonat wesentlich stabiler als $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$, welches nur ein Säure-Base-Addukt nach Lewis darstellt. In einer wäßrigen Lösung mit einem pH -Wert zwischen 2 und 11 ist ImSO_3^- einige Tage haltbar. Beim Refluxieren seiner wäßrigen Lösung wandelt es sich innerhalb einer Stunde in Imidazoliumsulfat $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ um.

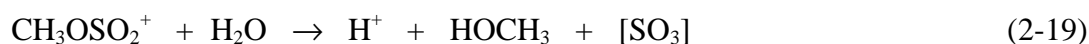
Aus methanolischen KF-Lösungen konnte W.Fischer nur geringe Mengen an Imidazoliumimidazol-N-sulfonat isolieren (3 %). Dies kann noch nicht als ausreichender Beweis für den Verlauf der KF-Reaktion über SO_3 angesehen werden. Eine intermediäre Bildung von SO_3 in der methanolischen KF-Lösung wäre für W. Fischer aber auch noch kein Beweis für seinen Reaktionsvorschlag über die Iodsulfonsäure, da sich auch bei einem Verlauf über Methylsulfid intermediär SO_3 bilden könnte. So vermutet er, daß bei der Oxidation von Methylsulfid durch Iod Iodsulfonsäuremethylester $[\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{I}]$ als Zwischenprodukt entstehen könnte, der ebenfalls in Substanz unbekannt ist. Gesichert ist aber auch hier die Existenz der anderen Halogenverbindungen. Besonders gut untersucht sind die Alkylchlorosulfate, die z.B. bei der Reaktion von Alkylsulfiten mit Cl_2 oder SO_2Cl_2 durch elektrophilen Angriff eines Cl-Atoms an das S-Atom des Sulfits entstehen. Die Darstellung kann außerdem durch Alkylierung von HOSO_2Cl oder durch nucleophile Substitution von Alkoholen mit Sulfurylchlorid erfolgen. Desweiteren gelingt die Synthese durch Addition von SO_2 an Alkylhypochlorite oder von SO_3 an Alkylchloride [2].

Alkylchlorosulfate zeigen eine sehr geringe Löslichkeit in kaltem Wasser, reagieren aber mit heißem Wasser nach (Gl. 2-17) .



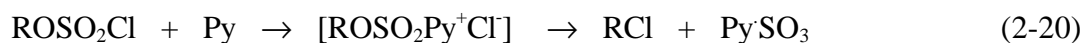
Hall ermittelte die thermodynamischen Daten für die Aktivierung der Hydrolyse [54]. Den dabei erhaltenen positiven Entropiewert interpretierte er als Indiz für einen Dissoziations-

mechanismus nach einer S_N1 -Reaktion. Demnach erfolgt bei Methylchlorosulfaten (Methoxysulfonylchloriden, Chlorsulfonsäuremethylester) zunächst eine Ionisation der S-Cl-Bindung, der sich ein schneller nucleophiler Angriff vom Sauerstoff des Wassermoleküls am C-Atom anschließt.



Hall hält das intermediäre Auftreten von SO_3 als Fluchtgruppe aufgrund seiner extremen Affinität zu H_2O für wahrscheinlich. Treibende Kraft für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist die Resonanzstabilisierung des Alkoxysulfonium-Kations [17]. Mit zunehmender Größe des Restes R (z.B. Neopentylderivat) wird eine simultane Bindungslockerung zwischen C-O und S-Cl wahrscheinlich, da auch OSO_2Cl^- eine sehr gute Fluchtgruppe ist. Außerdem können je nach Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse verschiedene Nebenprodukte auftreten, worauf später noch eingegangen wird.

Mit Pyridin reagieren Alkylchlorosulfate zu Alkylchloriden und PySO_3 . Als Intermediat wird ein Salz gebildet [17, 56].



Vergleicht man die Fluchtgruppeneigenschaften der Halogenide und Halogensulfate, stellt man fest, daß I^- ein stärkeres Nucleophil als Cl^- ist, aber ClSO_3^- eine größere nucleophile Aktivität besitzt als ISO_3^- . Das bedeutet, daß Iodsulfonsäure bzw. Iodsulfonsäuremethylester schneller unter Abspaltung von I^- und SO_3 dissoziieren sollten als ihre Chloranaloga. Allerdings ist fraglich, ob sich $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{I}$ ähnlich verhält und unter ähnlichen Reaktionsbedingungen entsteht wie sein Chloranalogon bzw. ob es überhaupt existiert.

Die intermediäre Bildung von SO_3 bei der KF-Reaktion ist nach W.Fischer ein Beispiel für einen allgemeineren Reaktionstypus, bei dem aus verschiedenen Derivaten des 6-wertigen Schwefels SO_3 abgespalten wird. Ein Beispiel aus der Literatur stammt von Candlin und Wilkins [22]. Sie untersuchten die Hydrolyse von Hydroxylamintrisulfonaten ($\text{R} = \text{SO}_3^-$) und Hydroxylamin-NO-disulfonaten ($\text{R} = \text{H}$) und stellten folgenden Reaktionsmechanismus auf:



Aus den vorangegangenen Überlegungen und verschiedenen experimentellen Befunden kann man schlußfolgern, daß W.Fischers Vermutungen vom Verlauf der Bunsen-Reaktion über die Oxidation von Hydrogensulfit und SO_3 als Zwischenprodukt plausibel sind. Die Bildung von HSO_3I ist dabei aber fragwürdig. Allerdings könnte mit dem Zerfall der Iodsulfonsäure die SO_3 -Bildung in wäßrigen und aprotischen Medien erklärt werden.

In Methanol als Solvens ist die Isolierung geringer Mengen an Natrium-imidazol-N-sulfonat als Beweis für eine SO_3 -Entstehung nicht ausreichend. Scholz, Verhoef und Barendrecht nahmen die Bildung und anschließende Hydrolyse eines Iod-Methylsulfit-Komplexes an, trafen aber keine detaillierten Aussagen über den weiteren Reaktionsverlauf. Ein mögliches Intermediat wäre der von W.Fischer als Nebenprodukt vermutete Ester $[\text{ROSO}_2\text{I}]$. Nach Ionisation der S-I-Bindung könnte der Angriff von Wasser an den Rest ROSO_2^+ erfolgen. Nicht auszuschließen wäre auch ein weiterer Zerfall in SO_3 und R^+ .

Allerdings muß an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß es sich bei den Intermediaten mit einer S-I-Bindung um reine Spekulation handelt.

Am Schluß dieses Kapitels sind die möglichen Reaktionswege in einem Schema dargestellt (Abb. 2-4).

2.3 Die oxidierende Spezies in der KF-Lösung

Eine andere Frage, die noch diskutiert werden muß, ist diejenige nach dem angreifenden Elektrophil.

W.Fischer vermutet I^+ als oxidierende Spezies, die durch Disproportionierung von I_2 entstanden ist. Bei Verwendung der I^+ -enthaltenden Verbindung N-Iodsuccinimid als Titrationmittel erhielt er im Vergleich zu den konventionellen Iodlösungen gleiche Titrationsergebnisse und kürzere Titrationszeiten. Die ersten Vermutungen über die Reaktion von I^+ stammen von Seel, der die Bildung von IOH durch die Reaktion von Iod mit Wasser in Anwesenheit von Pyridin für wahrscheinlich hielt [117].

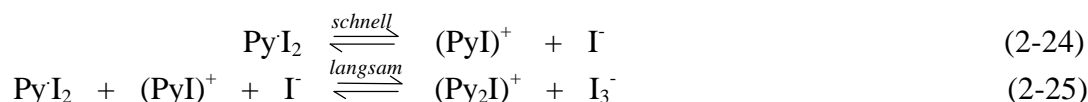
Die meisten Autoren gehen jedoch von den Erkenntnissen Verhoefs und Barendrechts aus, wonach unter normalen KF-Bedingungen I_2 und I_3^- reagieren [128]. Dies wird auch für die Bunsen-Reaktion angenommen [16, 137]. Nur im basischen Bereich wird eine Beteiligung von I^+ für wahrscheinlich gehalten, da hier eine verstärkte Disproportionierung der Iodmoleküle stattfindet (siehe Kinetikteil [110]). So vermutet Cedergren bei Anwesenheit größerer Mengen Imidazol die Bildung von Hydrolyseprodukten des Iods („IOH“) und von Iod-Imidazol-Komplexen (Im_2I^+), die ebenfalls an der Redoxreaktion teilnehmen [26].

Die verschiedenen Farben von Iodlösungen sind auf schwache Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zurückzuführen. In Alkoholen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, SO_2 und Ketonen liegen braune Lösungen vor aufgrund der Bildung von charge-transfer-

Komplexen $X_2 \cdots S \rightleftharpoons X_2^+ S^-$. In stärker polaren Lösemitteln führt die starke Wechselwirkung zwischen Halogen und Donor zur Dissoziation der Ionen, die Lösungen werden elektrisch leitend [30, 49].

Von besonderem Interesse für die KF-Reaktion ist das Verhalten von Iod gegenüber aliphatischen und aromatischen Aminen. Am ausführlichsten wurden bisher der Iod-Pyridin-Komplex sowie der Iod-Triethylamin-Komplex untersucht.

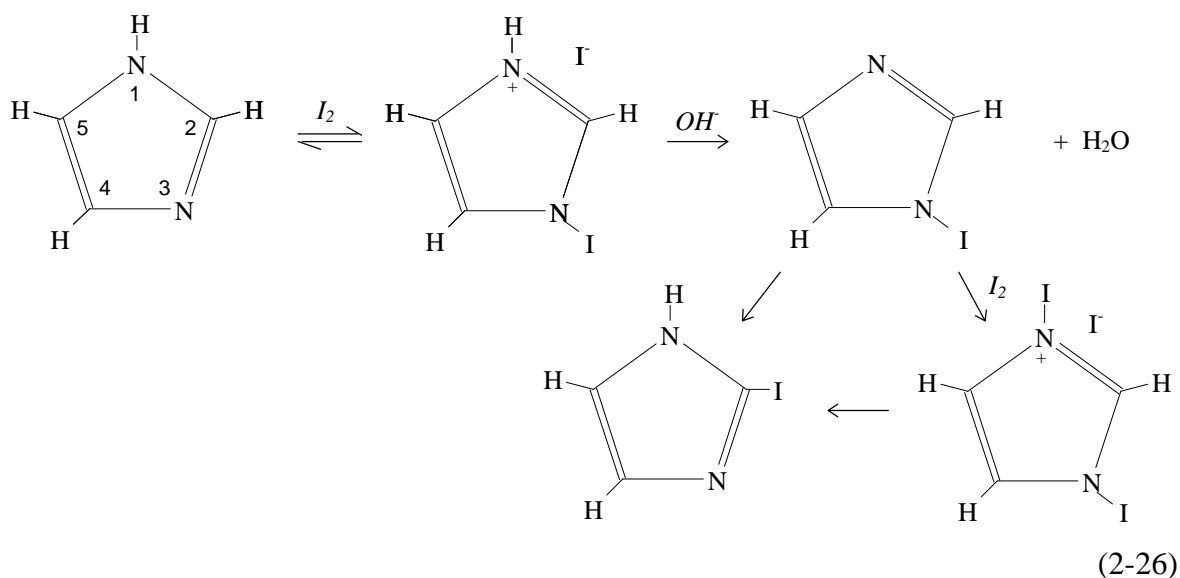
Aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen und mittels Ionenaustauschern wurde die teilweise Disproportionierung von Iod in Pyridin-haltigen Lösungen in $(\text{PyI})^+$ und I^- vermutet [8]. Mulliken beschrieb die im Gleichgewicht vorliegenden Verbindungen als „inner complex“ (PyI^+) und „outer complex“ (PyI_2) [85]. Von Popov wird die Bildung von Py_2I^+ nach Aufnahme von Absorptionsspektren diskutiert [96]. Die Existenz von Verbindungen wie $\text{Py}_2 \cdot \text{IClO}_4$ und $\text{Py}_2 \cdot \text{INO}_3$ ist ein weiteres Indiz dafür, daß positives Iod die Koordinationszahl 2 haben kann. Ginn und Wood beobachteten, daß die Leitfähigkeit beim Zusammengeben von Iod und Pyridin in Acetonitril langsam ansteigt und schlugen folgenden Disproportionierungsmechanismus vor [48]:



Schuster und Roberts stellten schließlich mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Studien von Lösungen aus I_2 bzw. ICl und Pyridin bzw. Pyridinderivaten fest, daß die Bildung der verschiedenen Spezies (charge-transfer-Komplex, 1: 1-Komplex oder N-Iododipyridinium-salz) von Faktoren wie Basizität des Pyridins, Lewisazidität des Halogens, Polarität des Solvens und relative Donor-Acceptor Konzentration abhängig ist [115]. Hasegawa et al. vermuten die Dissoziation von Iod und Brom in Halogenosulfinat-Ionen und Halogenkationen im Pyridin- SO_2 -System [56]. In den allgemeinen Lehrbüchern der anorganischen Chemie wird vereinfacht die Dissoziation des $\text{Py} \cdot \text{I}_2$ -Komplexes in Py_2I^+ und I_3^- angegeben [30, 49].

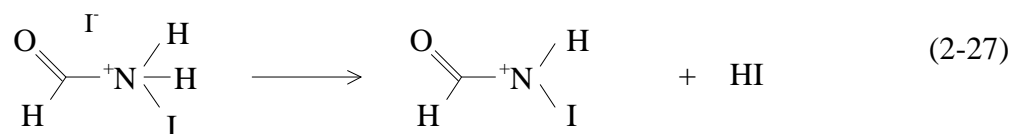
Auch mit Triethylamin bildet Iod einen 2 : 2 Komplex $(\text{Et}_3\text{N} \cdots \text{I} \cdots \text{NEt}_3)^+ \text{I}_3^-$, der sich im Gleichgewicht mit dem 1 : 1-Komplex $(\text{Et}_3\text{NI})^+ \text{I}^-$ befindet [55, 108]. Neueste Untersuchungen zur Komplexbildung zwischen Iod und aliphatischen Aminen stammen von Gündüz und Tastekin [51]. Bei der konduktometrischen Titration von primären, sekundären und tertiären Aminen in Acetonitril mit Iodlösung (I_2/n -Heptan) erhielten sie unterschiedliche Endpunkte, die sie den verschiedenen Iodspezies mit verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen zuordneten. Die (Poly)Halogenid-Ionen (I^- , I_3^- , I_5^- , I_7^-) wiesen sie dabei durch UVIS-Spektroskopie nach. Die Entstehung von positivem Iod enthaltenden Kationen $[\text{R}_3\text{N-I-NR}_3]^+$ ($\text{R} = \text{H}$ bzw. Alkylrest) konnten sie nicht direkt beweisen, sondern nur aus den stöchiometrischen Verhältnissen ableiten.

Die Frage ist nun, ob sich daraus das Verhalten von Iod gegenüber Imidazol ableiten läßt. Über Komplexbildungen zwischen Iod und Imidazol werden in der Literatur keine Angaben gemacht. Es wird erwartet, daß hier ebenfalls Iod an den Stickstoff des Imidazols komplexiert wird. In einer KF-Lösung sollten sich dann bei entsprechend hohen Imidazolkonzentrationen und hohen pH -Werten analog den bekannten Pyridin-Iod-Komplexen ($[\text{PyI}^+]$ und $[\text{Py}_2\text{I}^+]$) $[\text{ImI}^+]$ und/oder $[\text{Im}_2\text{I}^+]$ bilden. Zu beachten ist aber, daß der Imidazolring leichter elektrophil angreifbar ist als Pyridin. Die Iodierung verläuft leicht unter basischen Bedingungen [110]. Untersuchungen zum Mechanismus der Iodierung wurden z.B. von Brunings durchgeführt [14]. Aufgrund der Beobachtung, daß die Mono-Iodierung von Imidazol an C2, die Bromierung aber an C5 erfolgt und daß N-substituierte Imidazole keine farblosen Iodderivate bilden, nahm er für die Iodierung keinen einfachen elektrophilen Substitutionsmechanismus am C-Atom an. Vielmehr vermutete er zunächst eine Komplexbildung von Iod am Stickstoff. Der N-Iodokomplex soll sich dann in das stabilere 2-Iodimidazol umlagern (Gl. 2-26).



Die Iodierung von Imidazolderivaten bei höheren pH -Werten folgt nach Brunings einem anderen Mechanismus. Dafür spricht auch, daß Schöffski in basischen KF-Lösungen an C5 iodiertes Imidazol fand [110].

In den polaren Lösemitteln Formamid und DMF wird das I^+ wahrscheinlich ebenfalls teilweise kovalent am Stickstoff gebunden. Beim Formamid kann dabei Wasserstoff unter Bildung von HI abgespalten werden (Gl. 2-27).



Über die Art des angreifenden Elektrophils findet man in den allgemeinen Lehrbüchern der organischen Chemie widersprüchliche Aussagen. So nimmt Sykes bei der Chlorierung aromatischer Systeme an, daß selbst der Einsatz eines Katalysators (Lewissäure) nicht zur Bildung eines freien Cl^+ führt [125]. Nach Beyer und Walter fungiert im Grenzfall das Halogen-Kation als substituierendes Agens. In Anwesenheit einer Lewissäure, z.B. FeCl_3 , soll eine Dissoziation in Cl^+ und FeCl_4^- erfolgen [7]. Genauere Betrachtungen stellt Taylor an [126]. Er schließt ein X^+ bei der Chlorierung und Bromierung aus. Für die Iodierung werden allerdings Beispiele zitiert, bei denen positive Iodspezies (I^+ oder solvatisierte Derivate) vermutet werden (z.B. HOI in Gegenwart eines Gemisches starker Säuren oder bei Anwesenheit von Silbersalzen in starken Säuren). Auch Roedig vermutet, daß Iodkationen und Iodmoleküle als Elektrophile bei der Iodierung von Heterocyclen mit aromatischem Charakter agieren [100]. Insgesamt wurde die Halogenierungsreaktion hinsichtlich der Art des angreifenden Elektrophils wenig untersucht.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine verstärkte Disproportionierung von Iod in basischen Lösungen stattfindet. Dabei bilden sich Hydrolyseprodukte des Iods „ HOI “ und bei Anwesenheit geeigneter Basen Iod-Base-Komplexe. Unklar ist, ob ein I^+ auch in freier Form kurzzeitig in der Lösung vorkommen kann. Bei pH -Werten von kleiner als 7 wird die Disproportionierung stark zurückgedrängt und es sollte in Abhängigkeit vom Lösemittel nur ein verschwindend geringer Anteil von I^+ bzw. solvatisierter Derivate existieren.

Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, daß unter KF-Bedingungen I^+ das oxidierende Agens darstellt. Zudem liegt während der KF-Titration ein großer Überschuß an Iodid vor, der I^+ sofort abfangen sollte. Als oxidierende Spezies kommen damit in erster Linie I_3^- und I_2 in Frage.

2.4. Einordnung der aus dem KF-System und der Bunsen-Reaktion gewonnenen kinetischen Daten

2.4.1 Die Kinetik der KF-Reaktion

Die Kinetik der KF-Reaktion wurde in früheren Arbeiten ausführlich mittels elektrochemischer und optischer Methoden untersucht. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß stets die Abnahme der Iod- bzw. Triiodid-Konzentration verfolgt wurde.

Reaktionsordnung

Cedergren veröffentlichte die ersten reaktionskinetischen Arbeiten [23, 24, 25]. Er bestimmte mittels potentiometrischer Messungen die Reaktionsgeschwindigkeit im System

Methanol-SO₂-I₂-Pyridin und stellte eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Einzelkomponenten SO₂, I₂ und H₂O fest. Das formulierte Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz

$$-dc(I_2)/dt = k_3 c(I_2) c(SO_2) c(H_2O) \quad (2-37)$$

ist mit allen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen im Einklang, wenn die Voraussetzung erfüllt ist, daß Iod, SO₂ und Wasser im bzw. vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an der Umsetzung teilnehmen.

Verhoef und Barendrecht bestätigten die Ergebnisse Cedergrens mit einer modifizierten coulometrischen Meßzelle sowie mit einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode [128]. Sie untersuchten weiterhin den Einfluß verschiedener Parameter, wie *pH*-Wert, Iodid- und Wasserkonzentration, auf die KF-Reaktion.

Einfluß der Wasserkonzentration

Bei $c(H_2O) > 1 \text{ mol L}^{-1}$ und *pH* 7 stellten Verhoef und Barendrecht in einer methanolischen KF-Lösung eine erhöhte Teilnahme von Wasser an der Gesamtreaktion fest. Damit stieg auch die Reaktionsordnung bzgl. Wasser.

Eine Erhöhung der Reaktionsordnung bzgl. H₂O tritt nach Scholz durch die Teilnahme der Bunsen-Reaktion auf. W.Fischer erklärt die Beobachtung mit der Konkurrenz zwischen Alkoholyse und Hydrolyse von SO₃.

pH-Abhängigkeit

Ein wichtiges Ergebnis der Untersuchungen von Verhoef und Barendrecht war die Feststellung, daß die Geschwindigkeitskonstante bei *pH* < 5 logarithmisch mit kleiner werdendem *pH*-Wert sinkt. Zwischen *pH* 5 und 8 bleibt k_3 annähernd konstant, steigt dann aber wieder an, wenn auch in geringerem Maß als bei den niedrigen *pH*-Werten (Abb. 2-3).

Aus der *pH*-Abhängigkeit leiteten Verhoef und Barendrecht ab, daß ein basisches Sulfitanion an der Reaktion beteiligt sein muß. Dabei vermuteten sie, daß nicht das Hydrogensulfit sondern das Methylsulfit oxidiert wird. Sie bestimmten die Gleichgewichtskonstante für das System



mit $K = 10^{-5,1} \text{ mol L}^{-1}$ bei $c(I) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Die *pH*-Abhängigkeit der KF-Reaktion ist also nach Verhoef darauf zurückzuführen, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Methylsulfitgehalt erhöht und ihren maximalen Wert bei *pH* 5 bis 6 erreicht, wenn alles SO₂ als Methylsulfit vorliegt. Danach bleibt sie annähernd konstant. Der erneute Anstieg der Geschwindigkeit bei *pH* > 8 hängt dann vermutlich mit der stärkeren Disproportionierung

der Iodmoleküle zusammen, da I^+ schneller reagiert als I_2 bzw. I_3^- . Auf diesen Erkenntnissen beruht auch der von Scholz aufgestellte Reaktionsmechanismus.

Da sich beim Übergang von Wasser zu Alkoholen die Dissoziationskonstanten von Säuren nach höheren pK_a -Werten verschieben, läßt sich die pH -Abhängigkeit der KF-Reaktion aber auch mit Hilfe der Vorschläge von W. Fischer erklären. So könnte der Wendepunkt der $\log k$ - pH -Kurve bei pH 5 ebenso mit dem ersten pK_a -Wert von H_2SO_3 korreliert werden. Der weitere Anstieg der Geschwindigkeit bei $pH > 8$ könnte dann neben der Teilnahme von I^+ auch auf die Oxidation von SO_3^{2-} durch Iod zurückzuführen sein.

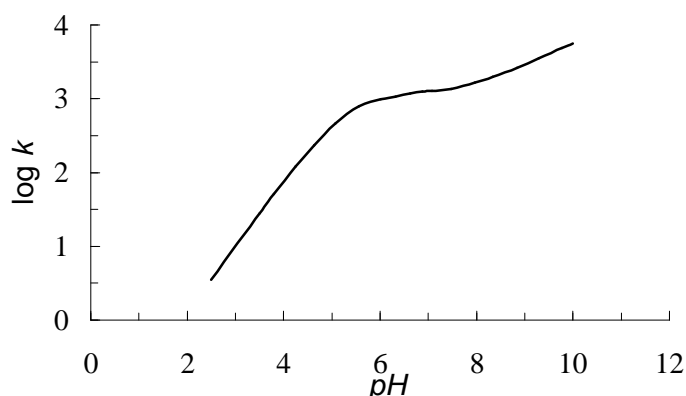


Abb. 2-3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_3 vom pH -Wert.

Einfluß der Base

Die Art der Base hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit in methanolischen KF-Lösungen. Verhoef und Barendrecht ermittelten gleiche Geschwindigkeitskonstanten bei pH 6 in Reagenzien, die mit Dichloroacetat, Salicylat und Pyridin gepuffert waren. Wünsch und Seubert erhielten vergleichbare Ergebnisse mit Imidazol. Die Base greift also nicht direkt in das Reaktionsgeschehen ein, sondern dient nur zur Pufferung des Systems.

Auch die Konzentration der überschüssigen Base schien nach früheren Erkenntnissen keinen meßbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hauptreaktion auszuüben [23, 118]. Orädd und Cedergren stellten jedoch jüngst fest, daß bei $pH > 7$ Imidazolgepufferte Reagenzien ein anderes Verhalten zeigen [90]. Sie beobachteten einen starken Anstieg der Geschwindigkeit bei Anwesenheit von überschüssigem, nichtprotoniertem Imidazol. Bei Erhöhung der Imidazolkonzentration von 0 bis 7 mol L^{-1} wuchs sie um 5 Größenordnungen. Dabei stieg die Geschwindigkeitskonstante zwischen pH 7 und 10 mit dem Quadrat der unprotonierten Imidazolkonzentration. Bei Bestimmung der Reaktionsordnung erhielt Cedergren nur dann eine Kinetik 1. Ordnung bzgl. H_2O , SO_2 und I_2 , wenn die Konzentration an nichtprotoniertem Imidazol gering war. Bei Imidazolkonzentrationen $> 2 \text{ mol L}^{-1}$ gilt dies nur unter der Voraussetzung, daß $[Im]_{\text{frei}}/[ImH^+] \approx 4$ ist. Im Intervall von $2 - 8 \text{ mol L}^{-1}$ Imidazol wird dagegen meist für Iod eine Ordnung von 0,5 und bzgl. H_2O ein Wert zwischen 0,5 und 1 er-

halten. Erklärt werden diese Beobachtungen mit der Bildung von Im_2I^+ bei hohen Imidazol-konzentrationen, das neben I_2 und I_3^- als oxidierende Spezies fungieren soll. Da I^+ wesentlich reaktiver ist als I_2 , steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an. Unter Einbeziehung der Vorstellungen von W.Fischer wird außerdem vermutet, daß die Reaktion im basischen Milieu auch über HSO_3^- oder SO_3^{2-} verläuft. Extreme Reaktionsbedingungen können also zu Abweichungen der Reaktionsordnung und Stöchiometrie führen.

Einfluß der Iodidkonzentration

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Iodidkonzentration in der Lösung wurde von Verhoef und Barendrecht folgendermaßen erklärt [128]. Wegen des Gleichgewichts



welches stark auf der Seite des Triiodids liegt ($K(\text{I}_3^-) = 2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$), existieren zwei verschiedene oxidierende Spezies mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten $k(\text{I}_2)$ und $k(\text{I}_3^-)$. Damit setzt sich k_3 folgendermaßen zusammen

$$k_3 = k(\text{I}_3^-) + k(\text{I}_2) / [K c(\text{I}^-)] \quad (2-40)$$

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen $1/c(\text{I}^-)$ und k_3 kann somit auf die individuellen Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation durch I_2 und I_3^- geschlossen werden. Es wurde festgestellt, daß freies Iod sehr viel schneller reagiert als Triiodid (siehe auch Tab. 2-2). Dies läßt sich damit erklären, daß sich das neutrale I_2 -Molekül wesentlich leichter dem Methylsulfitanion nähern kann als das negativ geladene I_3^- -Ion. Ein höherer Anteil an Iodid verschiebt das Gleichgewicht zwischen Iod und Triiodid noch weiter auf die Seite des Triiodids und sorgt somit für eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies gilt auch für die Nebenreaktionen. Die Anwesenheit von Iodid wirkt stabilisierend im KF-Reagenz und verlangsamt den Titerabfall.

W. Fischer erklärt die Proportionalität zwischen k_3 und $1/c(\text{I}^-)$ hingegen durch die Erniedrigung der I^+ -Konzentration bei hohen Iodidkonzentrationen unter Bildung von I_2 .

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Es stellt sich nun die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der KF-Reaktion. Ein kinetischer Isotopeneffekt bei Ersetzen von H_2O durch D_2O wurde von Seubert nicht festgestellt. Wasser kann also nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sein.

Der Mechanismus nach W. Fischer über HSO_3^- steht im Einklang mit dieser Beobachtung, wenn man annimmt, daß die intermediäre Bildung von HSO_3I der langsamste Schritt ist. Es wurde aber festgestellt, daß die Bildung von HSO_3^- in einer methanolischen SO_2 -Lösung bei Zugabe von H_2O langsam erfolgt [88, 107]. Verläuft die Reaktion aber über HSO_3^- , sollte

dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein und mit D₂O sollte ein Isotopeneffekt meßbar sein.

Für den Mechanismus nach Scholz über das Methylsulfit kommen als geschwindigkeitsbestimmende Schritte die Addition von Iod an Methylsulfit oder die Hydrolyse des Zwischenproduktes (CH₃OSO₂I₂⁻ oder CH₃OSO₂I) in Betracht. Letztere müßte allerdings einem Mechanismus einer S_N1-Reaktion folgen, um einen kinetischen Isotopeneffekt auszuschließen. Mit CH₃OSO₂I als Intermediat ist dies sehr wahrscheinlich, da auch die Hydrolyse von CH₃OSO₂Cl einer Reaktion erster Ordnung folgt und ein ermittelter positiver Entropiewert auf einen Dissoziationsmechanismus ohne Addition von Wasser im Übergangszustand hindeutet (siehe S.14 [54] und Tab. 2-3).

Temperaturabhängigkeit

Bei der KF-Reaktion erfolgt ein starker Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur. Verhoef und Barendrecht stellten bei Untersuchungen in methanolischen KF-Lösungen fest, daß nur $k(I_3^-)$ und $K(I_3^-)$ temperaturabhängig sind, während $k(I_2)$ von der Temperatur fast unbeeinflusst bleibt. Mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung berechneten sie die Aktivierungsenthalpien für I₂ und I₃⁻ mit $(2,2 \pm 1,7)$ kJ mol⁻¹ bzw. (34 ± 5) kJ mol⁻¹. Der geringe Wert für I₂ begründet dessen hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Aktivierungsentropien wurden für I₂ mit (-100 ± 15) J K⁻¹mol⁻¹ und für I₃⁻ mit (-80 ± 20) J K⁻¹mol⁻¹ vergleichbare Werte ermittelt, was ein Hinweis darauf ist, daß der gleiche Übergangszustand durchlaufen wird [128].

Einfluß des Lösemittels

Bei Alkoholen mit geringeren protischen Eigenschaften als Methanol wird die Bildung von Hydrogensulfit im Gleichgewicht $ROSO_2^-/SO_2/HSO_3^-$ begünstigt, auch wenn Alkylsulfit immer noch im Überschuß vorliegt. Scholz untersuchte diese Gleichgewichtsverschiebungen genauer. Nach seinen Auffassungen gewinnt die Bunsen-Reaktion mit einer erhöhten Bildung von HSO₃⁻ im Gleichgewicht einen stärkeren Einfluß an der Gesamtreaktion, was eine Erhöhung der Reaktionsordnung bzgl. Wasser zur Folge hat. Im Gegensatz dazu vermuten Orädd und Cedergren gleiche Reaktionsordnungen bzgl. Wasser in der KF-Reaktion unabhängig vom Lösemittel [28].

Bei Untersuchung der Kinetik in 1-Propanol zeigte sich, daß sich hier die Geschwindigkeit der KF-Reaktion um die Hälfte gegenüber methanolischen Lösungen verringert. Nach dem Mechanismus von W. Fischer läßt sich dies zum einen mit einer geringeren Disproportionierung von Iod (und damit einer kleineren I⁺-Konzentration) in Propanol gegenüber Methanol erklären. Zum anderen hat Propanol eine geringere Dielektrizitätskonstante als Methanol, was sich auf die Stärke der Solvation der reagierenden Ionen auswirkt. Läuft die Reaktion nach Scholz ab, müßte sich entweder der Iod-Propylsulfit-Komplex langsamer bilden als der

entsprechende Methylkomplex oder die Hydrolysegeschwindigkeit des Komplexes müßte geringer sein. Diesbezügliche kinetische Daten fehlen aber.

Bei Zusatz von Chloroform zu methanolischen KF-Lösungen wurde eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet [27, 118]. Als Ursache vermutet Seubert hier eine stärkere Verschiebung des Iod-Triiodid-Gleichgewichts auf die Seite des schneller reagierenden Iods. Gleichzeitig sollte die Anwesenheit von Chloroform die Solvatationseigenschaften der Lösung sowie die Lage des $\text{SO}_2/\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Gleichgewichtes beeinflussen.

In Tabelle 2-1 sind die beobachteten Abhängigkeiten der Kinetik der KF-Reaktion sowie die beiden Reaktionsmechanismen - die Oxidation von Methylsulfit nach Scholz und die Oxidation von Hydrogensulfit nach W.Fischer- gegenübergestellt.

Tab. 2-1. Vergleich der Reaktionsmechanismen hinsichtlich ermittelter kinetischer Daten für die KF-Reaktion.

Parameter	Oxidation von CH_3SO_3^- (Scholz)	Oxidation von HSO_3^- (W. Fischer)
Reaktionsordnung 1. O. bzgl. H_2O , SO_2 , I_2	+	+
<i>pH</i> -Abhängigkeit Plateau zwischen 5,5 und 8	+	?
	Wendepunkt entspricht $pK_a(\text{CH}_3\text{SO}_3^-) = 5,1$	Erklärung durch Verschiebung des $pK_a(\text{H}_2\text{SO}_3)$ bei Übergang von Wasser auf Methanol
Einfluß der Base Anstieg von k_3 bei <i>pH</i> > 8	+	+
	stärkere Disproportionierung von I_2 , I^+ reagiert schneller	höhere Konzentration von I^+ Bildung von SO_3^{2-}
Einfluß der Iodidkonzentration $k_3 \sim 1/c(\text{I}^-)$	+	+
	$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$	$\text{I}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$
Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Wasserkonzentration	+	?
	Beteiligung der Bunsen-Reaktion bei $c(\text{H}_2\text{O}) > 1 \text{ mol L}^{-1}$	Konkurrenz zwischen H_2O und Methanol um SO_3 , sollte aber keine Auswirkungen auf Kinetik haben
geschwindigkeitsbestimmender Schritt (kein kinetischer Isotopeneffekt mit D_2O $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ nicht beteiligt)	?	+
	Addition von I_2 an CH_3SO_3^- oder Hydrolyse des Iod-Methylsulfit-Komplexes ($\text{S}_{\text{N}}1$)	Bildung von HSO_3I
Einfluß des LM auf die Geschwindigkeit Formamid - Erhöhung Chloroform - Erhöhung 1-Propanol - Verringerung	+ direkte Erhöhung von $k(\text{I}_2)$ und $k(\text{I}_3^-)$ + Beeinflussung des I_2/I_3^- -Gleichgewichtes + geringere Bildungs- oder Hydrolysegeschwindigkeit des Iod-Propylsulfit-Komplexes	+ hohe Konzentration an I^+ ? Beeinflussung des $\text{SO}_2/\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Gleichgew. - geringere Disproportionierung von I_2 , SO_3 reagiert mit Propanol langsamer als mit Methanol (aber nicht geschwindigkeitsbest.)

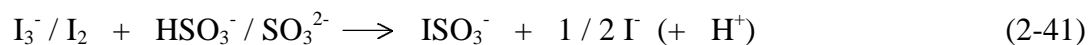
Bedeutung der Zeichen: + Beobachtung ist erklärbar mit entsprechenden Mechanismus ; ? Beobachtung evtl. erklärbar ; - nicht erklärbar

2.4.2 Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in wäßrigen Lösungen

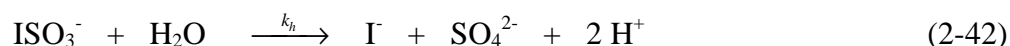
Bei Untersuchung der Kinetik der Bunsen-Reaktion in wäßriger Lösung zeigten sich die gleichen Abhängigkeiten von pH -Wert und Iodidkonzentration wie bei der KF-Reaktion. Verhoef und Barendrecht fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit k_2 in einer wäßrigen Lösung bis zu einem pH von etwa 2 ansteigt, wobei gilt $\log k_2 \sim pH$. Zwischen pH 2 und 5 bleibt k_2 annähernd konstant ($k_2 = 1,6 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ab pH 5,2 steigt die Geschwindigkeit wieder. Die Wendepunkte der erhaltenen $\log k_2 - pH$ -Stufenkurve korrespondieren hier mit den pK_a -Werten von H_2SO_3 ($pK_{1a} = 1,8$; $pK_{2a} = 5,2$ bei $c(I) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [8]). Die erhöhte Geschwindigkeit bei Bildung von SO_3^{2-} ab pH 5 läßt darauf schließen, daß SO_3^{2-} schneller mit Iod reagiert als HSO_3^- .

Mit 50 % Ethanol sank die Geschwindigkeit um 2 Größenordnungen auf $k_2 = 2,2 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion von HSO_3^- . Die pK_a -Werte von H_2SO_3 verschoben sich auf 2,3 bzw. 7,0. Bei pH 3,3 bestimmten Verhoef und Barendrecht die individuellen Geschwindigkeitskonstanten für I_2 und I_3^- (Tab. 2-2).

Die Reaktion zwischen Iod und Sulfit bzw. Hydrogensulfit in wäßriger Lösung ist außerdem ein Teilschritt im Landolt-System, welches aus einer sauren, wäßrigen Lösung von KIO_3 und Na_2SO_3 besteht, und wurde als solche ausführlich von v. Büнау und Eigen sowie von Yiin und Margerum untersucht. Im Gegensatz zu Verhoef und Barendrecht, die nur die Iodabnahme verfolgten, bestimmten sie zusätzlich die Hydrolysegeschwindigkeit des Zwischenproduktes. Folgender Mechanismus wird vorgeschlagen [16, 137]:



Hydrolyse:

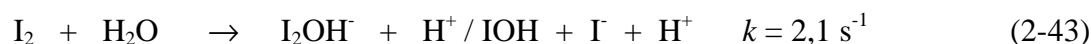


Die Iodkonzentration wurde in einer Strömungsapparatur bzw. mittels pulsed-accelerated-flow spectroscopy (PAF) verfolgt. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktion zwischen Iod und HSO_3^- bzw. SO_3^{2-} in wäßriger Lösung sehr schnell, d.h. annähernd diffusionskontrolliert erfolgt. Die Gleichgewichte für die verschiedenen Sulfitstufen sind dabei ständig eingestellt, was mittels Relaxationsmethoden bewiesen werden konnte. Auch die Einstellung der Polyhalogenid-Gleichgewichte läuft diffusionskontrolliert ab.

Die Hydrolysegeschwindigkeit des vermuteten Zwischenproduktes (ISO_3^- bzw. HSO_3I) nach (Gl. 2-42) bestimmten Yiin und Margerum, indem sie mit Hilfe der stopped-flow-Spektroskopie die Absorptionsänderungen bei 300 nm verfolgten. Dabei stellten sie fest, daß die Hydrolyse langsamer verläuft als die Reaktion zwischen Iod und Sulfit und einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus folgt, d.h. die Dissoziation des Iodsulfonsäure-Komplexes ist geschwindigkeitsbestimmend, während die Addition von Wasser sehr schnell erfolgt. Für den dissoziativen Prozeß spricht auch der erhaltene positive Wert für die Reaktionsentropie. Im Ge-

gensatz dazu wurde für die Hydrolyse von ClSO_3^- ein negativer Entropiewert ermittelt, was darauf hindeutet, daß H_2O im Übergangszustand aufgenommen wird [136] (Tab. 2-3). Ein möglicher Grund für das andere Verhalten von ISO_3^- ist die größere sterische Hinderung durch das Iodatome, die ein Angreifen des H_2O -Moleküls am Schwefelatom erschwert.

Als Nebenreaktion kann die Hydrolyse von Iod ablaufen. Ihr Einfluß ist unter normalen Bedingungen sehr gering, wie sich anhand der niedrigen Geschwindigkeitskonstante (Gl. 2-43 [16]) im Vergleich zu $k = 6300\text{-}74000 \text{ s}^{-1}$ der Hauptreaktion erkennen läßt. Im basischen Bereich kann sie jedoch als Konkurrenzreaktion auftreten (Gl. 2-44 [16]).



2.4.3 Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln

Zunächst wird erwartet, daß sich die Geschwindigkeit der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln aufgrund der geringen H_2O -Konzentration extrem gegenüber wäßrigen Lösungen verringert. Ein Wechsel des Lösemittels übt aber nicht nur einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, sondern kann auch den Mechanismus einer Reaktion verändern. So vermuten Matschiner und Schiewe analog zu den frühen Untersuchungen von Smith et al., daß in aprotischen Lösemitteln ein SO_2 -Amin-Addukt zum SO_3 -Amin-Addukt oxidiert wird. Das Amin soll hierbei eine zentrale Rolle spielen, während Iod für die Reaktion nicht mehr als mechanistisch notwendig erachtet wird, sondern nur noch als „Redoxmediator“ fungiert [77, 107].

Cedergren bestimmte die Geschwindigkeitskonstanten mit verschiedenen modifizierten KF-Reagenzien auf der Basis von Formamid bzw. Formamidderivaten. Er konnte allerdings keinen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten und der Geschwindigkeit feststellen. Mit Ausnahme von DMF konnte aber die Basizität der Reagenzien direkt mit der Geschwindigkeit korreliert werden. Der Ersatz von Methanol durch 20 % DMF und 80 % Pyridin brachte eine Verringerung der Geschwindigkeit mit sich. Mit N-Methylformamid wurde dagegen eine Steigerung erreicht [25]. Zusätze von Formamid wirken sich am stärksten auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, beschleunigen aber auch in größerem Maße störende Nebenreaktionen [25, 110, 118]. Der Effekt wird auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt. So bewirkt Formamid nach den Auffassungen von Seubert eine Beschleunigung der Geschwindigkeitskonstanten von Iod und Triiodid, d.h. es greift direkt in die Reaktion ein. Danach müßten die entsprechenden Formamid- SO_2 -Analoge schneller oxidiert und hydrolysiert werden als Methylsulfit. W.Fischer führt die Beschleunigung der

KF-Reaktion durch Formamid auf einen höheren Anteil an I^+ zurück. Bewiesen ist, daß Triiodid in Formamid eine kleinere Stabilitätskonstante hat als in Methanol, wodurch sich ein höherer Anteil von schneller reagierenden Iodmolekülen im Gleichgewicht befindet [1, 88].

2.4.4 Vergleich der Ergebnisse aus KF- und Bunsen-Reaktion

Bei der KF-Reaktion in alkoholischen Medien und der Bunsen-Reaktion in wäßrigen Lösungen zeigten sich die gleichen Abhängigkeiten der Geschwindigkeit des Iodverbrauchs von der Iodidkonzentration und dem *pH*-Wert.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (Gl. 2-41) sind in Tabelle 2-2 den Werten für $k(I_2)$ und $k(I_3^-)$, die in einem Wasser/Ethanol-Gemisch und in Methanol erhalten wurden, gegenübergestellt. Ein direkter Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten ist hierbei nicht zulässig, da zum einen die Messungen jeweils unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden und zum anderen auch unterschiedliche Reaktionsordnungen vorliegen. Interessant ist allerdings das Verhältnis von $k(I_2)$ zu $k(I_3^-)$, welches mit den jeweiligen Stabilitätskonstanten von Triiodid korreliert werden kann.

In einer wäßrigen Lösung von Sulfit verläuft die Iodabnahme fast diffusionskontrolliert, während die Hydrolyse des Zwischenproduktes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. In methanolischen Lösungen erfolgt die Iodabnahme sehr viel langsamer. Ausgehend von den Vorstellungen W.Fischers wäre es also möglich, daß aufgrund der geringen HSO_3^- -Konzentration in der KF-Lösung die Addition von Iod an Hydrogensulfit geschwindigkeitsbestimmend wird.

Tab. 2-2. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von I_2 und I_3^- (Beachte unterschiedliche Reaktionsordnungen RO).

Lösemittel	Wasser ^{a)} (RO 2)	Wasser / Ethanol ^{b)} (RO 2)	Methanol ^{c)} (RO 3)
$k(I_2)$	$2,3 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ $1,8 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,73 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$8,12 \cdot 10^6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ $9,78 \cdot 10^6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$
$k(I_3^-)$	$2,2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ $1,8 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2,09 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$570 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ $540 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$
$k(I_2) / k(I_3^-)$	10^2	$8 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^4$ bzw. $1,8 \cdot 10^4$
$K(I_3^-)$	$7 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1}$	$7 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1}$	$2,3 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$

^{a)} Es wurden nur die Geschwindigkeitskonstanten mit HSO_3^- betrachtet, Ionenstärke 1,0 bzw. 0,5 mol L⁻¹, $\vartheta=22$ bzw. 25°C [16, 137]

^{b)} Wasser/Ethanol (50/50 v/v), *pH* 3,3, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [128]

^{c)} *pH* 6-7, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [110, 118]

Tab. 2-3. Vergleich kinetischer und thermodynamischer Daten für die Hydrolyse möglicher Intermediate der KF-Reaktion und ihrer Chloranaloga.

Spezies	ISO ₃ ⁻ bzw. HSO ₃ I [137]	ClSO ₃ ⁻ [136]	CH ₃ OSO ₂ Cl [54]
k_h / s^{-1}	298 (25°C) 130 (17°C) [59]	270	$5 \cdot 10^{-3}$ ^{a)}
$DH^\# / kJ mol^{-1}$	65	49	93
$DS^\# / J mol^{-1} K^{-1}$	21	-32	100

^{a)} Lösemittel: 86 % H₂O, 14 % Dioxan, 0,02 mol L⁻¹ NaOH, $\vartheta = 8,5$ °C

Nach den Ergebnissen von Verhoef und Barendrecht, wonach die Umsetzung von Iod mit Sulfid in wäßriger Lösung 100 mal schneller erfolgt als in einem Wasser-Ethanol-Gemisch (50/50 v/v) sollte in einem Gemisch aus Wasser und Methanol (50/50 v/v) höchstens 1 Teil Methylsulfat auf 100 Teilen Sulfat entstehen. Gefunden wurden von W. Fischer aber 48 % Methylschwefelsäure. Er erklärte dies damit, daß SO₃ bei der Dissoziation von HSO₃I frei wird und sowohl mit Methanol als auch mit Wasser reagiert. Andererseits hat SO₃ eine größere Affinität gegenüber Methanol als gegenüber Wasser, weshalb bei diesem Reaktionsverlauf mehr Methylsulfat als Sulfat entstehen müßte. Hier ergeben sich also einige Widersprüche. Mit dem bisherigen Wissen kann der Befund von W.Fischer also noch nicht geklärt werden.

Beim Reaktionsweg über das Methylsulfid ist noch nicht geklärt, welches der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Hydrolyse von CH₃OSO₂Cl erfolgt etwa doppelt so schnell wie von C₂H₅OSO₂Cl. Da in 1-Propanol die Geschwindigkeit der KF-Reaktion gegenüber methanolischen Medien um die Hälfte sank, könnte die Hydrolyse des Übergangszustandes der langsamste Schritt sein. Gleichzeitig muß die Hydrolyse wesentlich schneller erfolgen als die Alkoholyse, da sonst Dialkylsulfate gebildet werden. In Tabelle 2-3 sind die kinetischen und thermodynamischen Daten für die Hydrolyse der möglichen Zwischenprodukte gegenübergestellt. Auffällig ist die wesentlich geringere Geschwindigkeit für die Hydrolyse von CH₃OSO₂Cl gegenüber ClSO₃⁻. Der positive Entropiewert deutet auf einen dissoziativen Prozeß hin. In der Literatur existieren leider keine Vergleichsdaten für die Alkoholyse.

Unter Berücksichtigung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes lassen sich also für keinen der beiden Mechanismen befriedigende Erklärungen der experimentell bestimmten Kinetik bzgl. Wasser finden. Hierbei muß aber beachtet werden, daß es sich bei der KF-Reaktion um keine einfache einstufige Reaktion handelt, bei der Ordnung und Molekularität übereinstimmen. Bei komplizierteren Reaktionen läßt sich nicht unbedingt von der Reaktionsordnung auf den tatsächlichen Verlauf einer Reaktion schließen. Wie auch das

Beispiel der KF-Reaktion zeigt, führen verschiedene Modelle für den Reaktionsweg zu gleichen Reaktionsordnungen.

2.5 Nebenreaktionen in der Karl-Fischer-Lösung

In den Reagenzien selbst laufen verschiedene unerwünschte Reaktionen ab, die zur begrenzten Lagerstabilität der Lösungen beitragen. In Einkomponenten-Reagenzien führen iodverbrauchende Nebenreaktionen ohne die Anwesenheit von Wasser zum Titerabfall. Über die Ursachen des Titerabfalls in KF-Lösungen gibt es bisher nur Spekulationen.

Außerdem können während der KF-Titration in der Praxis Nebenreaktionen mit der zu titrierenden Probensubstanz auftreten. Diese sollen im folgenden nicht betrachtet werden.

Schon Karl Fischer vermutete, daß der Titer einer Lösung aus $\text{SO}_2\text{-I}_2\text{-Pyridin-Methanol}$ auch unter Wasserabschluß durch die Substitution von Wasserstoff durch Iod sinkt. In der Literatur existieren unterschiedliche Angaben über die Stärke der Titerabnahme. Auffällig ist aber, daß gerade frisch hergestellte Lösungen einen starken Titerabfall zeigen und daß die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen vom Lösemittel abhängig ist. So brachte der Ersatz von Methanol durch 2-Methoxyethanol große Fortschritte für die Herstellung stabiler Reagenzien [94]. Scholz stellte mit steigender Kettenlänge des Alkohols die Tendenz eines geringeren Titerabfalls fest. Mit verzweigten Alkoholen als Lösemittel wird die Nebenreaktion wieder beschleunigt [113].

Bei Untersuchung der *pH*-Abhängigkeit zeigen neutrale Lösungen die höchste Stabilität. Basische Lösungen zersetzen sich schneller als saure. Unterschiedliche Produkte beweisen, daß sich hier verschiedene Mechanismen überlagern.

In basischen Lösungen bilden sich bevorzugt iodierte Basen. Schöffski wies die Entstehung geringer Mengen an Monoiodimidazolen in neutralen KF-Lösungen nach [110]. Im System $\text{I}_2\text{-Imidazol-Formamid}$ wurden mono-, di- und triiodsubstituierte Imidazole sowie die diiodierte, alkylierte Base gefunden. Die Iodierung von Imidazol erfolgt durch den elektrophilen Angriff polarisierter Iodmoleküle bzw. durch I^+ . Da in basischen Medien eine stärkere Disproportionierung von Iod stattfindet, läuft hier die elektrophile Substitution bevorzugt ab (siehe Kap. 2.3).

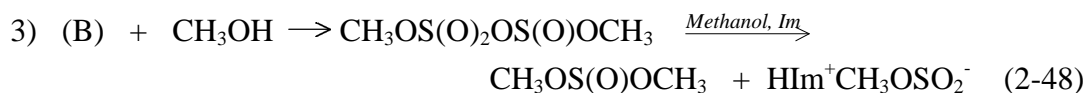
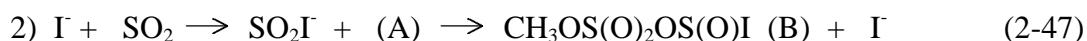
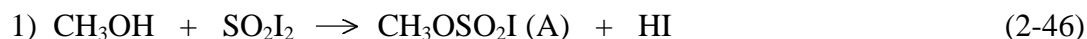
Die Entstehung von Dimethylsulfit wurde in neutralen und sauren Lösungen nachgewiesen [118]. Scholz vermutet hier eine langsame Veresterung von alkylschwefliger Säure durch Alkohol zu Dialkylsulfit (Gl. 2-45), deren Geschwindigkeit mit steigendem *pH*-Wert fällt.



Dabei entstehendes Wasser wird sofort durch Iod umgesetzt und sorgt so für die Titerabnahme der KF-Lösung. Art der Base und Iodkonzentration scheinen keinen Einfluß auf diese Reaktion auszuüben.

Seubert untersuchte die Kinetik der Dimethylsulfidbildung. Anhand der Ergebnisse folgerte er jedoch, daß kein einfacher Veresterungsmechanismus stattfinden kann. Vielmehr begründete er seine Ergebnisse mit dem von Hasegawa entwickelten Mechanismus [56].

Hasegawa et al. stellten Dialkylsulfite in hohen Ausbeuten aus Alkoholen im System Pyridin-SO₂-I₂ bei Raumtemperatur dar. Bei Einsatz von Iodsuccinimid oder Tetraethylammoniumiodid anstelle von I₂ gelang die Synthese nicht. Mit Br₂ anstelle von I₂ wurden neben Dialkylsulfid auch Alkylbromid und Olefin als Nebenprodukte isoliert. Aus den Untersuchungsergebnissen zum Verhalten von Alkylchlorosulfaten im Pyridin-SO₂-System schlossen Hasegawa et al. auf die Bildung des Intermediats RO-SO₂-OS(O)Cl. Ein analoges Zwischenprodukt vermuten sie für die Dialkylsulfidbildung aus Alkoholen und Iod. Dabei soll sich Iod in flüssigem SO₂ wie Sulfuryliodid verhalten und mit dem Alkohol einen Ester (Iodsulfonsäuremethylester-A) bilden. Durch die Dissoziation von I₂ in flüssigem SO₂ in ISO₂⁻ und I⁺ steht in der Lösung ein Nucleophil zur Verfügung, das sich an den Ester anlagern kann unter Bildung von RO-SO₂-OS(O)I. In Anlehnung an den Hasegawa-Mechanismus vermutet Seubert folgenden Reaktionsverlauf für die Nebenreaktion:



Ob dieser Mechanismus jedoch auf KF-Lösungen übertragen werden kann, bleibt fraglich. Im Unterschied zu KF-Reagenzien, wo der Alkohol als Lösemittel fungiert, verwendete Hasegawa für seine Untersuchungen SO₂ in Pyridin als Lösemittel, der entsprechende Alkohol wurde nur in stöchiometrischer Menge eingesetzt.

Nicht geklärt ist zudem die Existenz von Sulfuryliodid. In Substanz ist SO₂I₂ bisher nicht bekannt. Die intermediäre Beteiligung von SO₂I₂ an der KF-Reaktion wird aber schon verschiedentlich diskutiert [6]. Belcher und West stellten fest, daß sich eine Lösung aus SO₂ und Br₂ unter bestimmten Bedingungen wie Sulfurylchlorid SO₂Cl₂ verhält. In alkoholischen Solventien ist dieses Reagenz nicht stabil, so daß es für eine Wasserbestimmung nach Karl Fischer nicht eingesetzt werden kann. Da alkoholische Lösungen von SO₂ und I₂ relativ stabil sind, verneinten die Autoren ein Auftreten von SO₂I₂ im Gleichgewicht [124].

Für den Mechanismus von Seubert spricht, daß die hohe Reaktionsgeschwindigkeit von I₂ sowie das Ansteigen der Geschwindigkeit der Nebenreaktion bei hohen SO₂-Konzentra-

tionen bzw. niedrigen pH-Werten begründet werden kann, da dadurch die SO_2I_2 - Bildung begünstigt wird.

Auch W.Fischer führte verschiedene Untersuchungen zu den Nebenreaktionen in der KF-Lösung durch. Er vermutet, daß die Anlagerung von Iod an das im Überschuß vorliegende Methylsulfit langsamer erfolgt als die Reaktion mit HSO_3^- und deshalb nur als Nebenreaktion abläuft. Dabei soll sich intermediär ein Iodsulfonsäuremethylester (Alkyliodosulfat) bilden, wie schon von Hasegawa, allerdings auf einem anderen Reaktionsweg, formuliert. Durch den Zerfall des Esters könnten Methyljodid und SO_3 entstehen.



Die Bildung von Dimethylsulfit erklärt er durch eine Fragmentierung des Esters mit Übertragung der Methylgruppe auf das Methylsulfitanion.



Mit diesem Vorschlag ist jedoch die *pH*-Abhängigkeit der Dimethylsulfitbildung nicht zu verstehen.

Bei Untersuchung der Titerstabilität verschiedener KF-Lösungen fand W.Fischer in KF-Reagenzien auf Basis von Methanol nur Methyljodid als Nebenprodukt, mit *t*-Butanol *t*-Butyljodid, Methylpropen und Di-*t*-butylether [44]. Er begründet die größere Zahl von Zerfallsprodukten damit, daß sich die Iodsulfonsäurealkylester verzweigter Alkohole schneller bilden und auch leichter zerfallen als die entsprechenden Methylester. Chlorosulfonsäureethylester reagieren mit Ethanol zu Ethylchlorid, Diethylether, Ethylhydrogensulfat, Diethylsulfat und HCl.

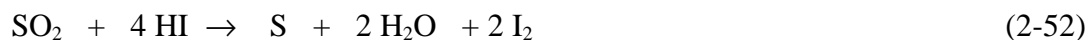
Neben den iodierten Basen und Dimethylsulfit wurden auch alkylierte Basen (z.B. quartäre Methylpyridiniumsalze [124]) in den KF-Reagenzien nachgewiesen, d.h. in der KF-Lösung müssen Alkylierungsmittel vorliegen. Verhoef und Barendrecht erwarteten die Bildung von Dimethylsulfat durch Solvolyse des Iod-Methylsulfit-Komplexes mit Methanol anstelle von Wasser [128]. Das stark cancerogene Dimethylsulfat konnte aber bisher nicht identifiziert werden. Kiljanow und Petrow wiesen zwar mit Hilfe von ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren die Alkylierung des N-Atoms von Pyridin unter Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{SO}_4\text{CH}_3$ nach und leiteten daraus ab, daß Dimethylsulfat in der KF-Lösung entstehen muß [65]. Als Alkylierungsmittel kommen aber auch andere Spezies in Betracht. So begründet Seubert die Entstehung von N-Methylimidazol durch Dimethylsulfit. W.Fischer schreibt die methylierende Wirkung der KF-Lösung dem Methyljodid zu, schließt aber auch eine direkte Methylierung durch Iodsulfonsäureester nicht aus. Dabei ist aber zu beachten, daß letztere wahrscheinlich

nicht so gute Alkylierungsmittel darstellen wie ihre Chloranaloga, da ISO_3^- eine schlechtere Abgangsgruppe als ClSO_3^- ist.

Die Bildung von Dimethylsulfat ist auch nicht unbedingt zu erwarten. So entstehen bei der Alkoholyse von Alkylchlorosulfaten nur in geringen Mengen Dialkylsulfate. Größere Ausbeuten werden allerdings mit Alkoholen mit größeren Resten erhalten, z.B. können Diisopropylsulfate und Di-t-butylsulfate mit guter Ausbeute aus Alkoholen und SO_2Cl_2 isoliert werden, wobei als Intermediate Alkylchlorosulfate vermutet werden [16, 17]. Nach van Woerden wird Dialkylsulfid durch Chlor oder Brom nach (Gl. 2-51) oxidiert [135]. Bei hohen Temperaturen ($T > 130\text{ }^\circ\text{C}$) entsteht dabei auch Dialkylsulfat.



Bei Untersuchung von methanolischen KF-Lösungen ohne Basezusatz fand W.Fischer weitere Effekte [4]. Zunächst wird vermutet, daß die Reaktion zwischen SO_2 und I_2 durch die im System vorhandenen Spuren an Wasser gestartet wird. Der durch den Zerfall der Iodsulfonsäure freiwerdende Iodwasserstoff reagiert mit Methanol unter Bildung von Methyljodid und Wasser. Das gebildete Wasser steht nun wieder dem ersten Reaktionsschritt zur Verfügung, solange bis alles Iod verbraucht ist. Als Ergebnis eines zweiten Reaktionsweges bildet sich elementarer Schwefel. W.Fischer macht dafür die von Volhard als Nebenpfad der Bunsen-Reaktion beschriebene Reaktion von Hydrogensulfit mit Iodwasserstoff verantwortlich (Gl. 2-52) [129].



Als Intermediate für die Schwefelbildung zieht W.Fischer Thionyljodid und Dischwefeldiiodid sowie Diiodpolysulfane in Betracht. Von anderen Autoren wird allerdings eine Reaktion zwischen Kaliumjodid und flüssigem SO_2 ausgeschlossen [18]. Die Darstellung von S_2I_2 gelang bisher nur durch Reaktion von S_2Cl_2 mit KI bzw. HI [74, 75]. S_2I_2 ist thermisch instabil und zerfällt spontan in ein Gemisch aus Schwefel mit verschiedenen Ringgrößen sowie Iod. Dieser Prozeß verläuft über verschiedene Diiodpolysulfane als Zwischenstufen.

Als Ursache für den starken Titerabfall in aprotischen Medien, in denen primäre und sekundäre Amine enthalten sind, vermuten Matschiner und Maschmeier eine langsame Zersetzung der SO_2 -Amin-Addukte unter Bildung von Aminosulfanen verschiedener Schwefelkettenlängen und Amidosulfonsäure [77, 106].

2.6 Zusammenfassung der Probleme und Widersprüche

Für den Ablauf der KF-Reaktion existieren verschiedene Vorschläge. Eine Entscheidung, welcher Mechanismus richtig ist bzw. dem wahren Mechanismus am nächsten kommt, ist sehr schwierig. Es gibt zwar einige Indizien, die eher für den einen oder für den anderen Reaktionsablauf sprechen, aber es existieren keine ausreichenden Beweise. Als sicher kann aber gelten, daß in alkoholischen und wäßrigen Lösungen nicht SO_2 , sondern ein basisches Sulfitanion bzw. Methylsulfitanion oxidiert wird. In aprotischen Medien kommen SO_2 oder HSO_3^- als agierende Spezies in Betracht. Außerdem wurde gezeigt, daß $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ keine notwendige Zwischenstufe der KF-Reaktion darstellt, sondern ein instabiles Produkt ist. Nachdem damit der Mechanismus von Smith et al. widerlegt werden konnte, stehen sich nun noch 2 unterschiedliche Reaktionsvorschläge gegenüber, die in Abbildung 2-4 in einem Schema zusammengefaßt sind.

Nach Scholz wird das in methanolischer KF-Lösung im Überschuß vorhandene Methylsulfit zum Methylsulfat oxidiert. Im Übergangszustand soll sich nach Verhoef und Barendrecht ein Iod-Methylsulfit-Komplex bilden, der hydrolysiert wird. Die Oxidation von HSO_3^- soll als Konkurrenzreaktion zur KF-Reaktion ablaufen und entspricht der Bunsen-Reaktion. Nach Scholz führt also die Teilnahme von HSO_3^- zwangsläufig zu Abweichungen von der 1 : 1 Stöchiometrie zwischen I_2 und H_2O .

W.Fischer vermutet hingegen, daß Hydrogensulfit oxidiert wird, unabhängig davon, ob die Reaktion in alkoholischen, wäßrigen oder aprotischen Lösemitteln stattfindet, d.h. KF- und Bunsen-Reaktion laufen über denselben Mechanismus ab. Bei sehr hohen pH -Werten könnte auch das Sulfit an der Reaktion teilnehmen. Beim Zerfall der als Intermediat formulierten Iodsulfonsäure soll SO_3 frei werden, das mit den in der Lösung vorhandenen Nucleophilen reagiert. Damit bestimmt der letzte Reaktionsschritt Stöchiometrie und Produktzusammensetzung. Am schnellsten erfolgt die Reaktion mit Methanol. Bei hohen Wasserkonzentrationen wird neben Methylsulfat auch Sulfat gebildet. In aprotischen Lösemitteln können mit der überschüssigen Base SO_3 -Addukte entstehen, die je nach Stabilität langsam hydrolysieren.

Viele Beobachtungen lassen sich mit den Reaktionsvorschlägen von Scholz und W.Fischer gleich gut erklären. So führen sowohl die Oxidation von Sulfit als auch die Oxidation von Methylsulfit zu den gleichen Hauptprodukten. Es werden gleiche stöchiometrische Verhältnisse erhalten. Auch die Bildung der bisher gefundenen Nebenprodukte läßt sich auf verschiedene Art und Weise interpretieren.

Die formulierten Intermediate sind bisher rein hypothetischer Natur. So konnte die von W.Fischer postulierte Iodsulfonsäure bisher nicht nachgewiesen werden. In wäßrigen Iod-Sulfit-Lösungen wird ihre Entstehung aber auch von anderen Autoren vermutet. Allerdings sind Verbindungen mit S-I-Bindungen thermodynamisch instabil und damit nicht sehr wahr-

scheinlich. Die Isolierung verschiedener SO_3 -Base-Addukte bestätigt aber die Bildung von SO_3 in wäßrigen und aprotischen KF-Lösungen.

Scholz macht keine genaueren Angaben über weitere mögliche Zwischenstufen bei der Oxidation von Methylsulfid. In methanolischen Medien wäre aber analog zur Iodsulfonsäure in nichtalkoholischen Medien eine intermediäre Bildung von Iodsulfonsäuremethylester (Methyliodosulfat) denkbar. Dieses Intermediat könnte unter Spaltung der S-I-Bindung dissoziieren. Das entstehende Alkoxyulfonium-Kation könnte dann direkt mit Wasser zum Methylsulfat reagieren. Theoretisch möglich wäre auch eine weitere Dissoziation unter Abspaltung von SO_3 und Bildung von CH_3OH durch den Angriff eines Wassermoleküls an den Alkylrest $[\text{CH}_3^+]$. SO_3 und Methanol reagieren dann schnell zu Methylsulfat.

Nach W.Fischer soll die Bildung von Iodsulfonsäuremethylester nur als Nebenreaktion ablaufen. Damit aber die Reaktion zwischen HSO_3^- und I_2 über die Umsetzung von CH_3SO_3^- mit I_2 dominiert, müßte sie extrem schnell sein. Außerdem müßte das Gleichgewicht zwischen SO_2 und HSO_3^- weit auf der Seite von HSO_3^- liegen. Da bisher keine Daten für dieses Gleichgewicht in methanolischer Lösung zur Verfügung stehen, kann keine Aussage über den wahrscheinlich ablaufenden Vorgang getroffen werden. Cedergren vermutet aber, daß die Bildung von HSO_3^- langsam erfolgt. Auch Schiewe stellte bei cyclovoltammetrischen Messungen fest, daß die Reaktion von Dimethylamin- SO_2 mit Wasser langsam verläuft. Danach wäre es wenig wahrscheinlich, daß sich unter den Bedingungen der KF-Titration CH_3SO_3^- mit H_2O zu HSO_3^- umsetzt.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen lassen sich ebenfalls mehr oder weniger gut mit den Mechanismen von Scholz und W.Fischer deuten. Widersprüche zeigen sich aber bei beiden Vorschlägen bei Erfüllung der Forderung, daß Wasser nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt sein darf. Beim Mechanismus nach W.Fischer ist unklar, ob der erste Wendepunkt der $\log k_3$ - pH -Kurve mit dem pK_a -Wert von HSO_3^- in Methanol korreliert werden kann. Außerdem sind die verschiedenen Lösemiteleinflüsse noch wenig untersucht.

Als gesichert kann gelten, daß I_2 und I_3^- die oxidierenden Spezies in der KF-Lösung darstellen. Das von W.Fischer formulierte I^+ wird nur im basischen Bereich einen größeren Einfluß haben. Dabei ist auch immer noch ungeklärt, in welcher Form das I^+ vorliegt. Erwartet wird die Bildung von Iod-Imidazol-Komplexen (vermutlich ImI^+ bzw. Im_2I^+) sowie von Hydrolyseprodukten des Iods (HOI).

3 Lösungsansätze und weitere Vorgehensweise

Die Kernfrage bei der Aufklärung der KF-Reaktion in methanolischer Lösung ist, welche Schwefelverbindung oxidiert wird - das Methylsulfit oder das Hydrogensulfit. Zur Untersuchung dieser Problematik werden in diesem Kapitel verschiedene Vorgehensweisen diskutiert.

Neben der Isolierung von Zwischenstufen ist die Markierung von Ausgangsstoffen eine oft angewendete und nützliche Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Auch kinetische Untersuchungen können wertvolle Einzelergebnisse liefern, die Aussagen darüber erlauben, ob ein Reaktionsweg wahrscheinlich ist oder nicht. Beweise für die Richtigkeit eines vorgeschlagenen Mechanismus liefern sie aber nicht. Die Ergebnisse können dann in Beziehung zur Stöchiometrie gebracht werden.

Da es sich bei der KF-Reaktion um eine Redoxreaktion handelt, kann auch die Anwendung elektrochemischer Methoden in Betracht gezogen werden.

Nachweis von Intermediaten

Bei der Addition von Iod an Methylsulfit bzw. Hydrogensulfit ist die kurzzeitige Bildung der Intermediate $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{I}$ bzw. HOSO_2I nicht auszuschließen. Versuche einer Isolierung aus der KF-Lösung sind allerdings wenig sinnvoll, da selbst unter Synthesebedingungen eine Darstellung der extrem instabilen Substanzen unmöglich scheint. Auch eine Bildung von SO_3 in methanolischen Lösungen, wie von W. Fischer vermutet, ist bisher noch nicht bewiesen.

Anstelle einer Isolierung von Zwischenprodukten besteht die Möglichkeit, die Bildung und den Zerfall von Intermediaten durch Absorptionsänderungen der Lösungen im UVIS- oder IR-Bereich festzustellen. Während des Reaktionsverlaufs muß dann eine Vielzahl von Spektren in schneller zeitlicher Abfolge aufgenommen werden.

Problematisch bei der UVIS-Spektroskopie sind allerdings die breiten Banden. Voruntersuchungen haben außerdem gezeigt, daß sich die Signale der verschiedenen Schwefel-Sauerstoff-Spezies CH_3SO_3^- , SO_2 und HSO_3^- nur wenig unterscheiden. So zeigen Lösungen von SO_2 in Methanol bzw. Acetonitril Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 220 und 275 nm bzw. bei 212 und 280 nm, eine wäßrige Lösung von NaHSO_3 bei 212 und 260 nm. Außerdem treten Überlagerungen mit Imidazol ($\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$) auf. Vor allem aber wirken die starken Absorptionen der Iod/Triiodid-Lösungen bei 200 bis 240, 290 und 360 nm störend. Die ersten beiden Signale überdecken die Banden der Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen völlig.

Erfolgversprechender scheint der Einsatz der FTIR-Spektroskopie zu sein. Bei den neuesten Geräteentwicklungen wurde ein Reflexionssensor in der Reaktionszelle integriert, wodurch eine Verfolgung der Reaktion in situ möglich wird. Eventuell könnte man mit dieser Methode die Bildung von SO_3 oder die kurzzeitige Existenz von Intermediaten mit S-I-Bindungen

nachweisen. Aber auch bei der IR-Spektroskopie ist man mit dem Problem der Überlagerungen von verschiedenen Banden konfrontiert.

Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch Markierung

Bei dieser Methode werden ein oder mehrere Atome eines Reaktanden oder Substratmoleküls durch geeignete stabile oder radioaktive Isotope ersetzt. Der Nachweis der markierten Atome in den Reaktionsprodukten liefert oft den entscheidenden Hinweis auf einen von mehreren möglichen Mechanismen. Außerdem ist es vielfach möglich, eine Beteiligung des Lösemittels an der Reaktion nachzuweisen oder auszuschließen.

Im Fall der KF-Reaktion bietet sich nur an, das Methylsulfit - als einen möglichen Ausgangsstoff - zu markieren. Am einfachsten ist hierbei der Einsatz von deuteriertem Methylsulfit. Es ist leicht darzustellen und eine Deuterierung des Produktes ist mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachweisbar.

Wird nun beim Einsatz von $\text{CD}_3\text{OSO}_2^-$ als Reaktand in der KF-Lösung die Entstehung von deuteriertem Methylsulfat CD_3SO_4^- nachgewiesen, so wäre dies ein Beweis für die Richtigkeit der Annahmen von Scholz, d.h. Methylsulfit wird auf direktem Weg - ohne Freisetzung von SO_3 - zum Methylsulfat oxidiert. Wird allerdings im Reaktionsprodukt keine Deuterierung nachgewiesen, so lassen sich leider keine Aussagen über den Mechanismus treffen, da in diesem Fall verschiedene Gleichgewichte eine Rolle spielen können. So würde eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen Methylsulfit und dem Lösemittel einen schnellen Austausch von CD_3SO_3^- gegen CH_3SO_3^- nach sich ziehen. Weiterhin ist nicht auszuschließen, daß während der Reaktion SO_3 frei wird und mit dem nicht deuterierten Lösemittel reagiert. Die fehlende Deuterierung im Reaktionsprodukt ist dann sowohl mit der Oxidation des Hydrogensulfits als auch mit der Oxidation des Methylsulfits erklärbar.

Gewinnung neuer kinetischer Daten

Um die Kinetik einer Reaktion vollständig aufzuklären, muß die zeitliche Konzentrationsänderung aller Reaktionsteilnehmer verfolgt werden. Bei der KF-Reaktion wurde bisher stets nur die Abnahme der Iodkonzentration mittels optischer und elektrochemischer Verfahren gemessen. Eine direkte Verfolgung der Wasser- und Methylsulfit- bzw. Hydrogensulfit-Konzentration würde sicher mehr Aufschluß bringen.

Theoretisch wäre eine Wasserbestimmung mit der FTIR/FTNIR-Spektroskopie oder der ^1H -NMR-Spektroskopie möglich. Allerdings treten auch hier aufgrund des komplexen Reaktionsgemisches starke Überlagerungen der verschiedenen Banden bzw. Signale auf. Das Hauptproblem bei Messungen im IR/NIR-Bereich stellt dabei das Lösemittel Methanol dar. Die Banden der OH-Gruppe des im großen Überschuß vorliegenden Alkohols überdecken die Wasserbanden völlig. Eine Wasserbestimmung wäre nur möglich, wenn ein nichtalkoholisches Lösemittel verwendet wird (z.B. Acetonitril, DMF [73], Dichlormethan [46] oder

Pyridin). Aber selbst dann wäre dieses Verfahren aufgrund der unzureichenden Nachweisgrenzen für eine zeitliche Verfolgung der Wasserkonzentration wenig geeignet.

$^1\text{H-NMR}$ -Messungen sind ebenfalls nicht durchführbar. Hauptgrund ist hier die hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Bevor ein homogenes Magnetfeld in der Probe aufgebaut werden kann, ist die Reaktion bereits abgelaufen. Die Methode eignet sich nur für Reaktionen mit Halbwertszeiten im Minuten- oder Stunden-Bereich. Zudem erfolgt zwischen Wasser und Methanol ein schneller Protonenaustausch, so daß bei normalen Temperaturen nur ein gemittelttes Signal erhalten wird.

Eine Verfolgung der Methylsulfit- bzw. Hydrogensulfit-Konzentration gestaltet sich ebenfalls schwierig. In Frage kommt hier nur die schon erwähnte *in situ*-FTIR-Spektroskopie. Um störende Überlagerungen von Banden zu minimieren, müßte man das komplexe KF-Reaktionsgemisch vereinfachen. Statt den Gesamtprozeß zu verfolgen, könnte man zunächst nur Teilschritte des KF-Systems, wie z.B. das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen Alkylsulfit und Hydrogensulfit, betrachten. So könnten die Geschwindigkeitskonstanten zur Einstellung des Gleichgewichts (Gl. 3-1)



in methanolischer Lösung Aufschluß darüber geben, ob eine schnelle Bildung und damit auch Oxidation von HSO_3^- in einer KF-Lösung möglich ist. FTIR-Messungen wären hier eine Möglichkeit, die Konzentrationen von HSO_3^- und CH_3SO_3^- zu bestimmen, ohne in das Gleichgewicht einzugreifen.

Da die Messung der anderen Reaktionsteilnehmer nur mit hohem technischen Aufwand möglich ist, sollen hier weitere Versuche unter Verfolgung der Iodabnahme Hinweise auf den Reaktionsverlauf geben.

Bereits in früheren Untersuchungen wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der KF-Reaktion in verschiedenen Lösemitteln bzw. in Gemischen mit Methanol gemessen (siehe Kap. 2.4). Es gibt aber bisher keine systematische Untersuchung zum Einfluß des Lösemittels auf die Kinetik der Hauptreaktion.

So ist z.B. von Interesse, welchen Einfluß die Substituenten von Alkoholen auf die Geschwindigkeit ausüben, oder ob ein Zusammenhang zwischen Polarität bzw. Solvationsvermögen und gemessener Geschwindigkeitskonstante besteht. In den folgenden Untersuchungen sollen deshalb die Geschwindigkeitskonstanten der KF-Reaktion in verschiedenen Alkoholen bestimmt und miteinander verglichen werden.

Desweiteren ist die Kinetik der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien bisher noch wenig bekannt. In Analogie zu den Messungen in den Alkoholen könnte untersucht werden, inwieweit hier physikalische Eigenschaften der Lösemittel die Geschwindigkeit des Iodverbrauchs beeinflussen. Interessant ist außerdem, ob ähnliche Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, Iodidkonzentration und Temperatur auftreten wie in wäßri-

gen bzw. alkoholischen Medien. Anhand der Ergebnisse kann auch die Frage geklärt werden, ob HSO_3^- oder das von Matschiner vermutete SO_2 -Base-Addukt von Iod oxidiert wird.

Stöchiometrische Untersuchungen

Nach den kinetischen Messungen kann nun überprüft werden, inwieweit die Geschwindigkeitskonstanten der iodverbrauchenden Hauptreaktion in den verschiedenen Alkoholen die Zusammensetzung des Produktgemisches in einem Lösemittelgemisch bestimmen. Ein Vergleich zwischen Reaktionsordnung und stöchiometrischem Faktor von H_2O zeigt an, an welcher Stelle Wasser in das Reaktionsgeschehen eingreift.

Zudem gibt es immer noch Diskussionen darüber, ob in methanolischen KF-Lösungen tatsächlich eine exakte 1 : 1 Stöchiometrie ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) erhalten wird. Es sollen die Ursachen für die variierenden stöchiometrischen Verhältnisse zwischen 1 : 1 und 2 : 1 in aprotischen Medien geklärt werden.

Bisher wurde die Stöchiometrie der KF-Reaktion durch KF-Titration einer bekannten Wassermenge oder durch Quantifizierung der Reaktionsprodukte bestimmt. Letztere erfolgte entweder durch Isolierung der entstandenen Salze oder durch Titration der sauren und basischen Bestandteile. Diese Methoden lieferten jedoch keine genauen Ergebnisse. Deshalb wird in dieser Arbeit ein neues Verfahren vorgestellt, welches eine exakte quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte erlaubt. Da sich die Stöchiometrie aus dem Verhältnis Sulfat zu Methylsulfat ergibt, bietet sich die Anionenchromatographie als Analysenmethode an.

Elektrochemische Untersuchungen

Aus den Ergebnissen von Grenzstrommessungen schlußfolgerte Beasley, daß es sich bei der KF-Reaktion um eine ionische Reaktion handelt [5]. Die Cyclovoltammetrie bietet die Möglichkeit, Elektrodenprozesse und damit die Eigenschaften von Reaktionen mit Elektronenaustausch genauer zu charakterisieren. Über das elektrochemische Verhalten des Redoxpaares Iod/Triiodid in verschiedenen Lösemitteln existieren bereits einige Studien [69, 83, 111]. Auch das Reduktionsverhalten von KF-Katodenlösungen wurde mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen aufgeklärt [64, 111]. Versuche, Methylsulfit bzw. SO_2 -haltige Lösungen an einer Platinelektrode direkt zu oxidieren, scheiterten jedoch, da das Halbstufenpotential für diesen Prozeß sehr hoch ist [106]. In KF-Lösungen wird nur das Iodid an der Anode oxidiert [111]. Damit scheint eine weitere Untersuchung des Oxidationsverhaltens von KF-Lösungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wenig erfolgversprechend.

4 Spezielle Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

Zunächst soll geprüft werden, ob sich mit Hilfe einfacher Versuche, wie der Variation von Reaktand und Lösemittel, Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen lassen. Wie in Kap. 3 beschrieben, wird dazu u.a. deuteriertes Natriummethylsulfid als Ausgangsstoff in einer KF-Titration eingesetzt. Weist das entstehende Natriummethylsulfat ebenfalls eine Deuterierung auf, ist der Mechanismus von Scholz bewiesen. Bei einem nicht deuterierten Produkt kann wegen der Vielzahl der vor- oder zwischengelagerten Gleichgewichte keine Aussage bezüglich des Verlaufes getroffen werden.

Analoge Versuche zum Einsatz von NaCD_3SO_3 sind die Verwendung von NaCH_3SO_3 in einer ethanolischen bzw. von Na_2SO_3 in einer methanolischen KF-Lösung. Der Hauptvorteil dieser Verfahrensweise gegenüber den Markierungsexperimenten besteht darin, daß sich die erhaltenen Produkte leichter analysieren lassen. Außerdem ist sie aufgrund der Einsparung des deuterierten Methanols kostengünstiger.

Zur Überprüfung der Arbeitsweise wird die Titration auch mit nicht deuteriertem Methylsulfid in einer methanolischen KF-Lösung durchgeführt.

Durchführung

Zunächst wurde NaCH_3SO_3 nach Rosenheim dargestellt [103]. Dazu wurde metallisches Natrium in Methanol aufgelöst und anschließend unter Eiskühlung SO_2 eingeleitet. Nach fast vollständiger Entfernung des Lösemittels (mittels Rotationsverdampfer) wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Diethylether und eiskaltem Methanol gewaschen. Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes (Abb. 4-1) war identisch mit dem aus der Literatur bekannten Spektrum von NaCH_3SO_3 [122]. Die Bestimmung der Gehalte an Natrium und Schwefel erfolgte mittels ICP-AES bzw. iodometrischer Titration. Dabei ergab sich folgende Zusammensetzung:

Na: exp. 19,4 % (theoret. 19,49 %)

S : exp. 27,1 % (theoret. 27,1 %)

Die Darstellung von NaCD_3SO_3 erfolgte analog mit vollständig deuteriertem Methanol CD_3OD als Lösungsmittel und Reaktionspartner. Das IR-Spektrum war bis auf die fehlenden Banden bei etwa 3000 cm^{-1} (C-H-Valenzschwingungen) identisch mit dem von NaCH_3SO_3 .

NaCH_3SO_3 , NaCD_3SO_3 sowie Na_2SO_3 wurden jeweils anstelle von SO_2 als Reaktanden in der KF-Lösung eingesetzt. In eine Lösung von 0,01 mol (0,7 g) Imidazol in 20-30 mL Methanol bzw. Ethanol wurden 0,01 mol des betreffenden Natriumsalzes gegeben. Da sich die Salze unter den gegebenen Bedingungen nur schlecht lösten, wurde zu den Aufschlämmungen langsam gerade so viel Iodlösung (0,3 mol/L I_2 in Methanol bzw. Ethanol) zudosiert, wie auch sofort umgesetzt werden konnte. Nach 1/3 und 2/3 der theoretisch zu ver-

brauchenden Iodmenge von 0,01 mol wurden nochmals 0,7 g Imidazol zugegeben. Damit soll gewährleistet sein, daß der *pH*-Wert der Lösung stets im neutralen Bereich liegt. Bei Bedarf wurde in kleinen Portionen Wasser zugesetzt. Während der Titration bildete sich ein neuer Niederschlag von Natriumalkylsulfid, dessen Ausfällung durch Zugabe von NaI verstärkt wurde. Für die quantitative Abtrennung wurde die überstehende Lösung einrotiert. Der zurückgebliebene Niederschlag wurde mit 2-Propanol gewaschen, um die Iodide zu entfernen. Nach Trocknung erfolgte die qualitative Analyse des Produktes mittels IR- und ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

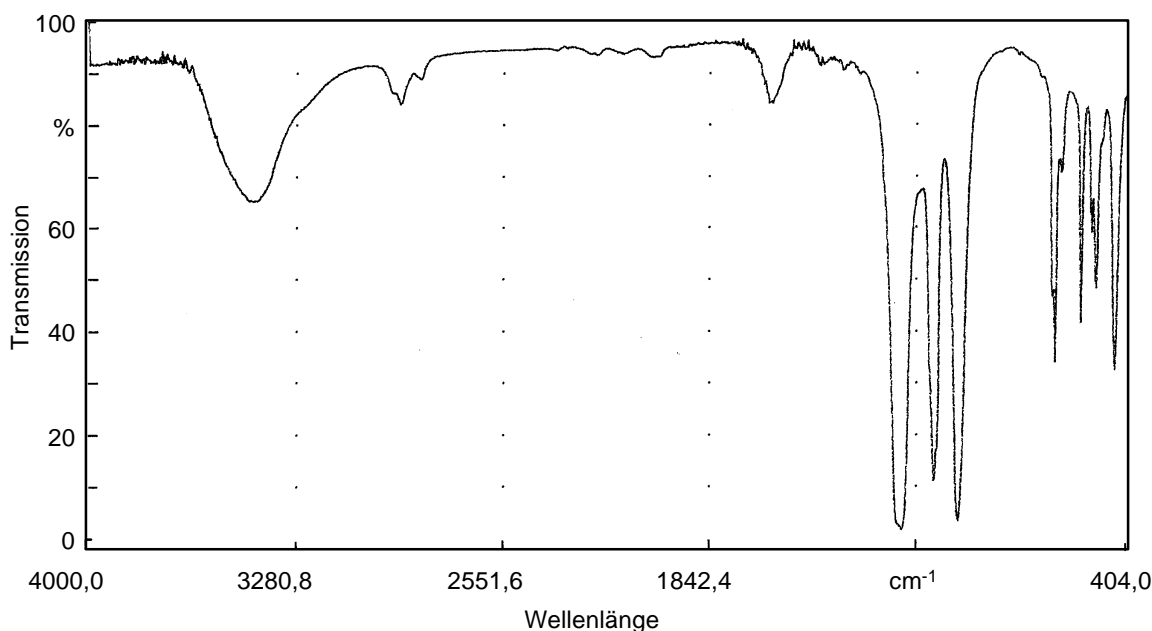


Abb. 4-1. IR-Spektrum von NaCH_3SO_3 (als KBr-Pressling).

Ergebnisse

- Einsatz von NaCH_3SO_3 in Methanol

Bei der Titration des Systems NaCH_3SO_3 /Imidazol/Methanol mit I_2 /Methanol wurden 100 % NaCH_3SO_4 erhalten. Das aufgenommene IR-Spektrum (Abb. 4-2) weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten und -spektren von KCH_3SO_4 auf [105, 120]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = 56,3$ ppm gefunden (Abb. 4-3). Durch die hier angewandte Methode der ^1H -Breitband-Entkopplung werden die Kopplungen zwischen dem C-Atom und den 3 Protonen unterbunden. Dadurch entfallen Signalaufspaltungen. Neben der Vereinfachung des Spektrums wird mit dieser Methode ein Gewinn an Signalintensität erzielt [57].

Das ebenfalls aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum des Produktes weist, wie erwartet, ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3,4 ppm auf, welches auf die 3 identischen H-Atome der Methylgruppe zurückzuführen ist (Vgl. Lit. $\delta = 3,8$ ppm [105]).

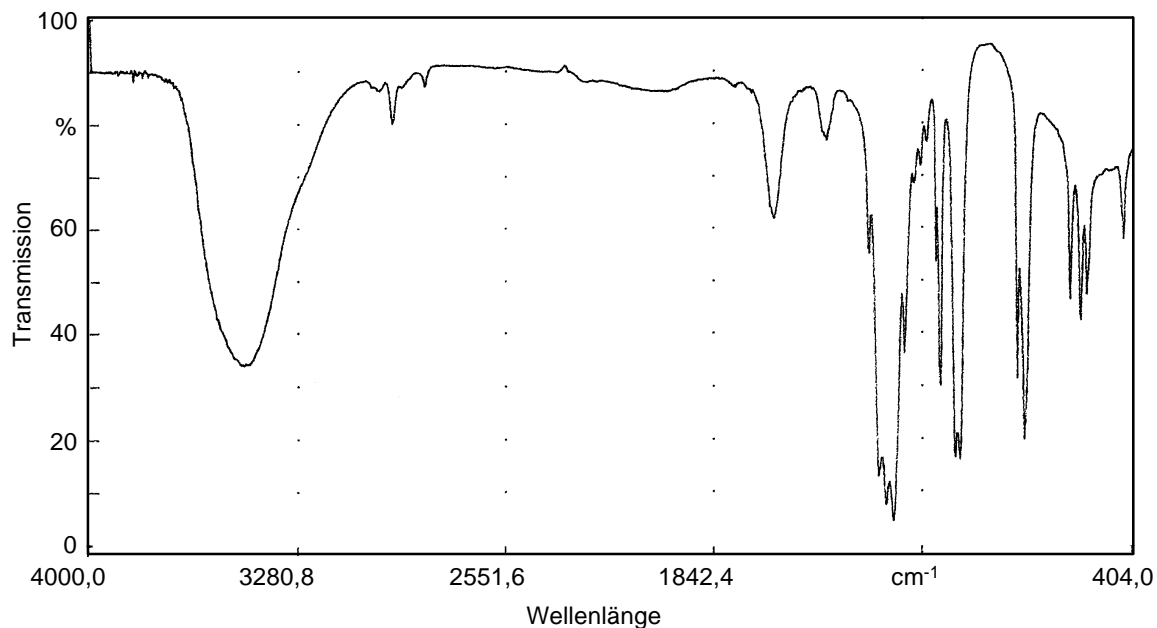


Abb. 4-2. IR-Spektrum von Natriummethylsulfat NaCH_3SO_4 (als KBr-Pressling).

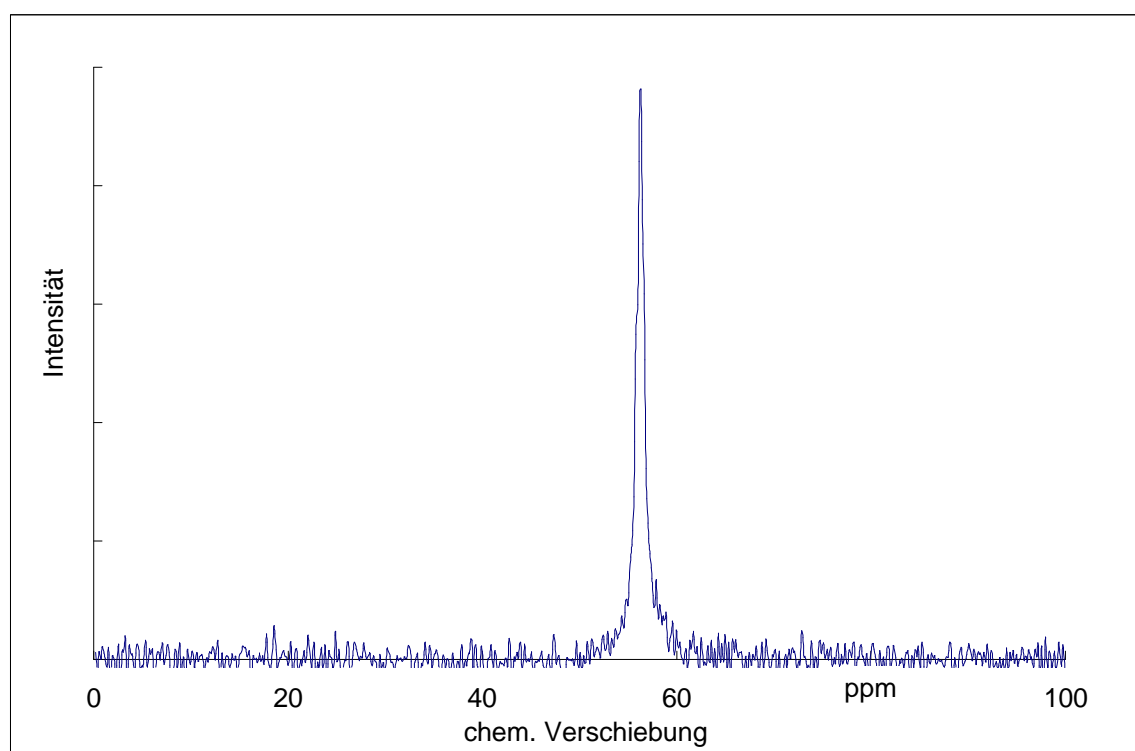


Abb. 4-3. ¹³C-NMR-Spektrum von Natriummethylsulfat NaCH_3SO_4
(aus KF-Titration von NaCH_3SO_3 in Methanol).

Die Elementaranalyse des Produktes ergab folgende Werte:

Na (ICP-AES): 17,2 % (theoret. 17,16 %)

S (ICP-AES): 24,5 % (theoret. 23,9 %)

- Einsatz von NaCD_3SO_3 in Methanol

Bei Verwendung von NaCD_3SO_3 anstelle von NaCH_3SO_3 konnte eine Deuterierung im entstandenen Methylsulfat nicht nachgewiesen werden. Im IR-Spektrum des Produktes sind die Banden für die C-H-Valenzschwingungen bei etwa 3000 cm^{-1} ebenso ausgeprägt wie im Spektrum von NaCH_3SO_4 . In dem für C-D-Schwingungen charakteristischen Wellenzahlenbereich von $\approx 2100\text{ cm}^{-1}$ treten keine Absorptionen auf.

Auch in den aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sind keine Unterschiede zum NaCH_3SO_4 zu erkennen. Bei einem vollständig deuterierten Produkt sollte das ^{13}C -NMR-Spektrum (mit ^1H -Breitband-Entkopplung) ein Septett aufgrund der Kopplungen zwischen dem ^{13}C -Atom und den 3 Deuteriumatomen aufweisen. Während ^{13}C -H-Kopplungen mit der Methode der ^1H -Breitband-Entkopplung unterbunden werden, bleiben ^{13}C -D-Kopplungen unberührt. Durch die Aufspaltung in ein Septett wird die Intensität der Signale und damit auch die Empfindlichkeit der Methode geringer. Damit ist also nicht auszuschließen, daß neben NaCH_3SO_4 auch in geringen Mengen NaCD_3SO_4 vorliegt, welches mit dieser Methode nicht mehr erkannt werden kann.

- Einsatz von NaCH_3SO_3 in Ethanol

Bei der Umsetzung von NaCH_3SO_3 in einem ethanolischen KF-System wurden eindeutige Ergebnisse erhalten. Das IR-Spektrum des erhaltenen weißen Feststoffes wies auf ein Alkylsulfat hin und zeigte Unterschiede in der Intensität der C-H-Schwingungen gegenüber Methylsulfat. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ließ sich beweisen, daß es sich um Ethylsulfat handelt. Das ^1H -Breitband-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum wies zwei Singulets bei $\delta = 14,29$ und $65,96$ ppm auf und zeigte damit das Vorliegen zweier unterschiedliche C-Atome an (Abb. 4-4). Im ^1H -NMR-Spektrum traten zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 3 : 2 auf. Das Triplet bei der chemischen Verschiebung von 1,1 ppm kann hierbei der CH_3 -Gruppe und das Quartett bei 3,8 ppm der benachbarten CH_2 -Gruppe zugeordnet werden.

- Einsatz von Na_2SO_3 in Methanol

Wie das Ergebnis des vorherigen Versuches erwarten ließ, wurde mit Na_2SO_3 als Ausgangsstoff in einer methanolischen KF-Lösung nur NaCH_3SO_4 als Reaktionsprodukt der Oxidation gefunden (Nachweis mittels IR). Die Abwesenheit von Na_2SO_4 konnte durch einen negativen Sulfatnachweis mit Bariumchlorid-Lösung gezeigt werden.

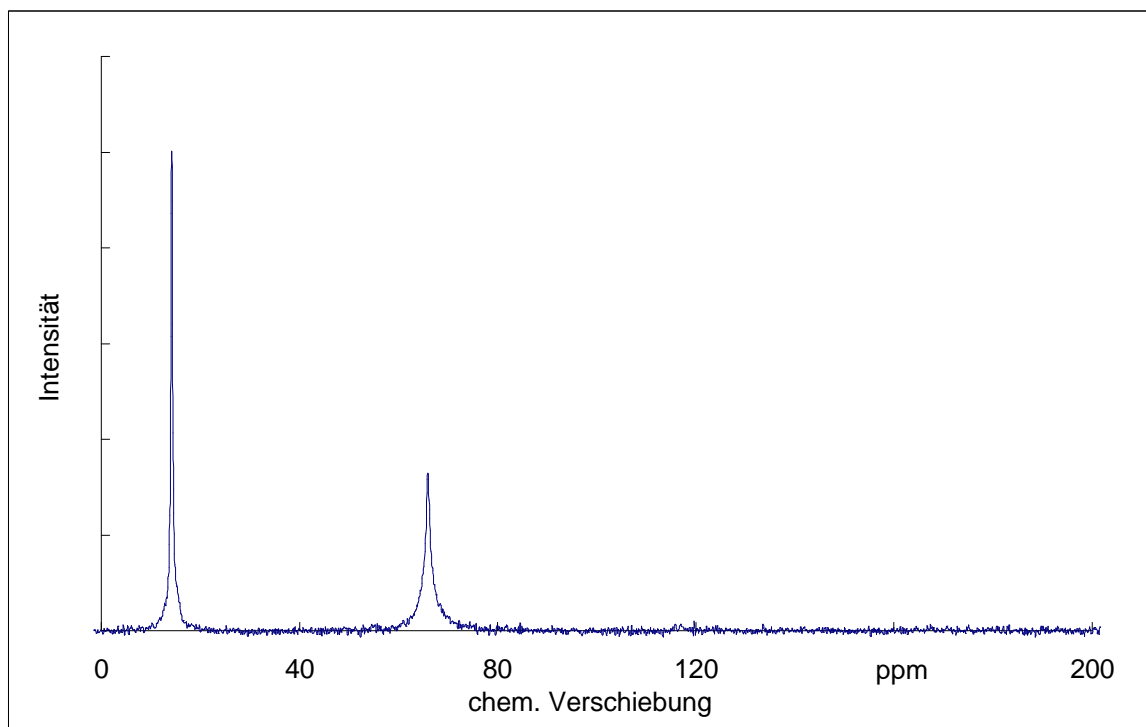


Abb. 4-4. ^{13}C -NMR-Spektrum von Natriumethylsulfat $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_4$
(aus KF-Titration von Natriummethylsulfit NaCH_3SO_3 in Ethanol).

Zusammenfassung und Diskussion

Es wurde bestätigt, daß bei Verwendung von NaCH_3SO_3 anstelle von SO_2 als Reaktand in einer methanolischen KF-Lösung zu 100 % NaCH_3SO_4 entsteht. Seubert sah dies als Beweis für die Oxidation des Methylsulfits über den Iod-Methylsulfit-Komplex an [118]. Es muß allerdings in Betracht gezogen werden, daß auch bei einem Reaktionsverlauf über freierwerdendes SO_3 100 % Methylsulfat entsteht.

In den hier durchgeführten Versuchen zeigte sich, daß das Lösungsmittel jeweils die Produktzusammensetzung bestimmt. So wurde mit den verschiedenen Ausgangsstoffen NaCH_3SO_3 , NaCD_3SO_3 sowie Na_2SO_3 in einem KF-System auf der Basis von Methanol das gleiche Reaktionsprodukt - NaCH_3SO_4 - erhalten. Aus einer ethanolischen KF-Lösung wurde mit NaCH_3SO_3 als Reaktand $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ isoliert.

Die Frage ist nun, an welcher Stelle das Lösungsmittel in den Reaktionsmechanismus eingreift. Dabei kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Während die Produkte der KF-Reaktion stabil sind - Alkylsulfate sind unter neutralen Bedingungen einige Wochen in Alkoholen und Wasser haltbar - zersetzen sich die Edukte, die Alkylsulfit, sofort in wäßrigen und alkoholischen Lösungen. Erfolgt die Gleichgewichtseinstellung zwischen Reaktand (Methylsulfit bzw. Hydrogensulfit) und Lösungsmittel schneller als die Addition von Iod an die reaktive Spezies, wäre dies eine Ursache für die Teilnahme des Lösungsmittels.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß das Lösungsmittel erst am letzten Schritt der Reaktion beteiligt ist. So ist nicht auszuschließen, daß SO_3 als Zwischenprodukt der KF-

Reaktion entsteht, welches schnell mit dem im Überschuß vorhandenen Alkohol reagiert. Für wäßrige und aprotische Medien wurde die Bildung von SO_3 während der Reaktion bereits nachgewiesen. In alkoholischen Lösungen könnte ein Auftreten von SO_3 sowohl mit der Oxidation des Hydrogensulfits als auch des Alkylsulfits erklärt werden.

Anhand von Markierungsversuchen kann also keine Unterscheidung zwischen der Oxidation von Methylsulfid und Hydrogensulfid getroffen werden. Der Einsatz variierender Reaktanden und Lösungsmittel in der KF-Lösung zeigte aber, daß letztere direkt an der Umsetzung beteiligt sind.

5 Reaktionskinetik

In Kapitel 2.4 wurden die Erkenntnisse, die aus früheren kinetischen Untersuchungen der KF- und Bunsen-Reaktion durch Verfolgung der Iodkonzentration gewonnen wurden, ausführlich dargestellt. So ist bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in methanolischen KF-Lösungen mit steigendem pH -Wert und steigender Temperatur ansteigt, bei erhöhter Iodkonzentration aber wieder sinkt. Die Bunsen-Reaktion in wäßrigen Lösungen zeigte ähnliche Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen.

Offen blieben dabei Fragen zum Einfluß des Lösemittels. Anhand der Art und Weise, wie sich die Kinetik einer Reaktion durch die Variation des Lösemittels ändert, lassen sich wertvolle Informationen über den Verlauf der Reaktion gewinnen. Bei einer extremen Änderung des Reaktionsmediums kann sich sogar der Mechanismus selbst ändern. Dies gilt insbesondere für Reaktionen, an denen Ionen oder polare Zwischenprodukte beteiligt sind. Stabilität und Bildungsgeschwindigkeit der Teilchen hängen hier stark von den Eigenschaften des Lösemittels, insbesondere seiner Dielektrizitätskonstante ϵ_r und seinem Solvationsvermögen für Ionen ab. Je höher die Dielektrizitätskonstante des Lösemittels ist, um so geringer ist die elektrostatische Energie von Ionenpaaren und desto stabiler sind die Ionen in der Lösung. Außerdem bewirken geladene Teilchen eine starke Polarisierung der Lösemittelmoleküle in ihrer unmittelbaren Nähe. Sie umgeben sich mit einer Solvathülle. Je vollständiger die Solvation, um so stabiler ist das Ion.

Die starke Ionisierungskraft von Wasser ist z.B. auf seine hohe Dielektrizitätskonstante und seine extrem leicht polarisierbaren und gleichzeitig verhältnismäßig kleinen Moleküle zurückzuführen. Sowohl Kationen als auch Anionen können sehr gut solvatisiert werden, wobei die Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich stabilisiert sind. Alkohole verhalten sich ähnlich wie Wasser, solange die organischen Reste nicht zu voluminös werden. Bei radikalischen Reaktionen bzw. bei Reaktionen, bei denen nur eine geringe oder keine Änderung der Ladungsdichte stattfindet, spielt die Solvenspolarität kaum eine Rolle.

Der Begriff der Solvenspolarität wird in der Literatur unterschiedlich definiert. Einige Autoren nutzen die Dielektrizitätskonstante oder das Dipolmoment als Kriterium [125]. Mit einem Parameter allein läßt sich die Solvenspolarität aber nur ungenügend beschreiben. Ein zweiter, grundsätzlich anderer Bewertungsmaßstab faßt den Begriff wesentlich komplexer als Summe aller spezifischen und unspezifischen Wechselwirkungen zwischen Lösemittelmolekülen und Molekülen des gelösten Stoffes auf. Diese schließen Coulomb-Wechselwirkungen sowie chemische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe ein. Für die Quantifizierung der Solvenspolarität wurde eine Reihe von empirisch abgeleiteten Parametern vorgeschlagen, die mit Hilfe von LFE-Beziehungen, kinetischen oder spektroskopischen Messungen ermittelt

wurden. Inzwischen haben sich die E_T^N -Werte durchgesetzt [13, 99]. Die E_T^N -Skala beruht auf der Veränderung der Lichtabsorption eines tetraphenylsubstituierten N-Phenolpyridiniumbetains in Abhängigkeit vom Lösemittel (Solvatochromie). Dabei wird die Absorption beim Übergang von polaren zu unpolaren Lösemitteln nach größeren Wellenlängen verschoben. Wasser wird mit $E_T^N = 1,000$ der höchste Wert zugeordnet.

Im folgenden soll die Reaktionsgeschwindigkeit der KF-Reaktion in verschiedenen Alkoholen bestimmt werden. Interessant ist hierbei, welchen Einfluß Substituenten und/oder physikalische Parameter der Alkohole wie ϵ_r , μ und E_T^N ausüben. Zum Vergleich werden Messungen in aprotischen Medien herangezogen. Gleichzeitig wird überprüft, wie die Kinetik der Bunsen-Reaktion von den Reaktionsbedingungen, wie Iodidkonzentration, Wasserkonzentration, Temperatur, pH , Art der Base sowie Polarität des Lösemittels, abhängt. Wird in alkoholischen KF-Medien Alkylsulfid RSO_3^- oxidiert, sollten sich andere Zusammenhänge ergeben als bei der Oxidation von Hydrogensulfid HSO_3^- bzw. Schwefeldioxid SO_2 in aprotischen Lösemitteln. Bei gleichen oder ähnlichen Abhängigkeiten in protischen und aprotischen Medien, könnte auch die gleiche Spezies (HSO_3^-) oxidiert werden.

Aufgrund der Schwierigkeiten, die eine Bestimmung der anderen Reaktionsteilnehmer, wie Wasser bzw. Schwefelspezies, während der Reaktion bereitet (Kap. 3), wird auch hier wieder die zeitliche Konzentrationsänderung der Iodkonzentration gemessen. Da die Geschwindigkeit der KF-Reaktion vom pH -Wert abhängt, ist eine genaue Messung der Acidität Voraussetzung für einen Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten. Betrachtet werden jeweils die Werte in den Plateaus, die aus der Messung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom pH -Wert resultieren. Als Maß für die Azidität der Lösungen und zur Abschätzung der Lage der Plateaus werden jeweils die scheinbaren Dissoziationskonstanten für das Gleichgewicht zwischen SO_2 und Alkylsulfid bzw. HSO_3^- in den betreffenden Medien bestimmt (siehe 5.2.3).

5.1 Verfahrensweise

5.1.1 Meßmethode

Angewandt wurde das photometrische Verfahren nach Seubert, bei dem die Triiodidkonzentration in der Titrierzelle über ein Glasfaser-Lichtleiter verfolgt wird [118]. Bei einer Meßwellenlänge von 450 nm stört die Absorption des SO_2I^- -Komplexes kaum.

Zur Vereinfachung der Kinetik zu einer Reaktion nach pseudo-erster Ordnung wurden Wasser und SO_2 in großem Überschuß gegenüber Iod eingesetzt, so daß ihre Konzentrationen während der Umsetzung als annähernd konstant angesehen werden können. Damit die

Reaktionen noch mit einer gut meßbaren Geschwindigkeit ablaufen, wurden folgende Konzentrationen gewählt:

$$\begin{aligned}c(\text{I}_2) &\approx 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \\c(\text{SO}_2) &\approx 10^{-2} - 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\c(\text{H}_2\text{O}) &\approx 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. Wasser wurden niedrigere SO_2 -Konzentrationen gewählt und die Wasserkonzentration über einen weiten Bereich variiert:

$$\begin{aligned}c(\text{SO}_2) &\approx 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\c(\text{H}_2\text{O}) &\approx 1 - 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

Durchführung der Messungen [50, 118]

In einer Titrierzelle wurden jeweils 25 mL Solvent (SO_2 /Base/Lösemittel) mit einer bestimmten Konzentration an Natriumiodid vorgelegt. Bei Bedarf wurde zur Einstellung niedrigerer *pH*-Werte oder zur Entfernung von eingeschlepptem Wasser mit der Titrierlösung ($0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$ gelöst in dem entsprechenden Lösemittel) vortitriert. Nach Thermostatisieren der gefüllten Zelle (10 min) erfolgte die Zugabe von 10-20 μL der Iodlösung. Durch den hohen Überschuß an Iodid und diffusionskontrollierte Gleichgewichtseinstellung ist gewährleistet, daß alle eintretenden Iodmoleküle sofort in Triiodid überführt werden. Die Transmissionsänderung wurde mit einem x, t-Schreiber registriert. Die Änderung des *pH*-Wertes während einer Messung sollte dabei so gering wie möglich bleiben. Im direkten Anschluß an die Messung erfolgte die Bestimmung der H_2O -Konzentration durch KF-Titration und die Bestimmung des SO_2 -Gehaltes durch iodometrische Titration von jeweils 10 mL Probelösung.

Wenn nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen immer bei $\vartheta = (22,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Auswertung

Aus den aufgezeichneten x, t-Kurven wurden in konstanten Abständen etwa 10 Transmissions-Zeit-Wertepaare entnommen. Nach Umrechnung der Transmissionswerte in Extinktionen konnte anhand von Kalibrierfunktionen auf die entsprechenden I_3^- -Konzentrationen geschlossen werden.

Zur Kalibrierung wurden jeweils Verdünnungsreihen von Triiodidlösungen (I_2 und NaI im Verhältnis 1:3) in den betreffenden Lösemitteln hergestellt und mit dem Spektralphotometer CADAS 100 (Fa. Lange) bei der entsprechenden Meßwellenlänge vermessen.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_3 erfolgte nach [118]

$$k_3(t) = \frac{\left\{ \frac{c(\text{I}_3^-)(t) - c(\text{I}_3^-)(t + \Delta t)}{\Delta t} \right\}}{\left[c(\text{SO}_2) + c(\text{I}_3^-)(t) \right] \cdot \left[c(\text{H}_2\text{O}) + c(\text{I}_3^-)(t) \right] \cdot \left[c(\text{I}_3^-)(t) \right]} \quad (5-1)$$

Da die Bestimmung von SO_2 und H_2O erst nach Reaktionsende erfolgte, müssen ihre Konzentrationen um den verbrauchten Anteil korrigiert werden. Für Δt wurden jeweils 3 aufeinanderfolgende Zeitintervalle (z.B. bei schnellen Reaktionen 0,3 ; 0,6 und 0,9 sec) eingesetzt. Die lineare Regression der 3 Mittelwerte $\bar{k}_3(\Delta t)$, berechnet aus 8-10 Einzelwerten, lieferte den Wert der Geschwindigkeitskonstante für $\Delta t \rightarrow 0$. Durch diese Vorgehensweise wird der Fehler, der durch das Einsetzen von Δt statt dt entsteht, verringert.

5.1.2 Die Messung des pH -Wertes in organischen Medien

Zur Bestimmung des pH -Wertes kam die bereits bei früheren Arbeiten verwendete getrennte Meßkette bestehend aus einer abgeschirmten Glaselektrode und einer Ag/AgCl -Referenzelektrode zum Einsatz [50, 118]. Bei den Messungen in den alkoholischen Medien diente eine $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ Lösung $\text{LiCl}/\text{Methanol}$ als Innenelektrolyt der Referenzelektrode. Die pH -Messung in Methanol bereitete keine Schwierigkeiten. Bei Aufbewahrung der Glas-elektrode in Methanol wurden zeitlich konstante und reproduzierbare Potentiale erhalten. Ließ das Ansprechverhalten mit der Zeit nach, wurde die Elektrode kurz gewässert. Die pH -Messung in den anderen Alkoholen gestaltete sich etwas problematischer. Je wasserähnlicher die Lösemittel sind, desto langsamer zeigt die Glaselektrode Potentialänderungen an. Während des Gebrauchs wird die Elektrode infolge Dehydratation der Quellschicht zunehmend träger. Durch lange Wartezeiten bis zur Einstellung der Gleichgewichte kann LiCl über das Diaphragma aus der Referenzelektrode in die Zelle diffundieren, was sich in einer Potentialdrift bemerkbar macht. Um diese Fehlerquelle so gering wie möglich zu halten, wurde die Glaselektrode nach jeder Meßreihe gewässert und für mehrere Stunden (mind. 1 Stunde) in dem jeweiligen Alkohol neu formiert. Auf die pH -Messung in aprotischen Medien wird in Kap. 5.3.1.2 eingegangen.

Auf eine Kalibrierung der Meßkette wurde mit Ausnahme der Messungen in Methanol verzichtet. Da in organischen Medien keine absoluten, sondern nur relative pH -Werte ermittelt werden, ist ein Vergleich von pH -Werten, gemessen in verschiedenen Medien nur qualitativ möglich. So wie der konventionelle pH -Bereich von 0 bis 14 aus dem Dissoziationsverhalten des Wassers resultiert, ergibt sich für jedes Lösemittel eine andere Protonenaktivitäts-skala (entsprechend seiner Autoprotolysekonstante K_S). Alle experimentellen Versuche, die Aziditätspotentiale in verschiedenen Solventien in Beziehung zu setzen und eine einheitliche Skala zu realisieren, führten bisher zu unbefriedigenden Ergebnissen [4, 60, 72].

Bei den hier durchgeführten Messungen wurden daher nur die in einem Lösemittel bestimmten Potentiale miteinander verglichen. Zur Überprüfung der Stabilität der Meßkette dienten methanolische Pufferlösungen bzw. Lösungen aus $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Essigsäure und $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Imidazol (gelöst in den jeweiligen Lösemitteln) als Bezugslösungen. Es wurde

beobachtet, daß das Potential der Meßkette innerhalb längerer Zeiträume (mehrere Wochen) allmählich abnahm.

5.2 Kinetische Messungen in Alkoholen

5.2.1 Kinetischer Isotopeneffekt der KF-Reaktion in Methanol

Seubert stellte bei Messungen der Geschwindigkeitskonstanten k_3 in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration in methanolischen KF-Medien bei Ersatz von H_2O durch D_2O keinen kinetischen Isotopeneffekt fest [118]. Demnach ist also Wasser nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt. Dieses Ergebnis soll aufgrund seiner Wichtigkeit überprüft werden.

In einer ersten Meßreihe wird die pH -Abhängigkeit mit D_2O im Vergleich zu H_2O betrachtet. Danach wird analog zu den Messungen von Seubert die Geschwindigkeit mit D_2O in Abhängigkeit der Iodidkonzentration untersucht. Wie auch bei der realen KF-Titration, sollen hier die Gleichgewichte zwischen Alkylsulfid/ SO_2 /Hydrosulfid eingestellt sein, bevor die Titration mit I_2 beginnt. Weiterhin soll geprüft werden, ob eine veränderte Reihenfolge der Reaktandenzugabe einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Dazu wird ein geringer Überschuß an Triiodid in der Reaktionslösung erzeugt und mit Wasser umgesetzt.

Durchführung

Die Kalibrierung der Meßkette erfolgte mit $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Lösungen von HCl/LiCl , Trichloroessigsäure/Natriumsalz, Salicylsäure/Natriumsalz sowie Essigsäure/Natriumacetat [67, 68].

- Zur Untersuchung der pH -Abhängigkeit der Reaktion mit D_2O wurde wie unter 5.1 beschrieben verfahren. Durch Vortitration wurde eingeschlepptes Wasser entfernt. Dabei stieg die Iodidkonzentration in der Vorlage von $c(I) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ um $0,01 - 0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Mit einer Mikroliterspritze wurden $25 \mu\text{L}$ H_2O bzw. D_2O über ein Septum zur Reaktionsmischung zugegeben. Mit erneuter Zugabe der Iodlösung wurde die Messung gestartet.

- Zur Verfolgung der Iodidabhängigkeit wurde bei pH 7 die Konzentration an NaI von $0,2 - 0,7 \text{ mol L}^{-1}$ variiert.

- Zur Titration des „Iod-Methylsulfid-Komplexes“ [128] wurde ein geringer Überschuß an Triiodid in der Titrierzelle erzeugt, bis eine relativ stabile Transmission von etwa 30-40 % erreicht wurde. Erst dann erfolgte schnell die Wasserzugabe und die damit verbundene Zunahme der Transmission wurde registriert.

Ergebnisse

- pH-Abhängigkeit mit D₂O

Wie Abbildung 5-1 zeigt, sind über den gesamten, betrachteten pH-Bereich keine Unterschiede zwischen den mit D₂O erhaltenen Ergebnissen und den auf die gleiche Art und Weise bestimmten Werten mit H₂O [50] zu erkennen.

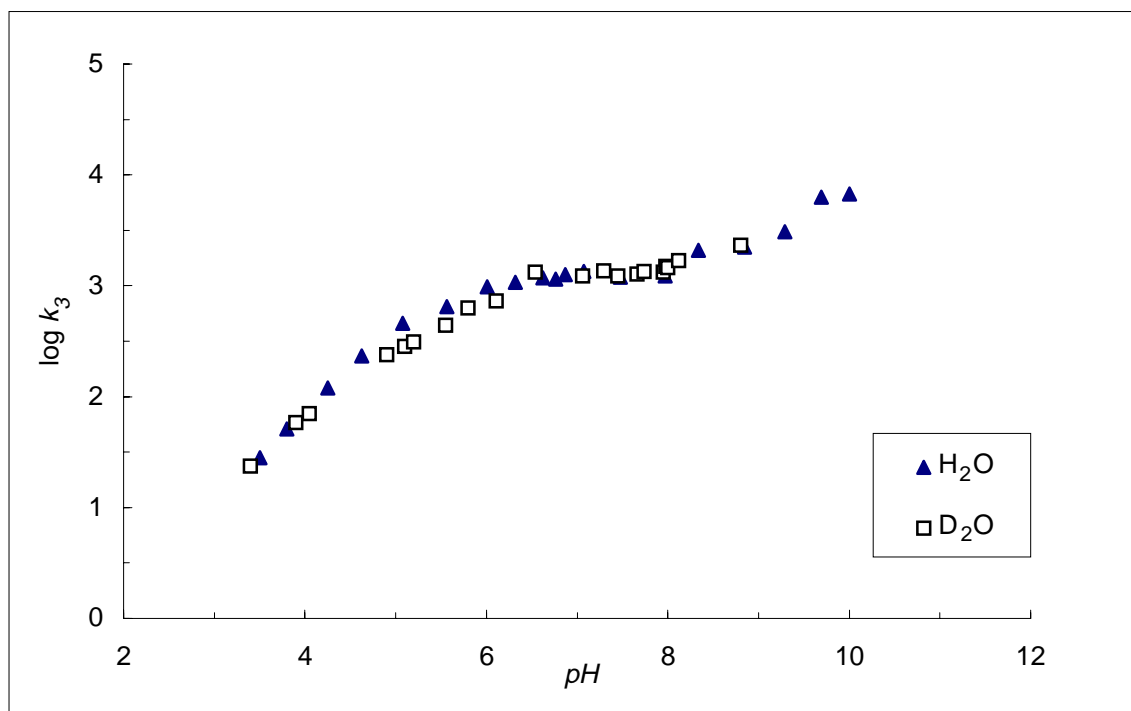


Abb. 5-1. pH-Abhängigkeit der KF-Reaktion in Methanol mit H₂O [50] und D₂O.

- Einfluß der Iodidkonzentration auf Reaktionen mit D₂O

Trägt man k_3 gegen $1/c(I^-)$ graphisch auf, erhält man eine Gerade, aus deren Anstieg und Achsenabschnitt die individuellen Geschwindigkeitskonstanten für I₂ und I₃⁻ berechnet werden können (Kap. 2.4.1, Gl. 2-40 [128]). In Abbildung 5-2 sind die mit D₂O bestimmten Werte mit der zugehörigen Regressionsgeraden sowie die mit H₂O erhaltene Funktion dargestellt. Anstiege und Ordinatenabschnitte unterscheiden sich nur geringfügig. Die in Tabelle 5-1 zusammengefaßten Zahlenwerte verdeutlichen, daß die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen des verwendeten Verfahrens liegen.

Tab.5-1. Geschwindigkeitskonstanten $k(I_2)$ und $k(I_3^-)$ für die KF-Reaktion mit H₂O [118] und D₂O.

Reaktion mit	$k(I_3^-) / \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	$k(I_2)/K^a) / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k(I_2) / \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$
H ₂ O	571 ± 67	353 ± 12	(8,12 ± 0,28)·10 ⁶
D ₂ O	564 ± 73	337 ± 20	(7,75 ± 0,46)·10 ⁶

^{a)} $K(I_3^-) = 2,3 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ [128]

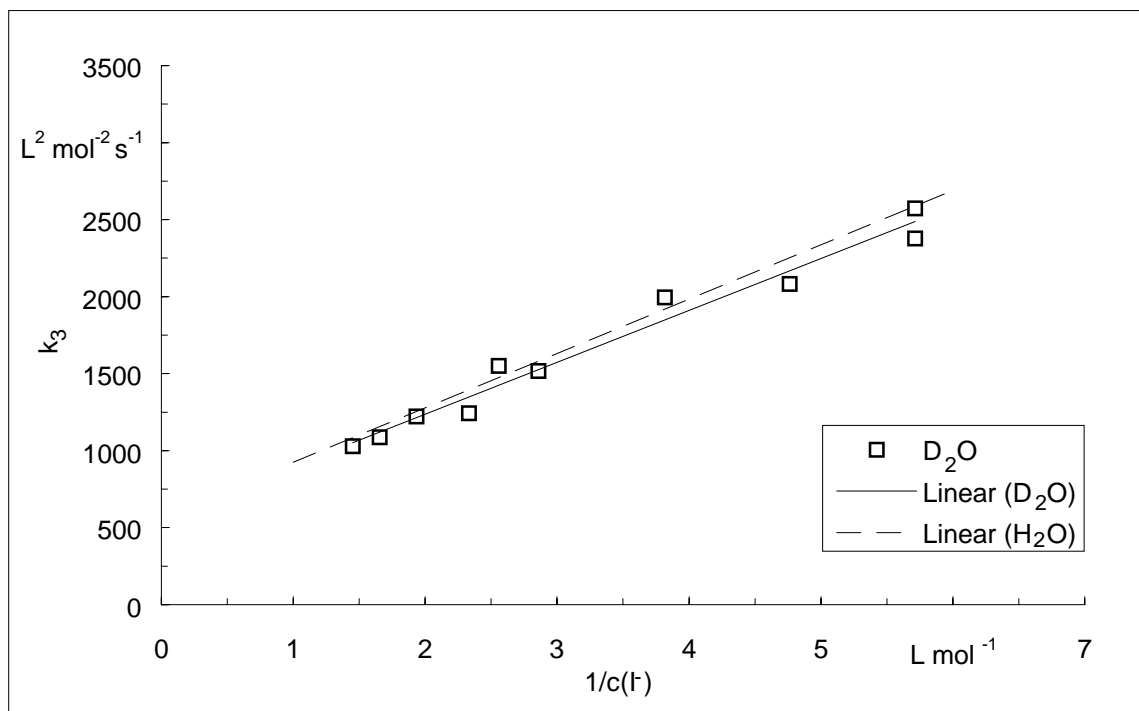


Abb. 5-2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_3 von der Iodidkonzentration in methanolischen KF-Lösungen bei der Reaktion mit H_2O [118] und D_2O bei pH 7.

- Titration des „Iod-Methylsulfitkomplexes“

Bei der Titration des Iodüberschusses mit Wasser zeigten sich ebenfalls keine Unterschiede zwischen der H_2O - und D_2O -Teilnahme. Allerdings wurden hier insgesamt etwas geringere Geschwindigkeiten gemessen als bei den früheren Versuchen, bei denen erst Wasser und dann Iod zugegeben wurde (Tab. 5-2).

Tab. 5-2. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_3 mit H_2O und D_2O bei unterschiedlicher Reihenfolge der Reaktandenzugabe (Angabe in $L^2 s^{-1} mol^{-2}$).

pH	Iodüberschuß + Wasser		Wasserüberschuß + Iod	
	$k_3(H_2O)$	$k_3(D_2O)$	$k_3(H_2O)$	$k_3(D_2O)$
6,2	787	613	977	727
6,6	976	877	1175	1325
7,1	898	925	1349	1222
7,3	945	919	1202	1369
7,7	1000	1070	1230	1273

Die Mittelwerte bei der Titration des Iodüberschusses mit Wasser betragen (ab pH 6,6):

$$k_3(H_2O) = (977 \pm 21) \text{ bzw. } k_3(D_2O) = (948 \pm 73) \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-2}$$

und bei Titration des Wasserüberschusses in der Titrierzelle mit Iod:

$$k_3(H_2O) = (1239 \pm 66) \text{ bzw. } k_3(D_2O) = (1297 \pm 55) \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-2}$$

Diskussion

Die Untersuchungen zum Einfluß des pH -Wertes und der Iodidkonzentration auf die Geschwindigkeit des Iodverbrauches in methanolischen KF-Lösungen zeigten keine Unterschiede zwischen der Reaktion mit H_2O und D_2O . Die Ergebnisse von Seubert, daß Wasser nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der KF-Reaktion in Methanol beteiligt ist, wurden somit bestätigt. Auch bei veränderter Reihenfolge der Reaktandenzugabe, bei Titration eines Iodüberschusses mit Wasser, wurden mit beiden Isotopen gleiche Geschwindigkeiten erhalten.

5.2.2 Die Reaktionsordnung bzgl. Wasser in verschiedenen Alkoholen

Verhoef und Barendrecht bestimmten eine Kinetik 1.Ordnung bzgl. Wasser in methanolischen KF-Lösungen. Ab Wasserkonzentrationen von 1 mol L^{-1} zeigten sich Abweichungen in Richtung 2.Ordnung, die die Autoren mit der Teilnahme der Bunsen-Reaktion begründeten (Kap. 2.4.1). Da bei SO_2 -Lösungen auf der Basis längerer oder verzweigter Alkohole neben Alkylsulfid auch in geringen Mengen Hydrogensulfid vorliegt (Kap. 2.2.1, Gl. 2-10), könnten hier schon bei geringeren Wasserkonzentrationen Verschiebungen der Reaktionsordnung bzgl. Wasser auftreten.

Im folgenden sollen deshalb kinetische Messungen zur Reaktionsordnung bzgl. H_2O in Methanol, 2-Propanol und Isobutanol sowie in 1-Hexanol und Diethylenglykolmonomethylether (DEGME) durchgeführt werden. Die Arbeit bei tiefen Temperaturen in methanolischer Lösung erlaubt dabei aufgrund geringerer Geschwindigkeiten eine weite Variation der Wasserkonzentration. Die Bestimmungen erfolgen im Geschwindigkeitsplateau, um Fehler durch Schwankungen der Protonenaktivität der Lösungen so gering wie möglich zu halten (Ermittlung der Plateaus siehe Kap. 5.2.3). So ist zu beachten, daß sich der Wassergehalt in organischen Medien auf die Acidität auswirkt.

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Gleichung

$$k_1 = k_3 c(H_2O)^a c(SO_2) \quad (5-2)$$

Trägt man $\log k_1 - \log c(SO_2)$ gegen $\log c(H_2O)$ auf, erhält man aus dem Anstieg der Geraden die Reaktionsordnung a für Wasser und aus dem Ordinatenabschnitt $\log k_3$.

Durchführung

Innerhalb einer Meßreihe wurden gleiche Imidazol- und SO_2 -Konzentrationen vorgelegt und (bei Bedarf) mit der gleichen Iodmenge vortitriert. Die Konzentration an NaI betrug jeweils $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$ in 1-Hexanol). Die Wasserkonzentration wurde von $0,02 - 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ variiert bzw. in der methanolischen KF-Lösung von $0,5 - 2,5 \text{ mol L}^{-1}$. Die Meßtemperatur betrug $(22,5 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ und in Methanol $(-12 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$.

Ergebnisse

Abbildungen 5-3 und 5-4 zeigen die Funktionen $\log k_1 - \log c(\text{SO}_2)$ versus $\log c(\text{H}_2\text{O})$, die aus den Messungen in den verschiedenen Alkoholen erhalten wurden.

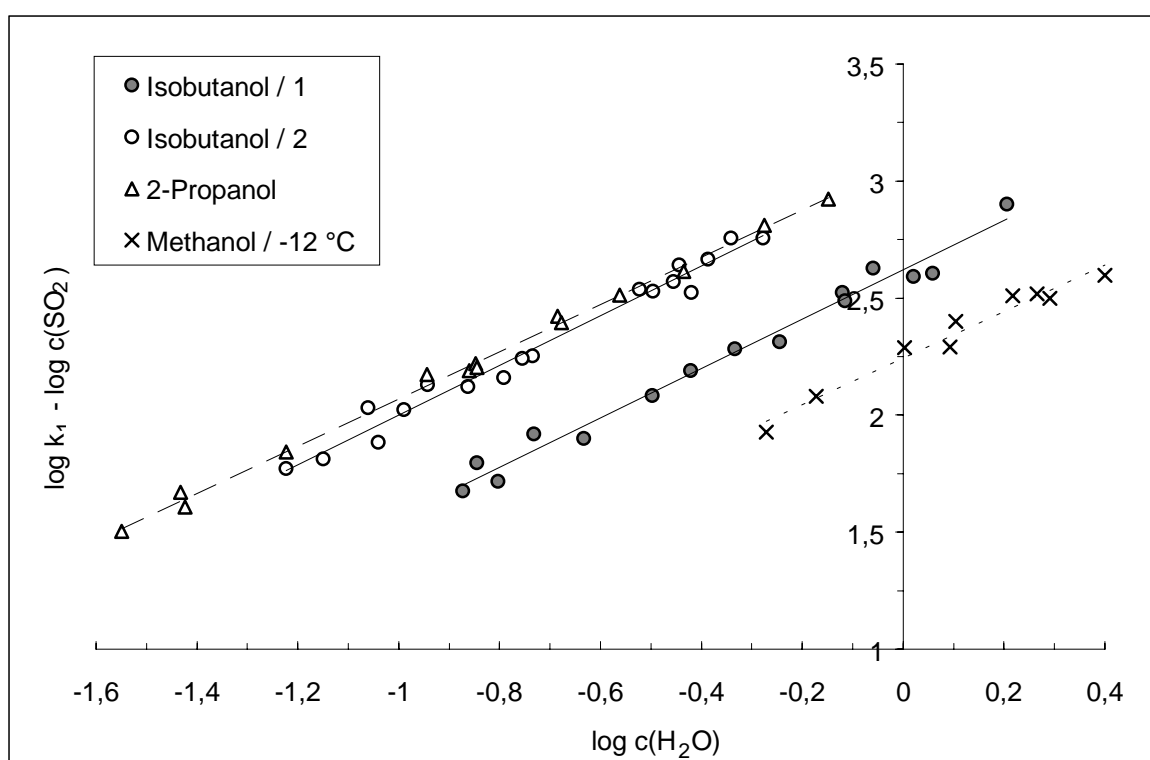


Abb. 5-3. Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. Wasser in Isobutanol (bei 2 verschiedenen Imidazol-Konzentrationen) und 2-Propanol sowie in Methanol bei $-12 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es wurde geprüft, ob die mittels linearer Regression bestimmten Anstiege der Funktionen signifikant von 1 abweichen. Dazu wurde ein *t-Test* durchgeführt. Nach der Gleichung

$$\Delta x / s_x = t \quad (5-3)$$

Δx - Differenz zwischen erhaltenem Mittelwert und wahren Wert

s_x - Standardabweichung von x

wird t berechnet. Ist dieser Wert gleich oder größer als der theoretische t-Wert, der sich aus der Anzahl der Freiheitsgrade und der geforderten statistischen Sicherheit P ergibt, liegt ein signifikanter Unterschied vor.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt.

Aus dem Anstieg a und der dazugehörigen Standardabweichung s_a wurde der experimentelle t -Wert berechnet und mit $t(f, P)$ für verschiedene Wahrscheinlichkeiten verglichen. Die Anzahl der Freiheitsgrade f ergibt sich hier aus

$$f = m - 2 \quad m - \text{Anzahl der Messungen} \quad (5-4)$$

da für das Festlegen der Regressionsgeraden mindestens 2 Punkte erforderlich sind.

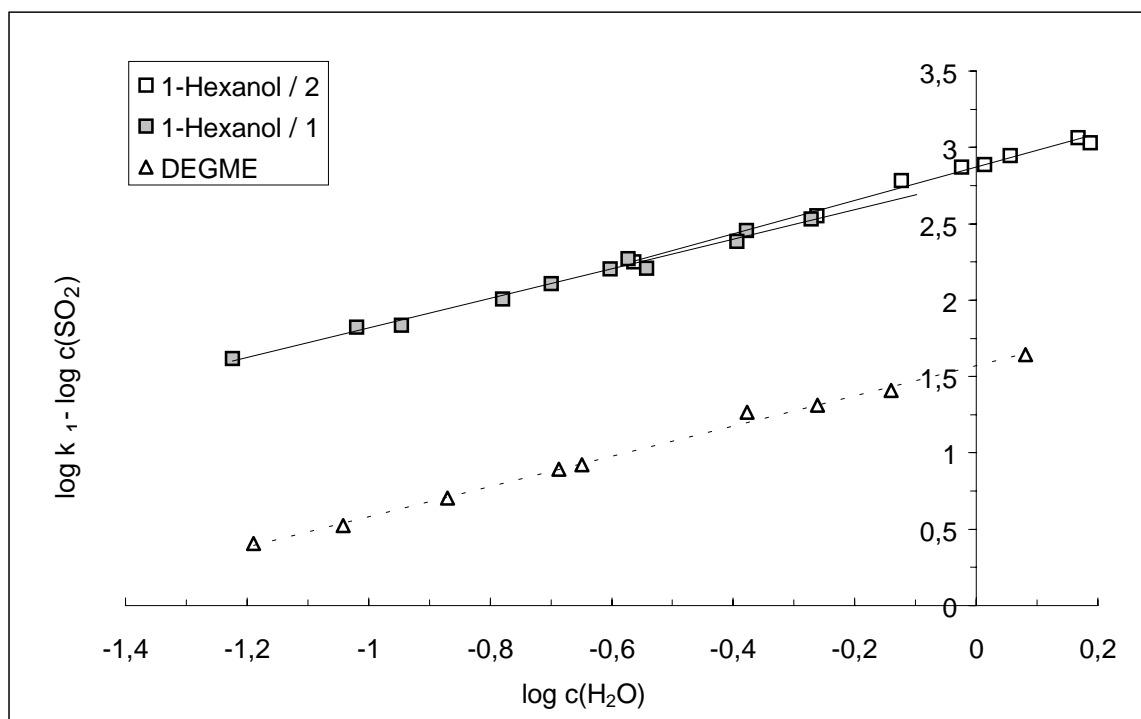


Abb. 5-4. Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. H_2O in DEGME und Hexanol
(Hexanol / 1: $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; Hexanol / 2: $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,25 - 1,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Tab. 5-3. Signifikanztest der in einigen Alkoholen bestimmten Reaktionsordnung bzgl. Wasser.

Lösemittel	$\Delta U / \text{mV}$	a	s_a	$f =$	$t =$	$t(f, P)$		
				$m-2$	$ a-1 \cdot s_a^{-1}$	P=50%	P=75%	P=90%
Methanol / -12°C		0,993	0,074	7	0,095	0,711		
2-Propanol	260-280	1,008	0,017	12	0,501	0,695		
Isobutanol / 1 ^{a)}	330-340	1,054	0,040	13	1,35		1,20	1,77
Isobutanol / 2 ^{a)}	240-280	1,063	0,040	16	1,55		1,19	1,75
DEGME	170-175	0,989	0,023	7	0,48	0,711		
1-Hexanol / 1 ^{b)}	270-290	0,970	0,033	9	1,04	0,703	1,23	
1-Hexanol / 2 ^{b)}	270-290	1,0945	0,0235	6	1,95			1,94

^{a)} verschiedene Imidazolkonzentrationen (Vgl. Abb. 5-7)

^{b)} Hexanol / 1: $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; Hexanol / 2: $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,25 - 1,5 \text{ mol L}^{-1}$

Die Abweichungen von der Reaktionsordnung 1 sind bei diesem Verfahren nur mit einer geringen statistischen Sicherheit signifikant. Mit Isobutanol als KF-Reaktionsmedium liegt die Wahrscheinlichkeit für eine erhöhte Reaktionsordnung sowohl im schwach sauren als auch im neutralen Bereich zwischen 75 und 90 %. In 1-Hexanol wurde bei Wasserkonzentrationen unter 1 mol L^{-1} mit 50-75 % Sicherheit eine etwas verringerte Ordnung ($RO = 0,97$) bestimmt, bei höheren Konzentrationen stieg der Wert auf 1,09 mit $P = 90 \%$. In Methanol, DEGME und 2-Propanol sind die gemessenen Abweichungen am geringsten. Die Wahrscheinlichkeit, daß diese ermittelten Reaktionsordnungen signifikant von 1 abweichen, liegt hier unter 50 %.

Diskussion

Es kann also von einer annähernden Reaktionsordnung von 1 bzgl. Wasser in den verschiedenen Alkoholen ausgegangen werden. Erst bei hohen Wasserkonzentrationen von $c(\text{H}_2\text{O}) > 1 \text{ mol L}^{-1}$ treten bei den weniger reaktiven Alkoholen merkliche Abweichungen in Richtung 2.Ordnung auf. In methanolischen KF-Lösungen konnten solche Beobachtungen bei tiefen Temperaturen bis zu einer Wasserkonzentration von $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ nicht bestätigt werden.

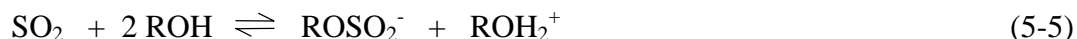
5.2.3 Die *pH*-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

In eigenen, früheren Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der KF-Reaktion in 1-Propanol gegenüber methanolischen Medien um etwa die Hälfte sinkt [50]. Im folgenden soll der Einfluß von Kettenlänge und Verzweigungen des Alkohols näher betrachtet werden. Dazu wurden die Geschwindigkeiten in Ethanol, 1-Butanol und 1-Hexanol sowie in 2-Propanol und Isobutanol bestimmt. Als Vertreter für substituierte Alkohole, die in kommerziellen KF-Reagenzien Verwendung finden, wurden 2-Chlorethanol und DEGME ausgewählt.

Zunächst wurden die Geschwindigkeitskonstanten über einen bestimmten *pH*-Bereich verfolgt. Zur Abschätzung der Lage der Plateaus sollen die scheinbaren Dissoziationskonstanten der Alkylsulfite bestimmt werden. Nach Verhoef und Barendrecht wird angenommen, daß in den Plateaus sämtliches, in der KF-Lösung vorliegendes SO_2 als Alkylsulfid vorliegt und dadurch die maximale Geschwindigkeit erreicht wird. W.Fischer ordnet dagegen das Plateau der Oxidation von HSO_3^- zu.

Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Alkylsulfite

Bei Verfolgung der *pH*-Abhängigkeit der KF-Reaktion in Methanol ergibt sich im *pH*-Bereich von 5,5 bis 8 ein Plateau. Verhoef und Barendrecht stellten fest, daß der Wendepunkt dieses Plateaus mit dem pK_a -Wert der Methylschwefligen Säure von 5,1 (bei $c(I) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) korreliert [128]. Dabei bestimmten sie die scheinbare Dissoziationskonstante für das Gleichgewicht



mit $K_a = [\text{ROH}_2^+][\text{ROSO}_2^-]/[\text{SO}_2]$

durch Titration der SO_2 /Alkohol-Lösung mit Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (TMAH). Das dem Wendepunkt der Titrationskurve erhaltene Halbstufenpotential $U_{1/2}$ ($c(\text{SO}_2) = c(\text{RSO}_3^-)$) entspricht dem pK_a -Wert der Alkylsulfite (nach Gl. 5-5) und ist relativ unabhängig von der Wasserkonzentration.

Um die Lage der Geschwindigkeitsplateaus in den verschiedenen Alkoholen abzuschätzen, sollen im folgenden die pK_a -Werte der entsprechenden Alkylsulfite nach der gleichen Methode ermittelt werden. Die Bestimmungen erfolgen in Gegenwart von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaI, da die kinetischen Messungen überwiegend unter dieser Bedingung durchgeführt werden.

Scholz nutzte diese Methode bei seinen stöchiometrischen Untersuchungen der KF-Reaktion und bestimmte die Konzentrationsverhältnisse zwischen Alkylsulfid (ROSO_2^-) und Hydrogensulfid (HSO_3^-) (Kap. 2.2.1). Allerdings können die Ergebnisse nur Näherungen darstellen, da die Titration einen Eingriff in das Gleichgewicht bedeutet.

Es wurden jeweils 4 Titrationsen von 20 - 25 mL SO_2 -Lösung ($c(\text{SO}_2) = 0,01 - 0,02 \text{ mol L}^{-1}$) mit $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TMAH, gelöst in Methanol/2-Propanol (Riedel-de Haën), durchgeführt. Der Verbrauch an Titrierlösung wurde mit 1 - 2 mL so gering wie möglich gehalten, um Verschiebungen der Gleichgewichte durch das zudosierte Lösemittelgemisch aus Methanol und 2-Propanol weitgehend zu vermeiden. Die Meßreihen wurden in Anwesenheit von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaI wiederholt.

Bei der Titration der SO_2 -Lösungen trat bei einigen Alkoholen wie Iso-Butanol und 1-Hexanol gegen Ende eine leichte Trübung durch ausfallendes TMA-Alkylsulfid auf. In Gegenwart der hohen NaI-Konzentrationen von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ bildete sich zusätzlich schon zu Beginn der Titrantzugabe ein Niederschlag von TMA-Iodid. Aufgrund der ausfallenden Salze und der trägen Potentialeinstellung der Glaselektrode in den weniger reaktiven Alkoholen traten hier stärkere Standardabweichungen als in Methanol auf. Außerdem konnte der 2. Potentialsprung, verursacht durch die 2. Stufe der Schwefeligen Säure, schlecht erkannt werden. Eine quantitative Bestimmung der HSO_3^- -Gehalte war somit nicht möglich. Es konnten nur qualitative Aussagen hinsichtlich der Anwesenheit von HSO_3^- im Gleichgewicht getroffen werden. So treten in Isobutanol und 1-Hexanol zwei Potentialsprünge auf, d.h. hier liegt neben Alkylsulfid auch Hydrogensulfid in merklichen Mengen vor. Eine

Stufe in Methanol, 1-Propanol und DEGME läßt darauf schließen, daß unter diesen Titrationsbedingungen (Wassergehalt etwa 0,5 %) die Gleichgewichte fast vollständig auf der Seite der Alkylsulfite liegen (Abb. 5-5). Erst bei Wassergehalten > 25 % wurde in einer Lösung aus SO₂ und Methanol ein ausgeprägter 2. Äquivalenzpunkt bei etwa (-100) mV gefunden. Die Lage des 1. Potentialsprungs veränderte sich dabei kaum, was auf einen ähnlichen pK_a -Wert der Schwefligen Säure (H₂SO₃/HSO₃⁻) wie Methylschweflige Säure in Wasser/Methanol-Gemischen schließen läßt.

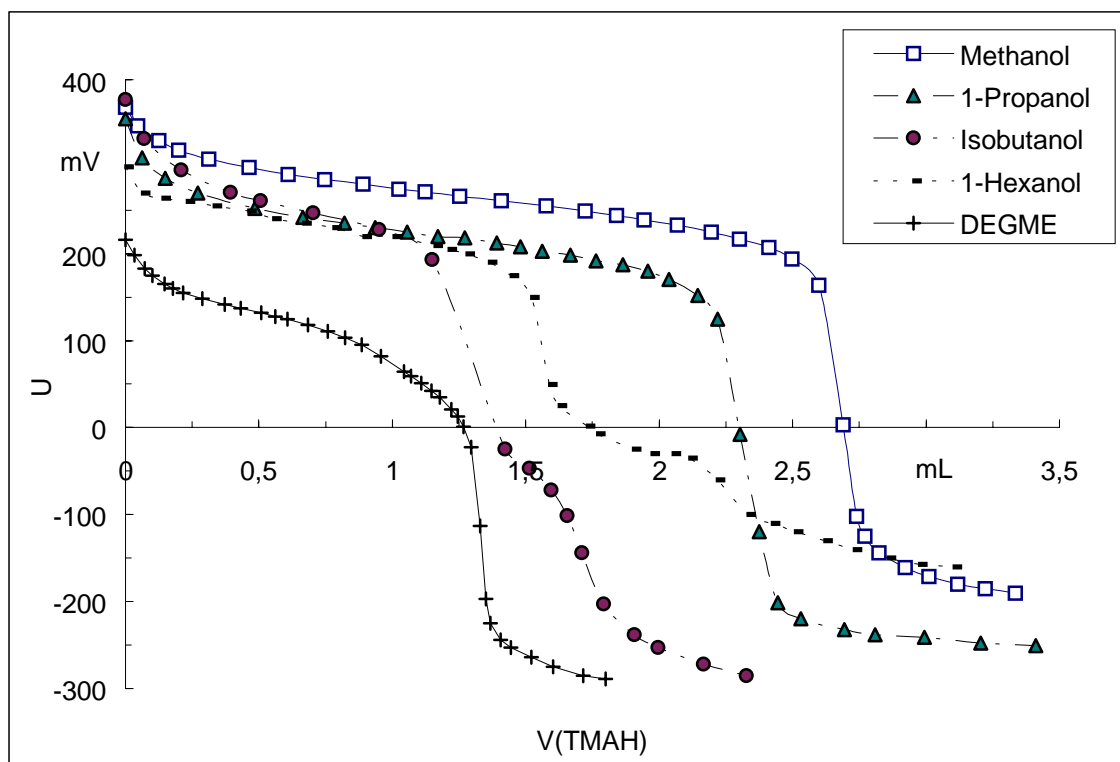


Abb. 5-5. Titration von SO₂ in verschiedenen Alkoholen mit TMAH (Wassergehalt 0,5 %).

Die berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen (Schätzwerte) für die Halbstufenpotentiale der Alkylsulfite sind in Tabelle 5-4 dargestellt. In Anwesenheit von NaI werden die Potentiale zu höheren Werten verschoben.

Aufgrund von Potentialverschiebungen der Meßkette innerhalb längerer Zeiträume und bei häufigem Wechsel des Mediums erfolgten die Bestimmungen der Halbstufenpotentiale in dem betreffenden Lösemittel jeweils direkt vor einer kinetischen Meßreihe.

Tab. 5-4. Halbstufenpotentiale bei der Titration von SO_2 /Alkohol ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaI}$) mit TMAH ^{a)}.

Lösemittel	$U_{1/2} \text{ (ohne NaI) / mV}$	$U_{1/2} \text{ (0,5 mol L}^{-1} \text{ NaI) / mV}$
Methanol	280 ± 1	320 ± 1
Ethanol	230 ± 10	295 ± 10
1-Propanol	240 ± 10	325 ± 10
1-Butanol	230 ± 5	310 ± 10
1-Hexanol	240 ± 10	310 ± 15
2-Propanol	210 ± 10	245 ± 15
Isobutanol	230 ± 10	265 ± 15
2-Chlorethanol	265 ± 5	340 ± 5
DEGME	120 ± 5	180 ± 5

^{a)} $c(\text{SO}_2) = 0,01 - 0,02 \text{ mol L}^{-1}$; $c(\text{TMAH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (in Methanol/2-Propanol), jeweils 4 Bestimmungen

Durchführung der kinetischen Messungen

Die Bestimmungen erfolgten analog zu den Messungen in Methanol mit $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaI}$. Es wurde jeweils erst Wasser und dann Iod zugegeben.

Ergebnisse

Wie erwartet, entsprechen die resultierenden Kurven in ihrem Verlauf der pH -Abhängigkeit in methanolischen KF-Lösungen (Abb. 5-6 bis 5-8). Im sauren Milieu ist ein linearer Zusammenhang zwischen $\log k_3$ und dem pH -Wert (hier Angabe in mV) erkennbar. Im neutralen Bereich bleibt die Geschwindigkeitskonstante annähernd konstant. Bei höheren pH -Werten steigt sie wieder kontinuierlich. Allerdings sind die Plateaus wesentlich schwächer ausgeprägt als in Methanol. Während sich in methanolischen KF-Lösungen der konstante Bereich über etwa 90 mV (entspricht ca. 2 pH -Einheiten) erstreckt, sind es z.B. in 1-Propanol 60 mV. In 2-Propanol und 1-Hexanol kann das Plateau mit einer Breite von etwa 20 mV schließlich kaum noch erkannt werden (Abb. 5-6).

Erklären lassen sich diese Beobachtungen mit kleineren Stabilitätskonstanten der Alkylsulfite der eingesetzten Alkohole gegenüber Methylsulfit. Je unpolarer der Alkohol ist, desto mehr Base ist notwendig, um das Gleichgewicht zwischen SO_2 und RSO_3^- (Gl. 5-5) vollständig auf die Seite von RSO_3^- zu verschieben. Da im basischen Milieu aber aufgrund der zunehmenden Disproportionierung der Iodmoleküle die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ansteigt, überlagern sich beide Effekte und es resultieren schwächer ausgeprägte Plateaus.

Zu beachten sind schließlich auch die unterschiedlichen Stabilitätskonstanten für Triiodid in den Alkoholen. Mit abnehmender Polarität des Lösemittels wird die Bildung der geladenen Spezies I_3^- weniger bevorzugt. Eine höhere Konzentration von schneller reagierenden I_2 im Gleichgewicht führt dann zu einer höheren Gesamtgeschwindigkeit.

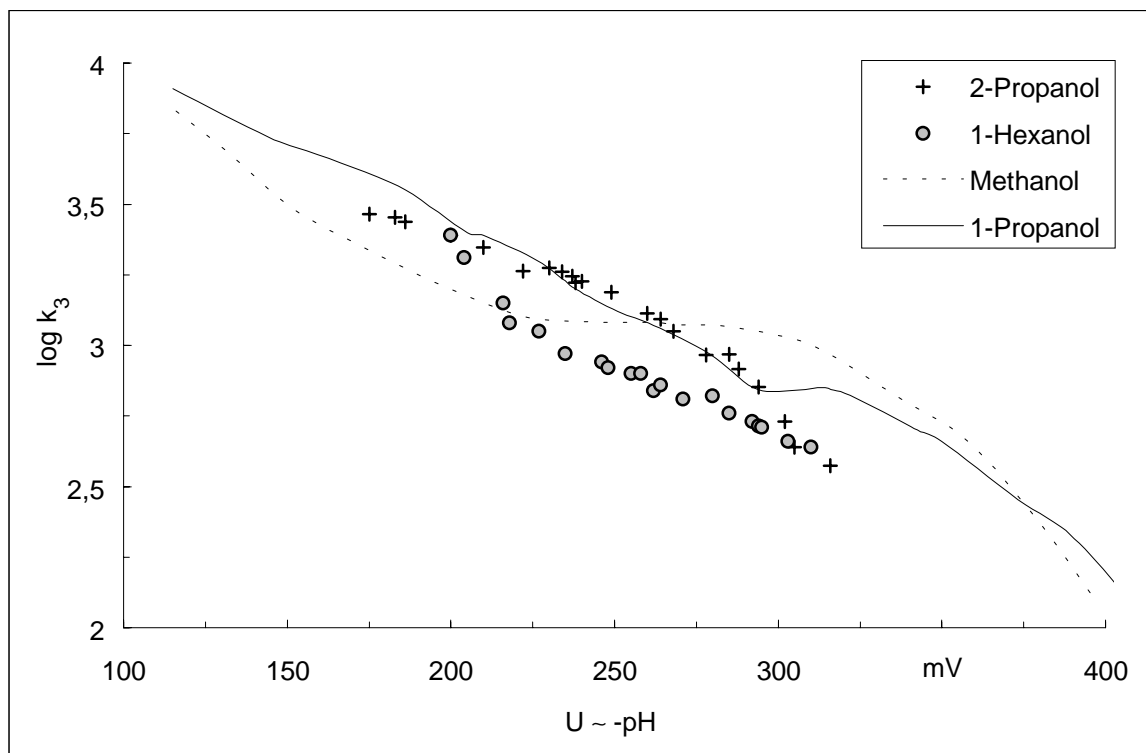


Abb. 5-6. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der KF-Reaktion von der Azidität (gemessen als Potential der Glaselektrode) in 2-Propanol und 1-Hexanol (Vergleich Methanol, 1-Propanol [50]).

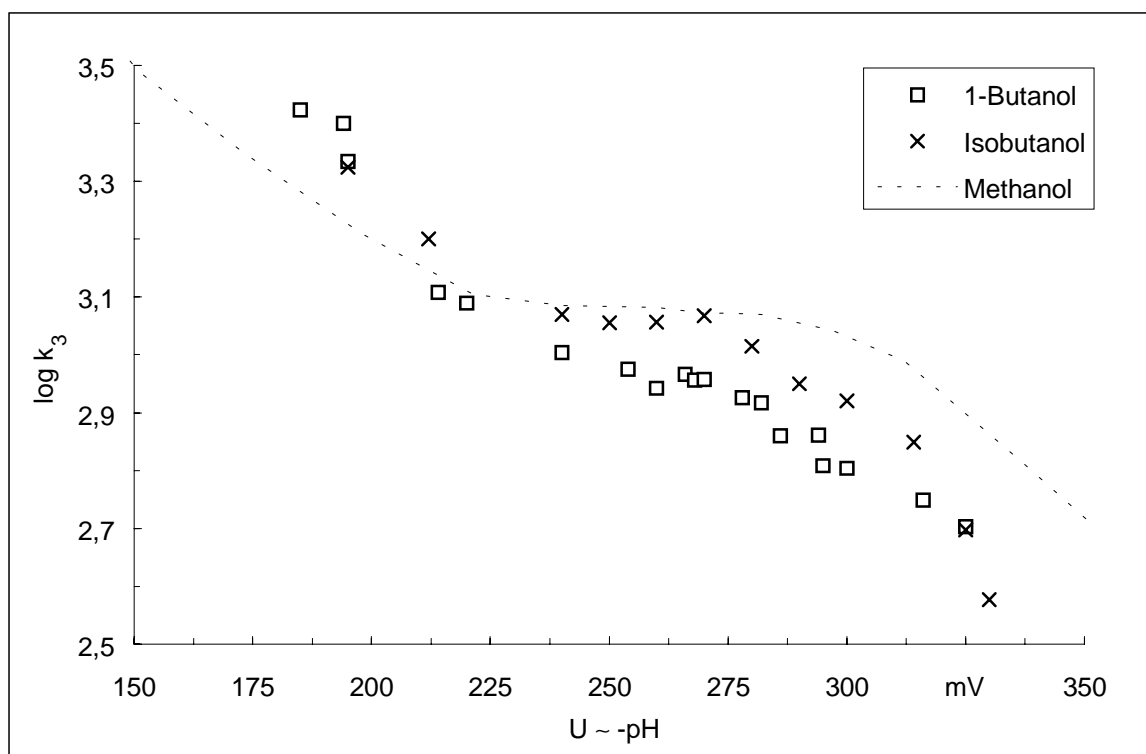


Abb. 5-7. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Azidität in 1-Butanol und Isobutanol (Vergleich Methanol) - Einfluß von Verzweigungen.

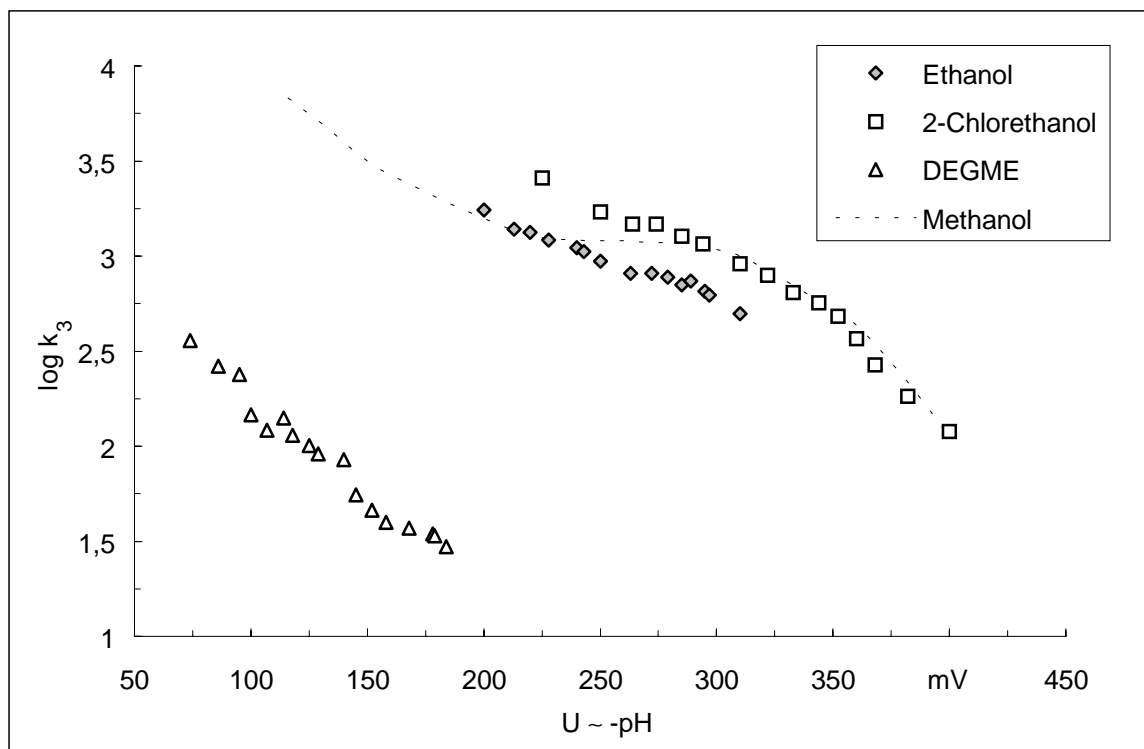


Abb. 5-8. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Azidität in Ethanol, 2-Chlorethanol und DEGME (Vergleich Methanol) - Einfluß von Substituenten.

Während in Ethanol, 2-Chlorethanol und DEGME keine größeren Schwierigkeiten bei der pH -Verfolgung auftraten, gestaltete sich die pH -Messung in KF-Lösungen auf der Basis von 1-Butanol, 1-Hexanol sowie 2-Propanol und Isobutanol nicht problemlos. Hier traten z.T. erhebliche Schwankungen der gemessenen Potentiale auf, so daß eine große Anzahl von Messungen durchgeführt werden mußte. In 2-Propanol und Isobutanol bildete sich außerdem in Gegenwart hoher Imidazol- und SO_2 -Konzentrationen ein feiner, weißer Niederschlag von Tetramethylammoniumalkylsulfid ($(CH_3)_4N^+ RSO_3^-$), der die photometrische I_3^- -Bestimmung in hohem Maße störte. Solche fehlerbehafteten Messungen mußten dann wiederholt werden.

Trotz dieser Fehlerquellen lassen sich aus den aufgenommenen $\log k_3$ - U -Kurven verschiedene Tendenzen ableiten. In Tabelle 5-5 wurden die in den Geschwindigkeitsplateaus ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die für die Kinetik wichtigsten Eigenschaften der Lösemittel gegenübergestellt.

- Die Geschwindigkeiten nehmen mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole ab. Diese Tendenz ist konform mit der sinkenden Dielektrizitätskonstanten ϵ_r und der Solvenspolarität E_T^N . Dabei ist der Unterschied zwischen Methanol und Ethanol aufgrund der großen Differenz der ϵ_r - und E_T^N -Werte am größten. Zwischen Ethanol und 1-Hexanol sinkt die Geschwindigkeit dagegen nur noch wenig.

- Verzweigungen im Gerüst der Alkohole haben einen geschwindigkeitssteigernden Effekt. So werden in Isobutanol bei geringfügig höherem ϵ_r und μ höhere Geschwindigkeiten gemessen als in 1-Butanol. Beim Übergang von 1-Propanol zu 2-Propanol steigt k_3 um mehr als den doppelten Wert bei leicht sinkender ϵ_r und konstantem μ . Insgesamt besitzen die verzweigten Alkohole geringere Solvenspolaritäten als ihre unverzweigten Isomere.
- Bei den substituierten Ethanolen wurde beim Wechsel von Ethanol zu DEGME eine um den Faktor 20 verringerte Geschwindigkeitskonstante im Plateau gemessen. Mit 2-Chlorethanol als Reaktionsmedium wurde kein ausgeprägtes Plateau erhalten. Hier wurde nur ein Bereich registriert, in dem die Geschwindigkeit langsamer ansteigt als im sauren und basischen Milieu. Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind aber ähnlich wie in Ethanol.

Tab. 5-5. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der KF-Reaktion in verschiedenen Alkoholen.

Alkohole R-OH R =	Plateau / mV	k_3 ^{a)} / L ² s ⁻¹ mol ⁻²	log k_3	ϵ_r	μ / 10 ⁻³⁰ C m	$E_T^{N b)}$
CH ₃ -	220 - 310	1239 ± 66	3,09 ± 0,02	32,7	5,7	0,762
C ₂ H ₅ -	260 - 290	769 ± 43	2,89 ± 0,02	24,5	5,8	0,654
C ₃ H ₇ -	290 - 320	694 ± 17	2,84 ± 0,01	20,4	5,5	0,617
C ₄ H ₉ -	260 - 280	846 ± 80	2,91 ± 0,05	17,5	5,8	0,602
	285 - 300	682 ± 43	2,83 ± 0,03			
C ₆ H ₁₃ -	260 - 280	680 ± 25	2,83 ± 0,02			0,559
	290 - 310	474 ± 44	2,68 ± 0,03			
(CH ₃) ₂ CH-	220 - 240	1790 ± 81	3,25 ± 0,02	19,9	5,5	0,546
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ -	235 - 270	1132 ± 52	3,05 ± 0,02	17,9	6,0	0,552
CH ₂ Cl-CH ₂ -	265 - 300	1346 ± 139	3,13 ± 0,05			0,765
	300 - 340	729 ± 134	2,86 ± 0,08			
CH ₃ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ -	160 - 180	36 ± 2	1,56 ± 0,03			

^{a)} ermittelt aus 4 Werten ^{b)} Empirischer Parameter der Solvenspolarität [99]

Diskussion

Insgesamt wurden bei den kinetischen Messungen der iodverbrauchenden Hauptreaktion ähnliche Tendenzen beobachtet wie bei der Untersuchung des Titerabfalls durch Scholz. Dieser hatte festgestellt, daß mit zunehmender Kettenlänge die Zersetzungsgeschwindigkeit von KF-Einkomponenten-Reagenzien abnahm, während bei verzweigten Alkoholen wiederum eine größere Instabilität beobachtet wurde. Daraus könnte man schlußfolgern, daß Haupt- und Nebenreaktion über gleiche oder ähnliche Zwischenprodukte verlaufen.

Es stellt sich nun die Frage, ob sich die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten in den betrachteten alkoholischen KF-Lösungen nur durch die unterschiedliche Solvataion der vermuteten Addukte HSO_3^- und I_2 bzw. I_3^- interpretieren lassen oder ob eine direkte Beteiligung der Lösemittel am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch Reaktion der Alkylsulfite abgeleitet werden kann. Ein Vergleich zwischen k_3 und physikalischen Parametern der Alkohole wurde bereits gezogen. Hier wurde festgestellt, daß grundsätzlich mit steigender Polarität des Lösemittels auch die Geschwindigkeit stieg. Dies ist ein Beweis dafür, daß zwei gleich geladene Spezies miteinander reagieren [99, 125]. Welchen Einfluß die Substituenten der Reaktanden auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, soll im folgenden diskutiert werden.

In einer kovalenten Einfachbindung zwischen verschiedenartigen Atomen wird das Elektronenpaar stets ein wenig stärker zu dem elektronegativeren Atom hingezogen. Diese Beeinflussung der Elektronenverteilung in σ -Bindungen, die als induktiver Effekt bezeichnet wird, macht sich in den physikalischen Eigenschaften der Moleküle, z.B. im Dipolmoment, bemerkbar. Alkylreste verursachen einen +I - Effekt, d.h. sie wirken Elektronen schiebend (Abb. 5-9a). Obwohl dieser Effekt sehr schwach ausgeprägt ist, sorgt er doch bei den Alkoholen für die abnehmende Azidität der OH-Gruppe. Bei den Alkylsulfiten sollte mit zunehmender Elektronendichte am Sauerstoff, die sich in geringem Maß auch auf das benachbarte Schwefelatom auswirkt, der nucleophile Angriff an das Iodatome erleichtert werden.

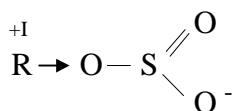


Abb. 5-9a.

+I-Effekt der Alkylgruppe in Alkylsulfid.

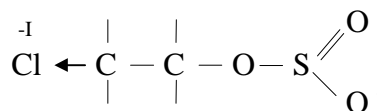


Abb. 5-9b.

-I-Effekt des Chloratoms in 2-Chlorethylsulfid.

Eine Zunahme der Geschwindigkeit der KF-Reaktion mit größer werdendem Alkylrest wurde allerdings nicht unbedingt erwartet, da dieser beschleunigende Effekt nur sehr schwach sein kann. Er könnte aber zu einer partiellen Kompensation des Einflusses der Solvenspolarität führen. So ist der Abfall der Geschwindigkeit zwischen den einfachen, längerkettigen Alkoholen geringer als die geschwindigkeitshemmende Wirkung der abfallenden Dielektrizitätskonstante erwarten ließ. Bei den verzweigten Alkoholen wurden tatsächlich trotz sinkender Solvenspolarität höhere Geschwindigkeitskonstanten gegenüber den unverzweigten Isomeren gemessen. Diese Beobachtung kann auf den +I-Effekt der Alkylgruppen zurückgeführt werden.

Chloratome wirken aufgrund ihrer Elektronegativität Elektronen anziehend (Abb. 5-9b). Bei 2-Chlorethylsulfid entsteht somit ein leichter Elektronenunterschuß am benachbarten C-Atom. Würde sich dieser Effekt auf das Schwefelatom übertragen, müßte sich k_3 verrin-

gern. Allerdings ist die Entfernung zwischen dem Chlor und Schwefel hier schon zu groß, als daß dadurch nennenswerte Effekte zu erwarten sind. Der Einfluß der Solvenspolarität überwiegt.

Obwohl ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in alkoholischen KF-Medien nicht unproblematisch ist, läßt sich insgesamt feststellen, daß bei der Kinetik in alkoholischen KF-Lösungen nicht nur physikalische Parameter eine Rolle spielen. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurde ein Indiz für eine direkte Beteiligung der Alkohole vor bzw. am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion gefunden.

5.3 Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln

Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien ist bisher kaum untersucht worden. Bekannt sind die Ergebnisse von Cedergren, der Reaktionsgeschwindigkeiten in DMF mit Pyridin als Base bestimmte. Beim Vergleich mit N-Methylformamid und Formamid stellte er keine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Geschwindigkeitskonstante fest. Mit Ausnahme von DMF fand er aber eine Abhängigkeit von der Basizität des Reagenz [25]. Allerdings führte Cedergren nur Messungen bei konstanten Reagenzzusammensetzungen durch.

In dieser Arbeit soll nun geklärt werden, welche physikalischen Eigenschaften der Lösemittel für die unterschiedliche Geschwindigkeit der Iodverbrauchenden Hauptreaktion verantwortlich sind und welche Abhängigkeiten von den verschiedenen Reaktionsbedingungen bestehen.

Zunächst soll die Geschwindigkeit in verschiedenen aprotischen Medien als Funktion des pH-Wertes verfolgt werden. Wird dabei eine ähnliche pH-Abhängigkeit wie in wäßrigen und alkoholischen Medien festgestellt, ist dies ein Beweis für die Oxidation der anionischen Spezies HSO_3^- bzw. SO_3^{2-} . Hat dagegen die Art der Base einen Einfluß auf die Geschwindigkeit, kann nach den Vermutungen Matschiners auch SO_2 als Agens fungieren.

Weiterhin soll die Reaktionsordnung bzgl. Wasser bestimmt werden. Während Verhoef und Barendrecht bei Ablauf der Bunsenreaktion eine Kinetik 2.Ordnung bzgl. Wasser annehmen [128], vermuten Cedergren und Orädd gleiche Reaktionsordnungen mit und ohne Alkohol unter der Voraussetzung, daß die in aprotischen Medien ablaufende Nebenreaktion zwischen SO_3 und H_2O diskriminiert wird [28].

Weiterhin wird eine inverse Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Iodidkonzentration erwartet. Diese sowohl in alkoholischen als auch in wäßrigen Lösungen beobachtete Abhängigkeit ist ein Beweis dafür, daß eine Zwischenstufe der Reaktion kinetisch eine Rolle spielt.

Thermodynamische Messungen sollen Aufschluß über den Einfluß der Temperatur auf die Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien liefern. Die Ergebnisse werden mit den in methanolischen KF-Lösungen erhaltenen Abhängigkeiten verglichen.

5.3.1 Vorbetrachtungen

5.3.1.1 Auswahl der Lösemittel

Die Auswahl geeigneter Lösemittel ist stark eingeschränkt, da verschiedene Bedingungen für die Durchführung der kinetischen Messungen erfüllt sein müssen.

Hauptvoraussetzungen:

- 1) keine oder sehr langsame Reaktion mit den in der Lösung vorhandenen Komponenten
- 2) genügende Löslichkeit der Reaktanden und Produkte

Diese Bedingungen werden beispielsweise nicht von Dimethylsulfoxid (DMSO) und Diethylenglykoldiethylether (DEGDE) erfüllt. So reagiert DMSO mit Iodid schnell zu DMS und Iod (siehe auch Kap. 6.1). In DEGDE fällt schon bei geringen Konzentrationen an SO_2 und Base (Imidazol, Pyridin) ein Niederschlag von Hydrogensulfit aus.

Weitere Bedingungen:

- 3) Möglichkeit der pH-Messung mit der Glaselektrode
- 4) gute „Handhabbarkeit“ (z.B. Giftigkeit, hygroskopische Eigenschaften, Siedepunkt)

Schließlich wurden Acetonitril, Propylencarbonat sowie DMF ausgewählt. Sie gehören zur Klasse der dipolar aprotischen (nicht-hydroxylyischen bzw. nicht-protonischen) Solventien, die sich durch relativ hohe Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_r > 15$) und Dipolmomente ($\mu > 8,3 \cdot 10^{-30}$ C m) sowie durchschnittlichen E_T^N -Werten von 0,3 bis 0,5 auszeichnen. Sie stellen dadurch gute Lösemittel für zahlreiche Verbindungen dar. In dipolar aprotischen Solventien sind die meisten Anionen in viel geringerem Maß solvatisiert und deshalb reaktiver als in protischen (hydroxylyischen) Lösemitteln. Die wichtigsten Eigenschaften der drei verwendeten Lösemittel sind in Tabelle 5-6 zusammengefaßt.

Tab. 5-6. Wichtige Eigenschaften der verwendeten aprotischen Lösemittel [99].

Eigenschaften	Acetonitril	Propylencarbonat	DMF
ϵ_r	35,95	64,92	36,71
$\mu / 10^{-30}$ C m	11,8	16,5	10,8
E_T^N	0,460	0,491	0,404
pK_a	26,5 ^{a)} / > 33,3 ^{b)}		29,4 ^{c)}

^{a)} Coetzee, J.F., Padmanabhan, G.R., J. Phys. Chem., 66, 1962, 1708 (zitiert in [102])

^{b)} Koltthoff, I.M., Chantooni, M.K., J. Phys. Chem. 72, 1968, 2270 (zitiert in [99])

^{c)} Bykova, L.N., Petrov, S.I., Zh. Anal. Khim. 27, 1972, 1076 (zitiert in [99])

Acetonitril ist ein excellentes differenzierendes Lösemittel für Säure-Base-Titrationen. Trotz seiner polaren Eigenschaften wird es zu den inerten Lösemitteln gezählt. Bei seiner Eigendissoziation bilden sich instabile Produkte, so daß es äußerst schwierig ist, das Maß der Eigendissoziation zu bestimmen.

Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxol-2-on) ist ein cyclisches Carbonat mit einer sehr hohen Dielektrizitätskonstante. Mitsubishi schlug die Verwendung von Alkylcarbonaten

für die KF-Titration vor und meldete 1980 ein Reagenz bestehend aus Ethylencarbonat bzw. Propylencarbonat und Chloroform zum Patent an [82].

DMF besitzt schwach basischen Charakter. Infolge ihres hochpolaren Charakters bilden die DMF-Moleküle wahrscheinlich „polymere Ketten“. Die positive Ladung des Stickstoffatoms wird dadurch vermindert und das Protonenaufnahmevermögen gesteigert [53]. DMF ist das am häufigsten verwendete Lösemittel zur Untersuchung der KF-Reaktion in aprotischen Medien.

Da auch bei den ausgewählten Lösemitteln nicht alle Voraussetzungen gewährleistet sind, mußte die bisherige Arbeitsweise zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten an die jeweiligen Eigenschaften des Lösemittels angepaßt werden. Dies betrifft insbesondere die pH-Messung und die Zugabe von NaI. Gegenüber methanolischen Lösungen ist außerdem in aprotischen Lösemitteln die photometrische Messung von I_3^- durch das SO_2I^- -Addukt stärker gestört.

5.3.1.2 Die pH-Messung

Acetonitril

Eine Potentialmessung mit der unter 5.1.2 beschriebenen Meßkette war möglich [29, 37, 101]. Lösungen von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Essigsäure und $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Imidazol dienten als Vergleichslösungen zur ständigen Überprüfung der Stabilität der Meßkette. Die Gleichgewichtseinstellung der Glaselektrode dauerte etwa 10 Minuten. Das weitere allmähliche Ansteigen der Potentiale ist auf die Diffusion des Innenelektrolyten der Ag/AgCl-Elektrode in die Meßlösung zurückzuführen. Bei jeweils gleichen Meßzeiten wird der Fehler, verursacht durch diese Drifterscheinungen, minimiert.

Propylencarbonat (PC)

Die pH-Messung mit der getrennten Meßkette bereitete hier große Schwierigkeiten. Unabhängig von der Formierungs- und Wässerungszeit der Glaselektrode wurden keine reproduzierbaren Werte erhalten. Auch die Verwendung von LiCl/Propylencarbonat als Innenelektrolyt der Referenzelektrode brachte keine Verbesserung. Da Aufwand und akzeptables Ergebnis in keinem Verhältnis zueinander standen, wurde bei den kinetischen Messungen in PC auf eine Potentialmessung verzichtet. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden hier nur in Abhängigkeit vom Verhältnis Base : SO_2 bei konstanter SO_2 -Konzentration verfolgt. Zur Kontrolle wurde vor Beginn der Messung die Konzentration des SO_2I^- -Komplexes photometrisch bestimmt.

DMF

Die pH-Messung mit der Glaselektrode funktionierte in DMF gut. Aufgrund der starken Drifterscheinungen wurde hier eine Lösung aus LiCl in DMF als Innenelektrolyt der Referenzelektrode verwendet.

5.3.1.3 Beeinflussung der photometrischen Messung von Triiodid durch Iodsulfinat

In Lösungen, die SO₂ und Iodid enthalten, bildet sich Iodsulfinat SO₂I⁻. Es handelt sich dabei um einen charge-transfer-Komplex [18, 104]. Dieser Komplex verleiht der KF-Lösung ihre schwach gelbe Färbung, deren Intensität sich mit zunehmender Titrationsdauer durch sinkenden *pH*-Wert und zunehmende Iodidkonzentration erhöht. Da SO₂I⁻ in Methanol nur eine geringe Stabilität besitzt, wird die photometrische Verfolgung von I₃⁻ bei 450 nm in diesem Lösemittel kaum beeinflusst. In aprotischen Medien wird das Addukt aber stärker stabilisiert, wodurch Störungen bei den kinetischen Messungen auftreten können. Die Eigenschaften des SO₂I⁻-Komplexes in den 3 betrachteten Lösemitteln sollen deshalb genauer untersucht werden.

Zunächst fällt auf, daß die Absorptionsmaxima von SO₂I⁻ um ca. 30 nm zu höheren Wellenlängen gegenüber dem Lösemittel Methanol verschoben sind (Tab. 5-7). Die Stabilitätskonstanten wurden nach der Geradenmethode von Asmus bestimmt [3, 118]. Dazu wurden aus Stammlösungen Meßreihen mit jeweils konstanter SO₂- und ansteigender NaI-Konzentration hergestellt und die Extinktionen bei 378 bzw 380 nm bestimmt.

Bei Auftragen von $1/c(\text{NaI})$ versus $1/E$ erhält man aus dem Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden die Stabilitätskonstante K_{stab} (Tab. 5-7). Die ermittelten Werte betragen in etwa das 10 - 20 fache der in Methanol ermittelten Konstante. Die Extinktionskoeffizienten für die aprotischen Lösemittel unterscheiden sich relativ stark.

Tab. 5-7. Charakterisierung des SO₂I⁻ - Adduktes in verschiedenen Lösemitteln.

	$K_{stab} / \text{L mol}^{-1}$	$\lambda_{max} / \text{nm}$	$\epsilon(\lambda_{max}) / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Acetonitril	$22,6 \pm 2,3$ ($21,4 \pm 0,4$ [69])	378	1380
Propylencarbonat	$30,3 \pm 2,5$ ($29,6 \pm 2,6$ [69])	380	2650
DMF	$16,0 \pm 0,9$	380	450
Methanol	$2,01 \pm 0,48$ [118] $1,24 \pm 0,13$ [128]	354	1225 1290

In Propylencarbonat (PC) wird aufgrund der hohen Werte für $\varepsilon(\lambda_{max})$ und K_{stab} die größte Störung bei der I_3^- - Messung zu verzeichnen sein. In DMF ist eine wesentlich geringere Beeinflussung zu erwarten.

Die Spektren von I_3^- in Acetonitril, PC und DMF unterscheiden sich kaum. Zum Auffinden der optimalen Meßwellenlänge für die kinetischen Untersuchungen wurde der Verlauf der Extinktionskoeffizienten von I_3^- und SO_2I^- zwischen 440 und 540 nm bestimmt. Dabei zeigte sich bei SO_2I^- ein stärkerer Abfall (Abb. 5-10).

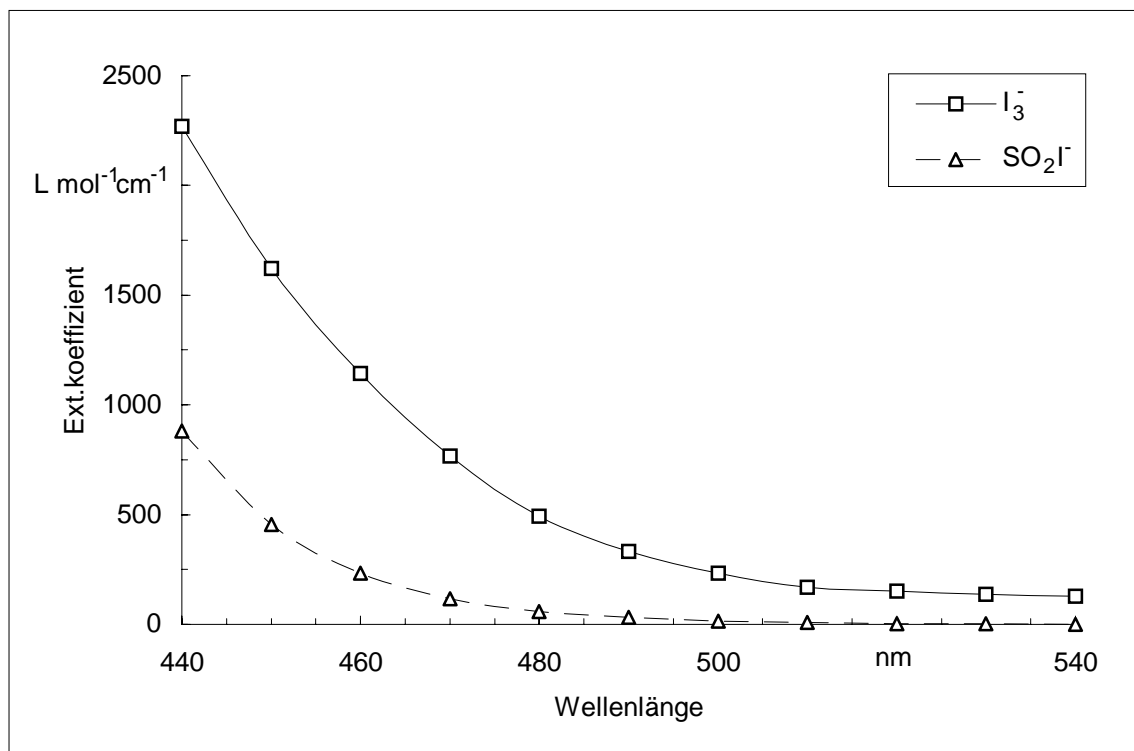


Abb. 5-10. Verlauf der Extinktionskoeffizienten von I_3^- und SO_2I^- in Acetonitril (in PC analog).

Da bei den kinetischen Messungen Triiodidkonzentrationen von 10^{-4} - 10^{-5} mol L⁻¹ verfolgt werden müssen, darf aber auch die Empfindlichkeit für I_3^- nicht zu sehr absinken. Die Messungen wurden deshalb bei 460 nm durchgeführt.

Um den durch die Extinktion von SO_2I^- verursachten Untergrund so gering wie möglich zu halten und noch ein genügend hohes Analytsignal messen zu können, müssen geringe SO_2 -Konzentrationen eingesetzt werden. Andererseits sollen die iodverbrauchenden Reaktionen nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung verlaufen, was einen Überschuß an SO_2 voraussetzt. Die SO_2 -Konzentrationen sollten deshalb mindestens $2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ betragen.

5.3.1.4 Die Beschreibung des Reaktionssystems

Bei den Reaktionsgemischen aus SO_2 , I_2 und einer organischen Base gelöst in einem aprotischen Lösemittel handelt es sich um sehr komplexe Systeme. Neben der Bunsen-Reaktion laufen verschiedene Vorgänge ab, die die Geschwindigkeit des Iodverbrauchs beeinflussen können.

vorgelagerte Gleichgewichte:



Hauptreaktion:



nachgelagerte Reaktionen:



Wird auf eine Vortitration verzichtet, haben die Reaktionen (5-10) und (5-11) keinen meßbaren Einfluß. Da H_2O im Überschuß vorliegt, ist die durch Bildung von H_2SO_4 zusätzlich verbrauchte Menge an H_2O zu vernachlässigen. Allerdings werden während der Reaktion pro Mol I_3^- 3 - 4 Mol H^+ freigesetzt. Bei ungenügender Pufferung sinkt der pH-Wert der Reaktionsmischung, was sich auf die vorgelagerten Gleichgewichte (5-7) und (5-8) auswirkt. Es wird wieder verstärkt SO_2 und damit auch SO_2I^- gebildet. Dieser Prozeß kann sich mit der eigentlichen Hauptreaktion (5-9) überlagern.

5.3.2 Acetonitril als Lösemittel für die Bunsen-Reaktion

Bei Anwesenheit von NaI im Solvent trat schon vor Beginn der Titration eine leichte Trübung durch ausfallende Na-Salze auf. Die photometrische Verfolgung von I_3^- wurde dadurch stark gestört. Um die Geschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen Lösemitteln miteinander vergleichen zu können, muß aber ein bestimmter, reproduzierbarer Iodidüberschuß in der Zelle vorliegen. Wurde auf NaI verzichtet und der Iodidüberschuß durch Vortitration erzeugt, fiel bei entsprechenden Konzentrationen ebenfalls ein Niederschlag aus. Dabei handelte es sich hier um die Reaktionsprodukte $(\text{HIm}^+)(\text{ImSO}_3^-)$ bzw. $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$. Es wurden deshalb mehrere Meßreihen durchgeführt, wobei die Iodidkonzentrationen durch Zugabe von NaI oder durch Vortitration eingestellt wurden. Analog zu den Messungen in Methanol wurde die Reihenfolge der Reaktandenzugabe variiert. Da die pH-Messung in Acetonitril nicht ganz problemlos ist, wurden die Geschwindigkeitskonstanten zusätzlich in Abhängigkeit vom Verhältnis Base : SO_2 bestimmt. Schließlich wurde durch

den Ersatz von H_2O durch D_2O überprüft, ob Wasser am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt ist.

5.3.2.1 Reaktionsordnung bzgl. Wasser

Durchführung

Es wurden 4 Meßreihen mit jeweils $c(I) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ durchgeführt.

- 1. Meßreihe: $c(\text{NaI}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Imidazol : $\text{SO}_2 = 3,5$; keine Vortitration
- 2.-4. Meßreihe: Einstellung von $c(I) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ durch Vortitration mit $\text{I}_2/\text{Acetonitril}$,
Imidazol : $\text{SO}_2 \approx 2$ (nach Vortitration)

Reihenfolge der Reaktandenzugabe:

Meßreihe 1 und 2: Titration des Wasserüberschusses mit Iod ($\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$)

Meßreihe 3 und 4: Titration des Iodüberschusses mit Wasser ($\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. D_2O)

Ergebnisse

Auffällig sind die Unterschiede zwischen den Meßreihen, die mit NaI (ohne Vortitration) und ohne NaI (mit Vortitration) erhalten wurden (Abb. 5-11).

Bei der Meßreihe mit $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaI ist nur bei Wasserkonzentrationen unterhalb $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ein Anstieg der Geschwindigkeitskonstante $k_2 = k_1/c(\text{SO}_2)$ mit zunehmendem Wassergehalt zu beobachten. Danach bleibt k_2 annähernd konstant, d.h. die Geschwindigkeit des Iodverbrauchs wird unabhängig von der Wasserkonzentration. Sie wird nur noch durch die Konzentration von SO_2 bzw. HSO_3^- beeinflusst.

Bei den Meßreihen mit Vortitration ist dagegen ein gleichmäßiger Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten über den betrachteten Bereich der Wasserkonzentration zu erkennen.

Die lineare Regression der Meßreihen mit Vortitration liefert folgende Funktionen:

$$\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 : y = (1,006 \pm 0,082) x + (3,025 \pm 0,088) \quad \text{mit } f = 7$$

$$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} : y = (1,117 \pm 0,089) x + (3,045 \pm 0,082) \quad \text{mit } f = 2$$

$$\text{I}_2 + \text{D}_2\text{O} : y = (1,069 \pm 0,090) x + (2,972 \pm 0,085) \quad \text{mit } f = 4$$

Aufgrund der relativ hohen Standardabweichungen sind die ermittelten Anstiege, und damit auch die Reaktionsordnungen bzgl. Wasser, nicht signifikant von 1 verschieden. Zwischen der Titration eines Wasserüberschusses mit Iod und der Umsetzung eines eingestellten Iodüberschusses mit H_2O bzw. D_2O zeigten sich keine meßbaren Unterschiede.

Diskussion

Trotz der abweichenden Ergebnisse zwischen der Meßreihe mit NaI und den Meßreihen, bei denen vortitriert wurde, kann bei Gewährleistung niedriger Wassergehalte ($c(\text{H}_2\text{O}) < 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) von einer Kinetik 1.Ordnung bzgl. Wasser ausgegangen werden. Auf die Ursache der Unterschiede bei höheren Wasserkonzentrationen wird später eingegangen.

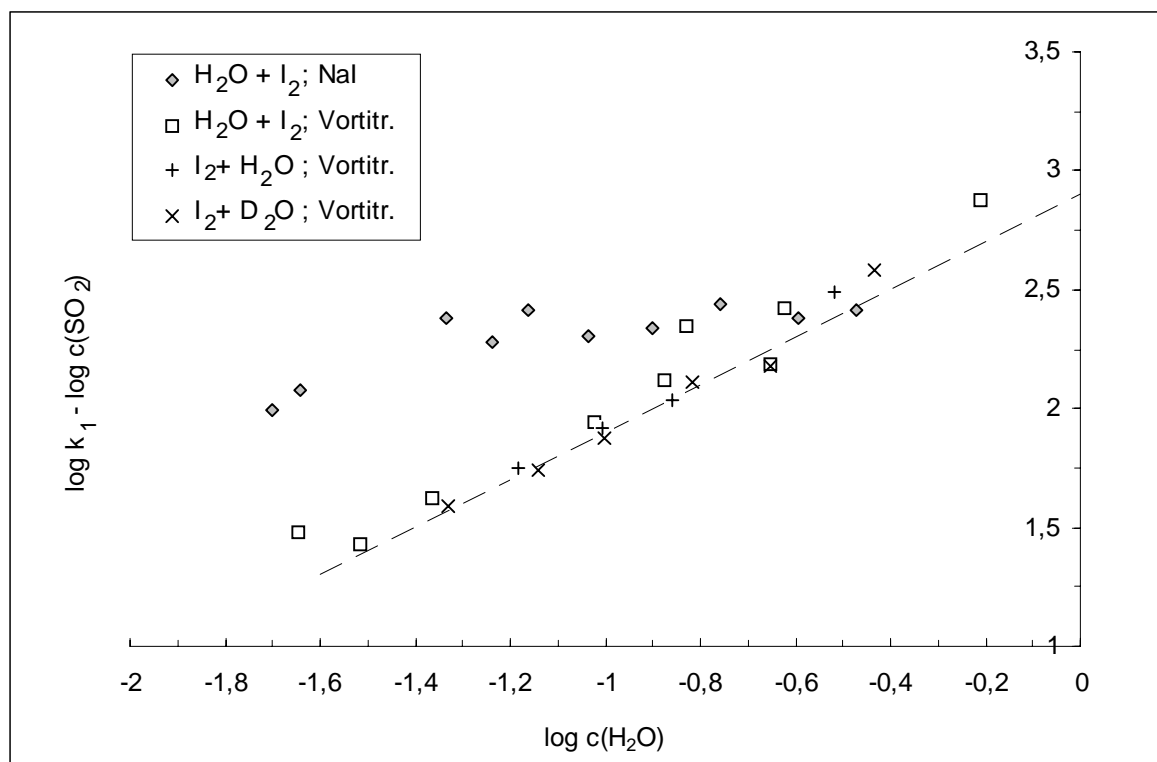


Abb. 5-11. Reaktionsordnung bzgl. H₂O in Acetonitril bei $c(\text{NaI}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ und Imidazol : SO₂ = 3,5 $c(I) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ eingestellt durch Vortitration, bei unterschiedlicher Reaktandenzugabe (zusätzlich wurde die Funktion $y = x + 2,9$ mit dem Anstieg 1 eingezeichnet).

5.3.2.2 Die pH-Abhängigkeit mit Imidazol

Bei der Titration verdünnter Lösungen von SO₂ in Acetonitril mit TMAH (siehe 5.2.3) wurde eine Stufe mit einem Halbstufenpotential von 70 - 80 mV erhalten. Durch die Anwesenheit von 0,5 mol L⁻¹ NaI erhöhte sich $U_{1/2}$ auf 120-140 mV. Die große Streuung der erhaltenen Werte ist u.a. auch auf die begrenzte Stabilität von TMAH in Acetonitril zurückzuführen.

Durchführung

Messungen in Abhängigkeit vom Potential:

- 1. Meßreihe: $c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Titration H₂O + I₂
- 2. Meßreihe: $c(I) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Einstellung durch Vortitration), Titration H₂O + I₂
- 3. Meßreihe: $c(I) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Einstellung durch Vortitration), Titration I₂ + H₂O

Messungen in Abhängigkeit vom Verhältnis Imidazol : SO₂:

- Meßreihe: 0,01 mol L⁻¹ NaI, $c(\text{SO}_2) = \text{konst.}$, Titration H₂O + I₂

Ergebnisse

Mit abnehmendem Potential der Glaselektrode und damit zunehmendem pH-Wert der Lösung steigt die Geschwindigkeitskonstante an (Abb. 5-12).

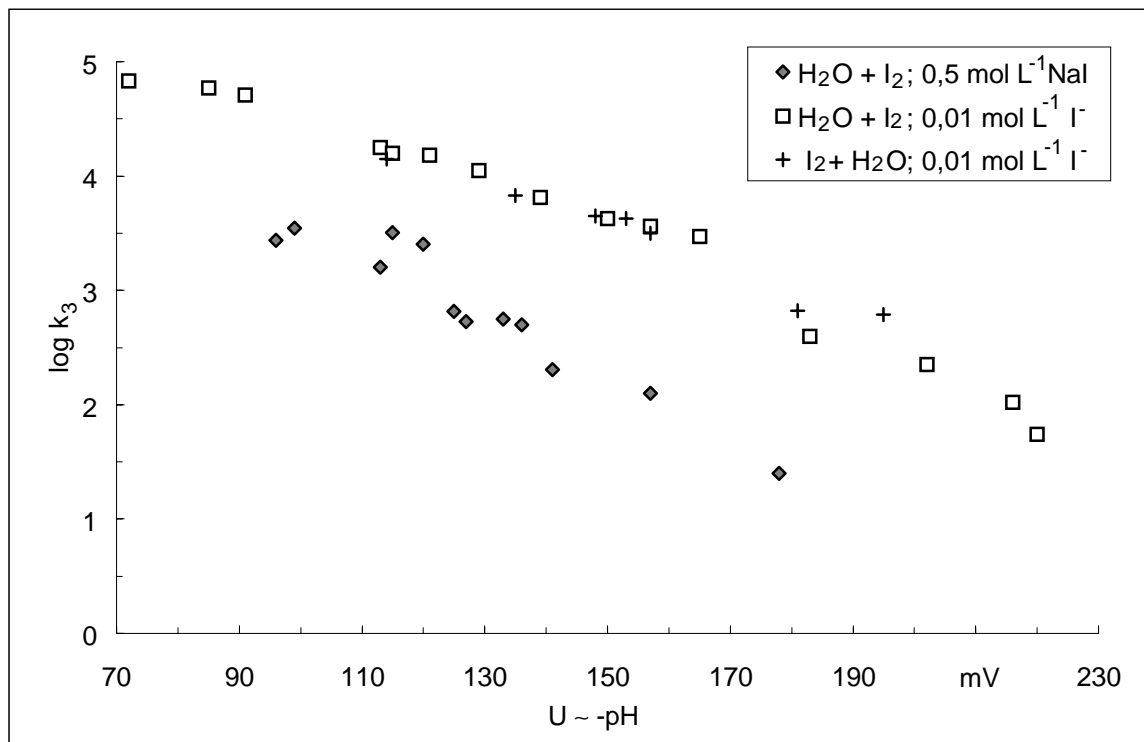


Abb. 5-12. Geschwindigkeitskonstante der Bunsen-Reaktion in Acetonitril in Abhängigkeit von der Acidität der Lösungen (gemessen als Potential der Glaselektrode)
 Titration mit 0,5 mol L⁻¹ NaI
 Titration mit 0,01 mol L⁻¹ Iodid, eingestellt durch Vortitration sowie unterschiedlicher Reihenfolge der Reaktandenzugabe.

Bei den Messungen in Gegenwart von 0,5 mol L⁻¹ NaI, die zum Vergleich mit den vorherigen Messungen in Alkoholen durchgeführt wurden, traten aufgrund der Trübungen große Streuungen auf. Trotzdem kann man bei Potentialen unterhalb von 120 mV ein Plateau der log k₃-U-Kurve erkennen. Da das Halbstufenpotential von SO₂/HSO₃⁻ als Maß für pK_a(HSO₃⁻) bei 120 - 140 mV unter den gegebenen Bedingungen liegt, läßt sich dieses Plateau der Oxidation von HSO₃⁻ zuordnen. Die durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante beträgt hier :

$$c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\bar{k}_3 (90 - 120 \text{ mV}; 5 \text{ Werte}) = (2713 \pm 650) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \log k_3 = 3,44 \pm 0,10$$

$$(\text{Vergleich Methanol bei } c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}: \bar{k}_3 = 1240 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

Mit 0,01 mol L⁻¹ Iodid, eingestellt durch Vortitration mit I₂/Acetonitril, erhöht sich die Geschwindigkeit. Die Reihenfolge der Reaktandenzugabe hat keinen Einfluß. Ein Plateau ist

bei Verfolgung der Acidität mit der Glaselektrode jedoch nicht erkennbar. Aufgrund der ermittelten Halbstufenpotentiale müßte es unterhalb von 120 mV liegen.

$$c(I) = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ (mit Vortitration)}$$

$$\bar{k}_3 (70 - 95 \text{ mV}; 3 \text{ Werte}) = (59500 \pm 6900) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \log k_3 = 4,77 \pm 0,05$$

$$\bar{k}_3 (110 - 125 \text{ mV}; 4 \text{ Werte}) = (15700 \pm 1400) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \log k_3 = 4,20 \pm 0,04$$

In Abbildung 5-13 ist deutlich ein Plateau bei Imidazol : SO₂ = 3 - 8 zu erkennen. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt hier

$$c(\text{NaI}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ (ohne Vortitration)}$$

$$\bar{k}_3 (\text{Im:SO}_2 = 3-8; 8 \text{ Werte}) = (13500 \pm 1200) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \log k_3 = 4,13 \pm 0,04$$

Dieser Wert entspricht in etwa dem Wert, der durch Vortitration bei einem Potential von 110 bis 125 mV erhalten wurde.

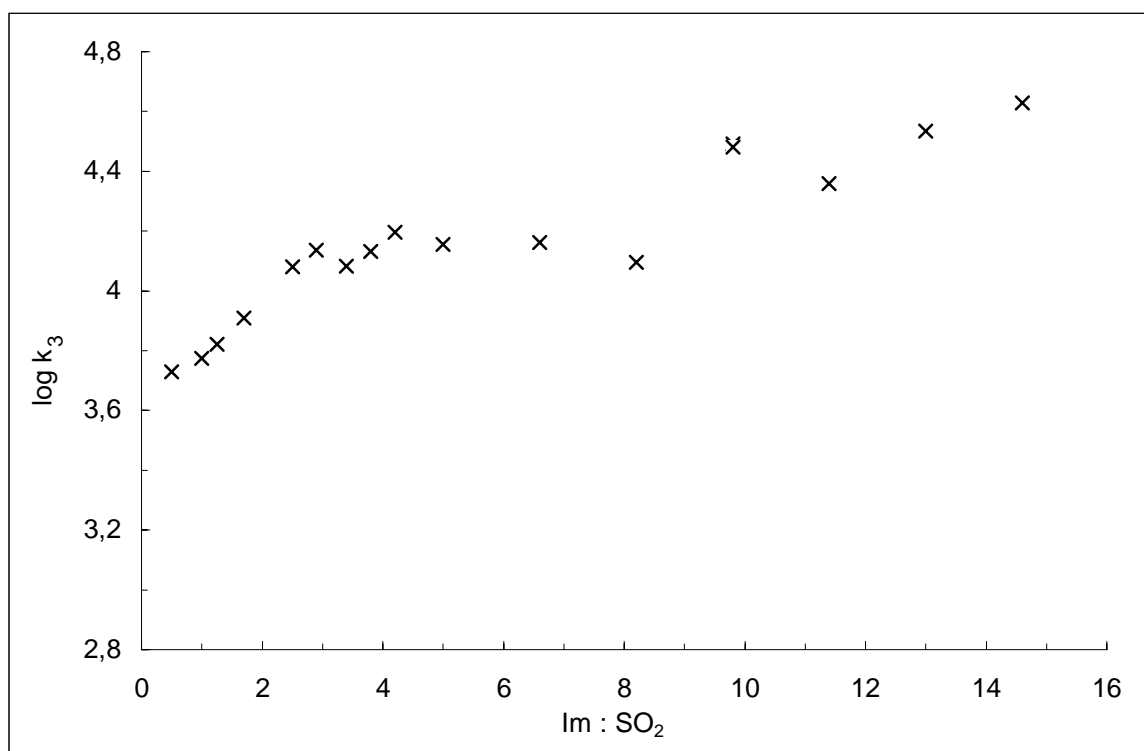


Abb. 5-13. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_3 in Acetonitril vom Verhältnis Imidazol : SO₂ bei 0,01 mol L⁻¹ NaI.

Diskussion

Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in Acetonitril zeigt verschiedene Parallelen zur Kinetik der KF-Reaktion in Alkoholen. So nimmt die Geschwindigkeit der iodverbrauchenden Hauptreaktion mit zunehmendem pH-Wert zu. Im neutralen Bereich ist ein Plateau zu erkennen. Eine abnehmende Iodidkonzentration wirkt beschleunigend. Allerdings ist diese Beschleunigung geringer als in Methanol. So ist die Geschwindigkeitskonstante bei 0,5 mol L⁻¹ NaI

doppelt so hoch im Vergleich zu Methanol. Bei einer Iodidkonzentration von $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ wird dagegen eine geringere Geschwindigkeit als in Methanol erhalten. Dieses Verhalten läßt sich mit der größeren Stabilitätskonstante von I_3^- in Acetonitril ($K(\text{I}_3^-) = 6,3 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ [1]) gegenüber Methanol ($K(\text{I}_3^-) = 2,3 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ [128]) erklären (Kap. 2.4.1; Gl.2-40). Schon bei geringen Iodidkonzentrationen im Gleichgewicht wird hier I_2 sofort in I_3^- überführt.

5.3.3 Propylencarbonat

Eine *pH*-Messung mit der Glaselektrode ist extrem problematisch. Außerdem wird hier die photometrische I_3^- -Verfolgung am stärksten durch den SO_2I -Komplex gestört. In Abhängigkeit von Art und Konzentration der Base sowie der Wasserkonzentration ist die Transmission der Reaktionsmischung nach Umsetzung des zudosierten Iods (T_E) größer oder kleiner als die Transmission vor der Iodzugabe (T_A). Dadurch ergeben sich Schwierigkeiten beim Erstellen einer Basislinie und es mußte eine Korrekturrechnung durchgeführt werden. Erst bei vollständig entfärbten Lösungen war $T_E = T_A$.

Durch die Bildung des Adduktes aus SO_2 und Iodid ergibt sich aber gleichzeitig die Möglichkeit, die Acidität der Lösungen anhand der photometrischen Bestimmung der SO_2I -Konzentration zu verfolgen.

5.3.3.1 Die Verfolgung der Iodsulfinat-Konzentration

Durch Titration von SO_2 /Lösungen mit TMAH wurden in den vorherigen Versuchen die Halbstufenpotentiale $U_{1/2}$ für die der KF- bzw. Bunsen-Reaktion vorgelagerten Gleichgewichte zwischen SO_2 und Alkohol bzw. Wasser ermittelt. Im folgenden soll nun jeweils vor einer kinetischen Messung die Konzentration des SO_2I -Komplexes bestimmt werden. Dazu wird in den Solventien bei konstanten Gehalten an SO_2 sowie NaI die Konzentration der Base kontinuierlich erhöht. Bei dem Verhältnis Base : SO_2 , bei dem die Extinktion auf die Hälfte ihres Anfangswertes gesunken ist, sollte analog zum Halbstufenpotential gelten:

$$c(\text{SO}_2) = c(\text{HSO}_3^-) \text{ in aprotischen Medien und}$$

$$c(\text{SO}_2) = c(\text{RSO}_3^-) \text{ in Alkoholen.}$$

Dieser Wert könnte dann ebenso wie $U_{1/2}$ als Orientierungspunkt zum Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten dienen.

Abbildung 5-14 zeigt die Abhängigkeit der SO_2I -Konzentration von Art und Konzentration der Base in Solventien auf der Basis von Propylencarbonat. Mit Pyridin, der schwächsten Base, nimmt die Extinktion nur in geringem Maß ab. Erst bei etwa 30 fachen Überschuß gegenüber der Ausgangsmenge an SO_2 liegen im Gleichgewicht gleiche Konzentrationen an SO_2 und HSO_3^- vor. Mit Imidazol ist die Extinktion $E(\text{SO}_2\text{I})$ dagegen bereits bei

einem Verhältnis Imidazol : $\text{SO}_2 = 1,0 - 1,1$ auf 50 % ihres Ausgangswertes E_A gesunken. Diethanolamin verschiebt die Gleichgewichte am stärksten. Zum Erreichen von $E(\text{SO}_2\text{I}) = E_A/2$ genügt hier ein Verhältnis Base : $\text{SO}_2 = 0,7$.

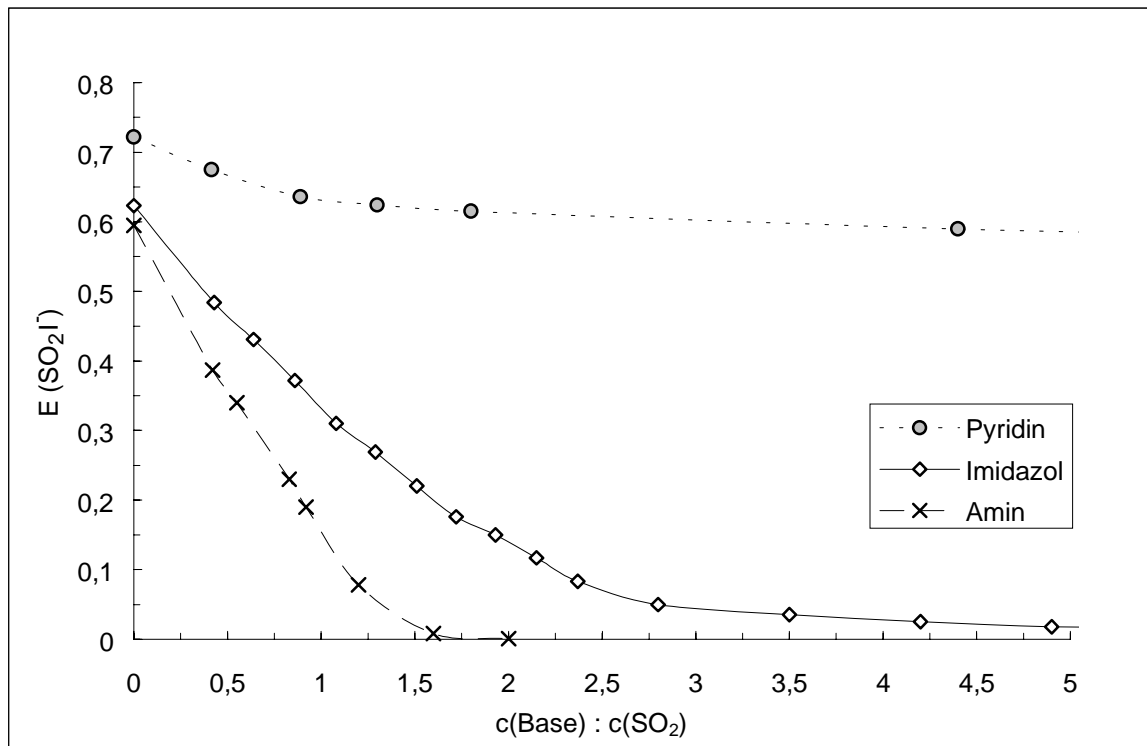


Abb. 5-14. Extinktion von SO_2I in Propylencarbonat mit verschiedenen Basen bei $\lambda = 460 \text{ nm}$.
 $(c(\text{SO}_2) = 0,0023 - 0,0026 \text{ mol L}^{-1}, c(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 - 0,04 \text{ mol L}^{-1}, c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1})$

Auch die Wasserkonzentration beeinflusst die Iodsulfinat-Bildung (Abb 5-15). Ohne die Anwesenheit einer Base sinkt $E(\text{SO}_2\text{I})$ kontinuierlich. Bei $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ liegen noch etwa 80 %, bei 2 mol L^{-1} noch etwa 60 % des gelben Komplexes vor. Die Gegenwart einer Base verschiebt die Gleichgewichte zugunsten der HSO_3^- -Bildung.

Mit Pyridin : $\text{SO}_2 = 1,5$ fällt die Extinktion bis $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ auf 60 % ab, verändert sich dann aber nur noch wenig. Bei einem sehr hohen Pyridinüberschuß von etwa 100 gegenüber SO_2 ist bereits bei $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sämtliches SO_2I umgesetzt. Mit Imidazol wird schon bei geringen Basekonzentrationen ein starker Abfall bis $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Wasser beobachtet. Bei Verwendung von Diethanolamin hat Wasser kaum einen Einfluß. Daß die Extinktionen nicht auf Null sinken, läßt sich auf einsetzende Trübungen der Lösungen zurückführen.

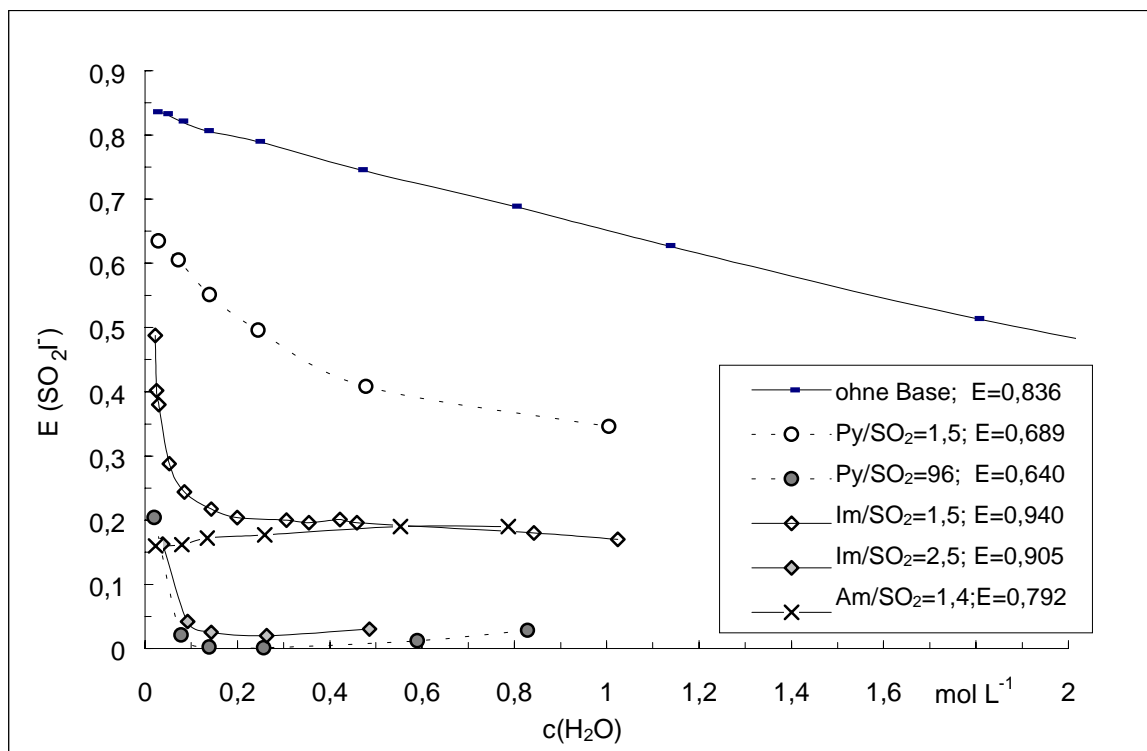


Abb. 5-15. Extinktion des SO_2I -Adduktes in Propylencarbonat in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei verschiedenen Basekonzentrationen (Py-Pyridin, Im-Imidazol, Am-Diethanolamin) ($c(\text{SO}_2) = 0,0022 - 0,0030 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

5.3.3.2 Der Einfluß der Wasserkonzentration

Zunächst wurde wieder untersucht, wie die Kinetik der Bunsen-Reaktion in PC von der Wasserkonzentration abhängt. Dabei kamen verschiedene Basen in verschiedenen Konzentrationen zum Einsatz.

Durchführung

Es wurden jeweils Solventien mit $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaI und konstanten Base- und SO_2 -Konzentrationen vorgelegt. Mit der ersten Zugabe an Titrant (I_2/PC) wurde die Messung gestartet.

Die Stammlösungen von SO_2 und der Base mußten täglich frisch angesetzt werden, da sie nur eine begrenzte Stabilität besaßen.

Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Acetonitril wird hier jeweils mit zunehmender Wasserkonzentration eine sinkende Geschwindigkeitskonstante pseudo-zweiter Ordnung $k_2 = k_1 / c(\text{SO}_2)$ beobachtet (Abb. 5-16 bis 5-18). Besonders stark ist dieser Effekt mit Imidazol und Diethanolamin ausgeprägt. Bei Verwendung von Pyridin wird die Stärke des Geschwindigkeitabfalls von der Konzentration der Base bestimmt. So bleibt die Ge-

schwindigkeitskonstante k_2 bei Pyridin : $\text{SO}_2 = 1,5$ über einen weiten Konzentrationsbereich an Wasser konstant.

Ab Wasserkonzentrationen von 1 mol L^{-1} zeigen die Lösungen ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während mit Imidazol ein Anstieg von k_2 registriert wird, fällt die Geschwindigkeitskonstante mit Diethanolamin noch stärker ab.

Eine Umkehrung der Reihenfolge der Reaktandenzugabe war in PC nicht möglich. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich kein konstanter Iodüberschuß von $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ in der Titrierzelle erzeugen. Es konnte aber qualitativ festgestellt werden, daß H_2O bei dieser Verfahrensweise einen beschleunigenden Effekt hatte.

Für die nachfolgenden Messungen in PC wird zur Vereinfachung insgesamt eine Kinetik 2.Ordnung angenommen. Dazu muß allerdings eine konstant niedrige Wasserkonzentration gewährleistet sein.

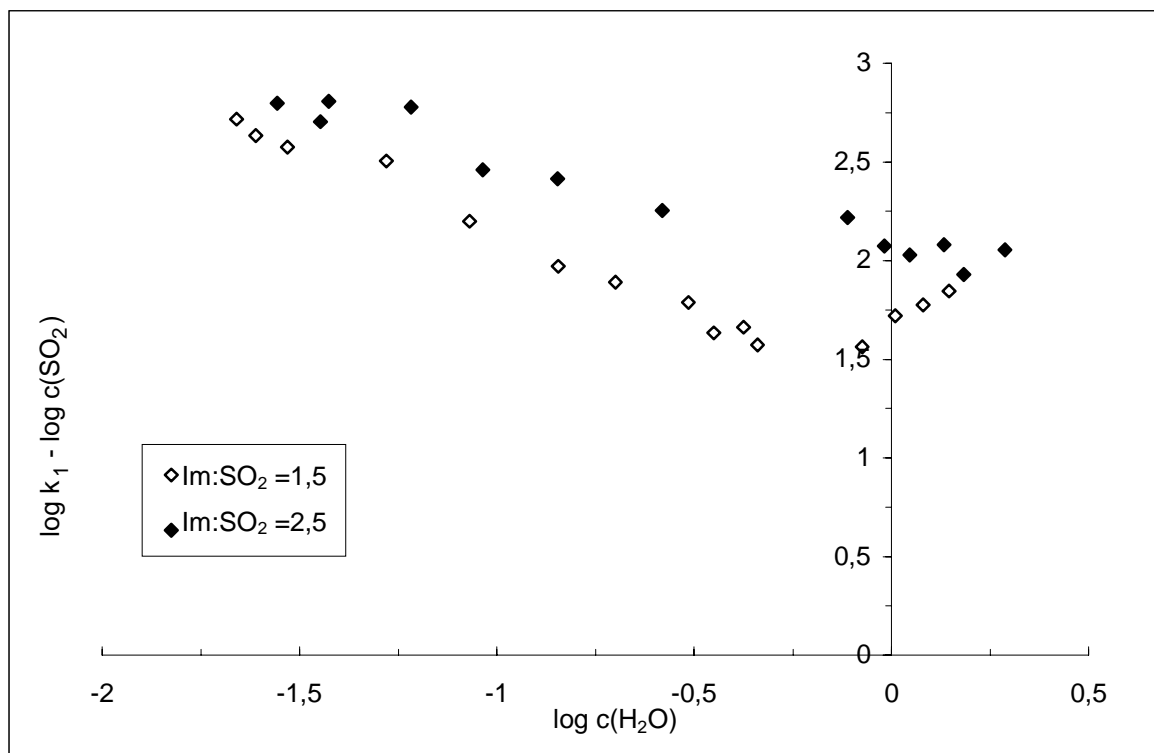


Abb. 5-16. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_2 von $c(\text{H}_2\text{O})$ in Propylencarbonat bei verschiedenen Imidazolkonzentrationen ($c(\text{SO}_2) = 0,0026 \text{ mol L}^{-1}$).

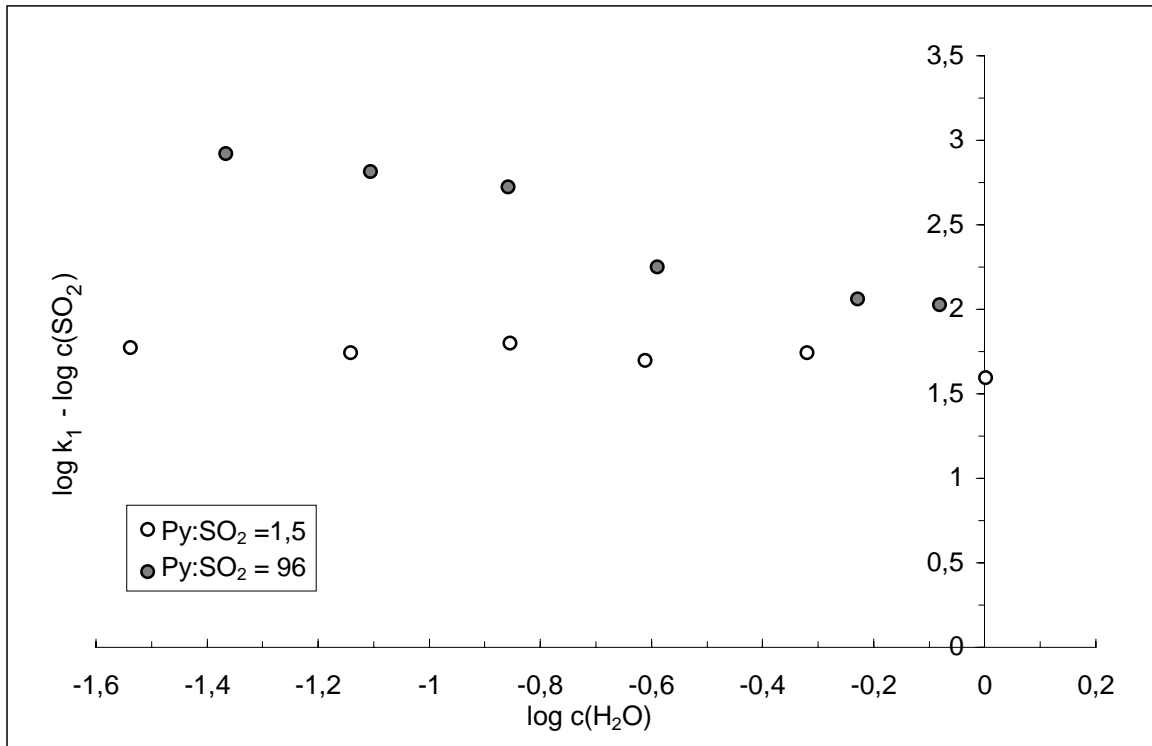


Abb. 5-17. Einfluß der Wasserkonzentration in Propylencarbonat mit Pyridin ($c(SO_2) = 0,0024 \text{ mol L}^{-1}$).

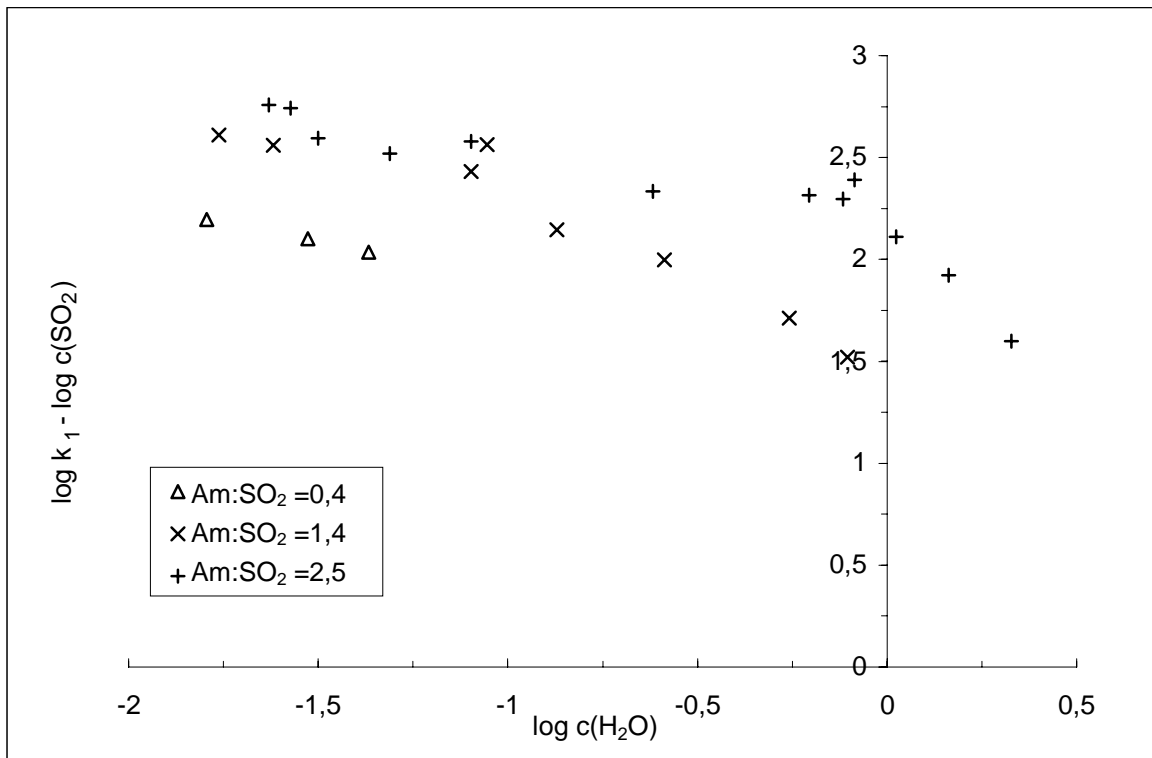


Abb. 5-18. Einfluß der Wasserkonzentration in Propylencarbonat mit Diethanolamin ($c(SO_2) = 0,0026 \text{ mol L}^{-1}$).

5.3.3.3 Die pH-Abhängigkeit mit verschiedenen Basen

Durchführung

Die Messungen erfolgten analog zu den Bestimmungen zum Einfluß der Wasserkonzentration bei $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaI. Bei konstanter SO_2 -Konzentration wurde die Basenkonzentration variiert. Vor jeder Messung wurde die Extinktion des Solvents mit dem CADAS 100 bestimmt.

Ergebnisse

Bei Verfolgung der Geschwindigkeitskonstante k_2 in Abhängigkeit vom Verhältnis Base : SO_2 ergab sich folgendes Bild (Abb. 5-19). Lösungen, die Imidazol und Diethanolamin enthalten, zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei gleichen Base : SO_2 - Verhältnissen werden mit Diethanolamin nur geringfügig höhere Geschwindigkeiten gemessen. Verwendet man Pyridin, muß ein wesentlich höherer Überschuß an Base vorliegen.

Trotz der Schwankungen lassen sich konstante Bereiche in den Meßkurven erkennen. Dabei entspricht jeweils das Verhältnis Base : SO_2 , bei dem $E(\text{SO}_2I)$ auf die Hälfte seines Ausgangswertes gesunken ist, dem Verhältnis Base : SO_2 am Beginn der Plateaus. In Tabelle 5-8 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_2 mit den zugehörigen Meßbedingungen zusammengefaßt.

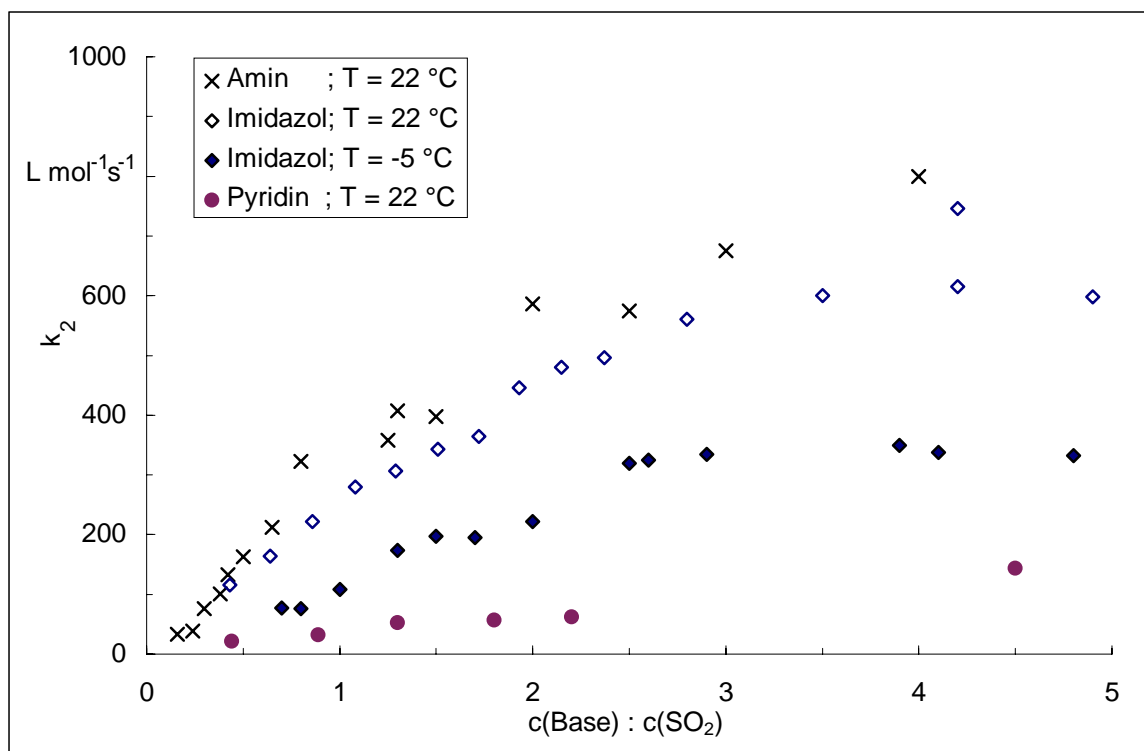


Abb. 5-19. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_2 in Propylencarbonat vom Verhältnis Base : SO_2 mit Imidazol (bei 2 Temperaturen), Pyridin und Diethanolamin.

Tab. 5-8. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_2 in Propylencarbonat mit verschiedenen Basen bei $E_A(SO_2I)/2$ und $c(NaI) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

	Pyridin	Imidazol		Diethanolamin
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$22,5 \pm 0,5$	$22,5 \pm 0,5$	$-5 \pm 0,5$	$22,5 \pm 0,5$
$c(SO_2) / 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	0,22 - 0,26	0,21 - 0,23	0,24 - 0,28	0,26 - 0,28
$c(H_2O) / 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	3,0 - 4,0	4,0 - 4,5	3,0 - 3,5	1,6 - 1,8
$E_A(SO_2I) / 2$	≈ 30	$\approx 1,0$		$\approx 0,7$
$k_2 / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	497 ± 15	323 ± 33	197 ± 17	371 ± 34
$(c(\text{Base}) : c(SO_2))$ ^{a)}	(36 - 50)	(1,1 - 1,7)	(1,3 - 2,0)	(0,8 - 1,5)

^{a)} jeweils 4 Werte im Plateau

Diskussion

Bei den Messungen in PC sind verschiedene Fehlereinflüsse zu beachten. Die Geschwindigkeit der iodverbrauchenden Hauptreaktion ist sehr hoch, so daß die verwendete Methode an ihre Grenzen stößt. Dazu kommt die schon beschriebene Störung durch den SO_2I^- -Komplex. Trotz dieser Einschränkungen können aus den erhaltenen Meßwerten wichtige Erkenntnisse abgeleitet werden.

Bei Vergleich der k_2 -Werte bei $E(SO_2I)/2$ stellt man bei Imidazol und Diethanolamin innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmungen fest, mit Pyridin wird ein etwas höherer Wert erhalten. Allerdings wurde bei den Messungen bei variierender Basenkonzentration der Einfluß der Wasserkonzentration vernachlässigt. So war $c(H_2O)$ zwar innerhalb der Meßreihen relativ konstant, aber zwischen den Meßreihen gab es geringe Abweichungen. Die etwas geringere Geschwindigkeit mit Imidazol gegenüber Diethanolamin könnte dann auf den höheren Wassergehalt zurückzuführen sein. In pyridinhaltigen Lösungen ist der negative Einfluß des Wassers weniger ausgeprägt als bei Imidazol und Diethanolamin, weshalb hier im Plateau bei $E(SO_2I)/2$ höhere Geschwindigkeiten erhalten werden.

Die Art der Base hat damit also keinen Einfluß auf die Kinetik. Allein die Konzentration der anwesenden Base bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer schwachen Base wie Pyridin ist ein wesentlich höherer Überschuß im Verhältnis zu SO_2 notwendig als bspw. bei Verwendung von Imidazol. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert der Lösung und das Plateau im neutralen Bereich wurden bereits in Acetonitril als Reaktionsmedium beobachtet. Damit ist bewiesen, daß SO_2 nicht als agierende Spezies der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln in Frage kommt. Stattdessen wird HSO_3^- oxidiert. Bei Anwesenheit einer sehr starken Base kann in einem geeigneten Lösemittel auch SO_3^{2-} an der Reaktion teilnehmen.

Der negative Einfluß von Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann dann folgendermaßen begründet werden. Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante von Propylencar-

bonat läuft die Bunsen-Reaktion extrem schnell ab. Die reagierenden Anionen sind in dem aprotischen Lösemittel nicht bzw. nur wenig solvatisiert. Zunächst wird durch Wasserspuren im Reaktionssystem die Bildung von HSO_3^- ermöglicht. „Zusätzliches“ Wasser führt aber zu einer stärkeren Solvatation der Reaktanden. Sie werden dadurch stabilisiert und ihre Bereitschaft zu reagieren, nimmt ab.

Andererseits werden in wäßriger Lösung wesentlich höhere Geschwindigkeitskonstanten für die Bunsen-Reaktion erhalten [128]. Damit hier kein Widerspruch entsteht, müßte sich theoretisch der Effekt des Wassereinflusses in PC ab einem bestimmten Punkt wieder umkehren. Da Wasser nur in geringem Maß mit PC mischbar ist, läßt sich dies nicht experimentell überprüfen.

Bei Variation der Temperatur in der imidazolhaltigen Lösung von 22,5 °C auf -5 °C beobachtet man einen Abfall der Geschwindigkeitskonstante k_2 auf 50 bis 60 %. Dieses Ergebnis wird später bei weiteren Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Bunsen-Reaktion diskutiert.

5.3.3.4 Vergleich der Messungen in PC mit der KF-Reaktion in Methanol unter Berücksichtigung des Verhältnisses Base : SO_2

Um die Ergebnisse der obigen Messungen in PC durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei $E(\text{SO}_2\text{I})$ besser beurteilen zu können, wurden einige Messungen in Methanol in Abhängigkeit des Verhältnisses Base : SO_2 wiederholt. Die Acidität der Lösungen wurde zusätzlich mit der Glaselektrode verfolgt. Dabei wurde überprüft, ob die Lage der Plateaus der $\log k_3\text{-pH}$ -Kurven mit den Base : SO_2 -Verhältnissen korrelieren, bei denen $E(\text{SO}_2\text{I})$ auf die Hälfte seines Ausgangswertes abgesunken ist.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 5-20 zeigt den Verlauf der Extinktion von SO_2I in methanolischen Lösungen in Abhängigkeit vom Verhältnis Base : SO_2 mit verschiedenen Basen. Da das Addukt aus SO_2 und Iodid in Methanol über eine geringere Stabilitätskonstante sowie einen kleineren Extinktionskoeffizienten als in PC verfügt, konnte hier im Absorptionsmaximum bei 354 nm gemessen werden.

Während in PC die Konzentration an SO_2I mit zunehmender Basekonzentration kontinuierlich sank (Abb. 5-14), tritt in methanolischen Lösungen bis zu einem Verhältnis von Base : $\text{SO}_2 = 0,5$ kaum eine Veränderung auf. Erst dann fällt die Extinktion in Gegenwart von Imidazol und Diethanolamin schnell ab. Bei einem Verhältnis von Base : $\text{SO}_2 = 1,1$ bzw. 1,2 sind die Lösungen bereits entfärbt. Mit Pyridin sinkt die Extinktion bei etwa 50-fachem Überschuß auf ein Minimum und steigt dann aufgrund der Eigenabsorption von Pyridin wieder an. Bei Pyridin : $\text{SO}_2 = 2,5 - 3,0$ wird der Wert $E(\text{SO}_2\text{I})/2$ erreicht.

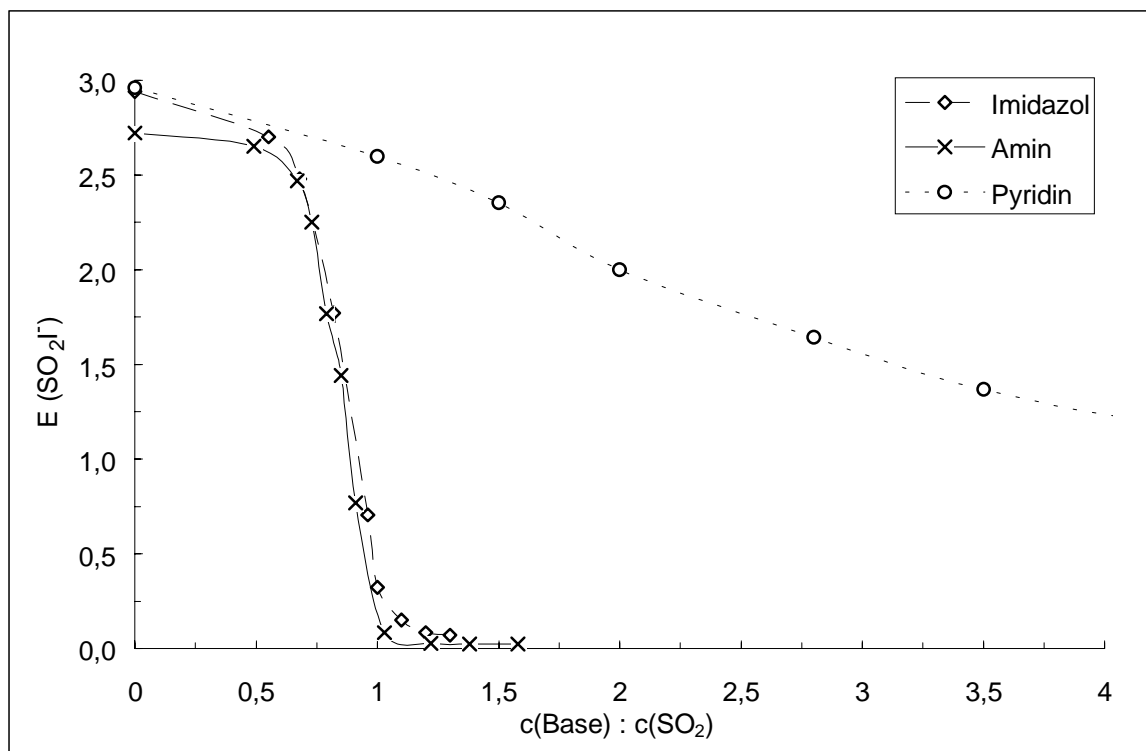


Abb. 5-20. Extinktion von SO_2I^- in Methanol in Abhängigkeit der Basenkonzentration bei 354 nm. ($c(\text{SO}_2) = 0,007 - 0,008 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 - 0,07 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{NaI}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$)

Den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Lösung und dem Konzentrationsverhältnis Base : SO_2 verdeutlicht Abbildung 5-21 anhand des Beispiels Imidazol. Zwischen Imidazol : $\text{SO}_2 = 0,5 - 2,0$ fällt der pH-Wert stark ab, ab Imidazol : $\text{SO}_2 = 3,0$ verändert er sich kaum noch. Damit zeigt sich, wie schwierig es ist, die Lage der Geschwindigkeitsplateaus nur unter Verfolgung der Base : SO_2 - Verhältnisse zu bestimmen.

Die Plateaus in methanolischen KF-Medien erstrecken sich unabhängig von der Base jeweils über einen Bereich von 100 mV bzw. 2 pH-Einheiten (siehe Kap. 5.2.1). Werden die Geschwindigkeitskonstanten k_3 dagegen als Funktion der Base : SO_2 - Verhältnisse dargestellt, sind die Plateaus mit zunehmender Stärke der Base schwächer ausgeprägt (Abb. 5-22). Mit Imidazol und Diethanolamin sind sie kaum noch erkennbar. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen hier bereits bei geringem Überschuß der Base gegenüber SO_2 (Base : $\text{SO}_2 > 1,5 - 2$) wieder stark an. Für diesen Anstieg sind verschiedene Effekte verantwortlich (siehe Kap. 2.4.1)

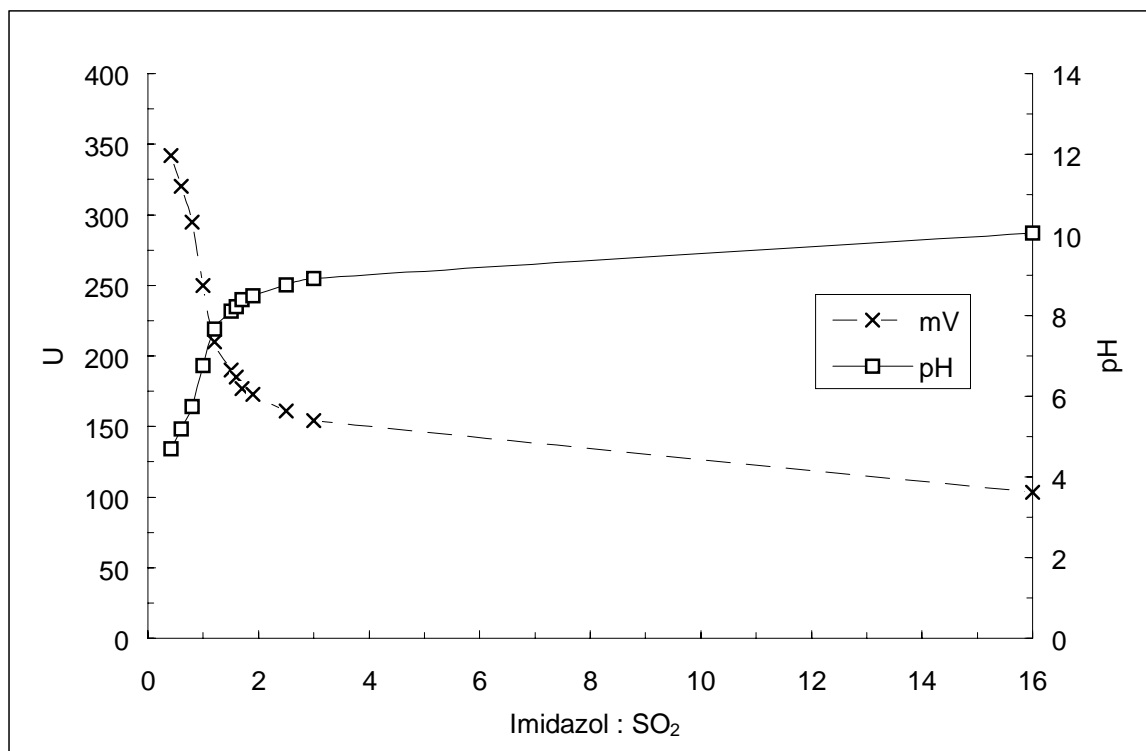


Abb. 5-21. Potential der Meßkette U und pH -Wert versus Imidazol : SO_2 im Methanol-System .

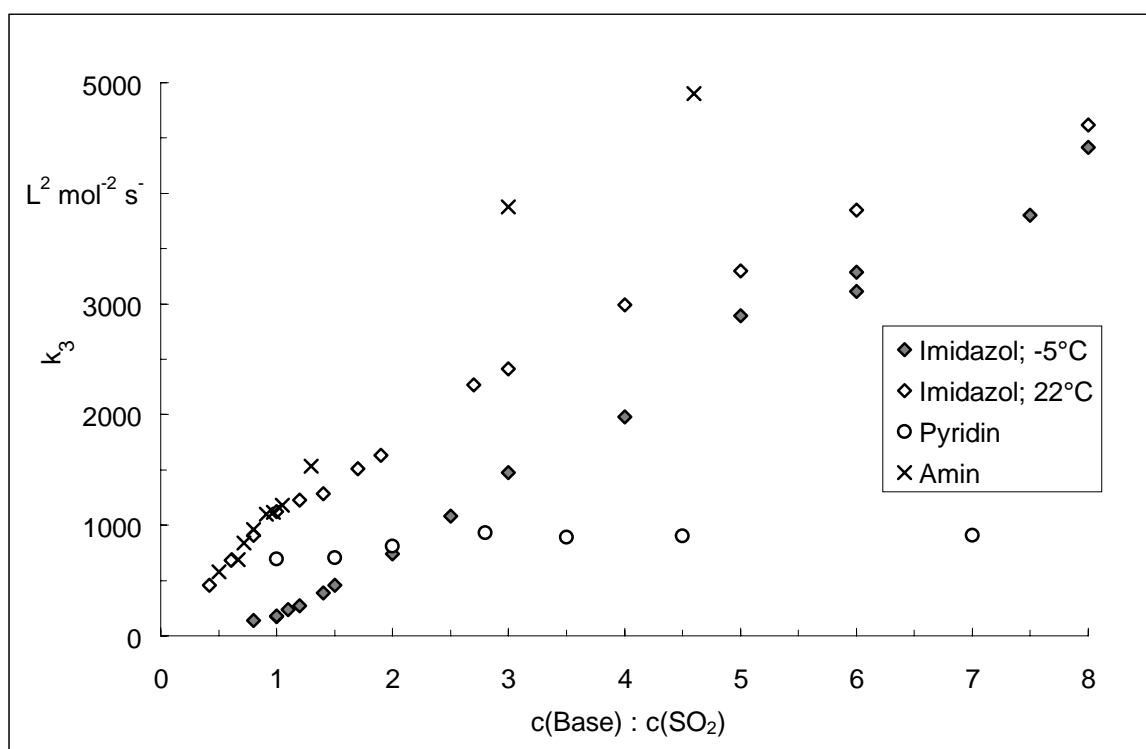


Abb. 5-22. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_3 in methanolischen KF-Lösungen vom Verhältnis Base : SO_2 bei $c(NaI) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Wie frühere Untersuchungsergebnisse erwarten ließen [118], werden mit den 3 Basen Pyridin, Imidazol und Diethanolamin bei gleichen pH-Werten (Potentialen) gleiche Geschwindigkeitskonstanten erhalten. Die durchschnittlichen Werte in den Plateaus sind in Tabelle 5-9 zusammengefaßt. Der Beginn der Plateaus kann jeweils eindeutig dem Verhältnis Base : SO₂ bei $E(SO_2I)/2$ zugeordnet werden.

Wie in PC wurden auch hier Messungen mit Imidazol bei -5 °C durchgeführt. Dabei wird in methanolischen KF-Lösungen ein stärkerer Abfall der Geschwindigkeit beobachtet.

Tab. 5-9. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_3 in Methanol mit verschiedenen Basen bei $E_A(SO_2I)/2$ und $c(NaI) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

	Pyridin	Imidazol		Diethanolamin
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$22,5 \pm 0,5$	$22,5 \pm 0,5$	$-5 \pm 0,5$	$22,5 \pm 0,5$
$c(SO_2) / 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	0,80 - 0,85	0,60 - 0,70	0,80 - 0,90	0,70 - 0,80
$c(H_2O) / 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	5,0 - 7,0	5,0 - 7,0	5,0 - 6,0	5,0 - 7,0
$E_A(SO_2I) / 2$	≈ 3	$\approx 0,9$	-	$\approx 0,9$
$k_3 / \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	1040 ± 160	1130 ± 160	180 ± 40	1060 ± 90
$(c(\text{Base}) : c(SO_2))^a$	(3 - 30)	(0,8 - 1,4)	(0,8 - 1,1)	(0,8 - 1,05)

^{a)} ermittelt aus jeweils 4 - 6 Werten im Plateau, welches sich von 280 bis 190 mV (pH 6,1 bis 8,0) erstreckt.

5.3.4 Die Kinetik der Bunsen-Reaktion in Dimethylformamid

In DMF zeigt NaI eine ungenügende Löslichkeit im Vergleich zu den anderen verwendeten Lösemitteln. Es konnte maximal in $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ NaI gearbeitet werden.

5.3.4.1 Die Reaktionsordnung bzgl. Wasser

Durchführung

Die Messungen erfolgten analog zu den Messungen in PC. Auch hier mußten die Stammlösungen von SO₂ und Base täglich neu angesetzt werden.

1. Meßreihe: $c(NaI) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Imidazol : SO₂ = 6
2. Meßreihe: $c(NaI) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Pyridin : SO₂ = 20

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 5-23 zeigt einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_2 mit zunehmender Wasserkonzentration.

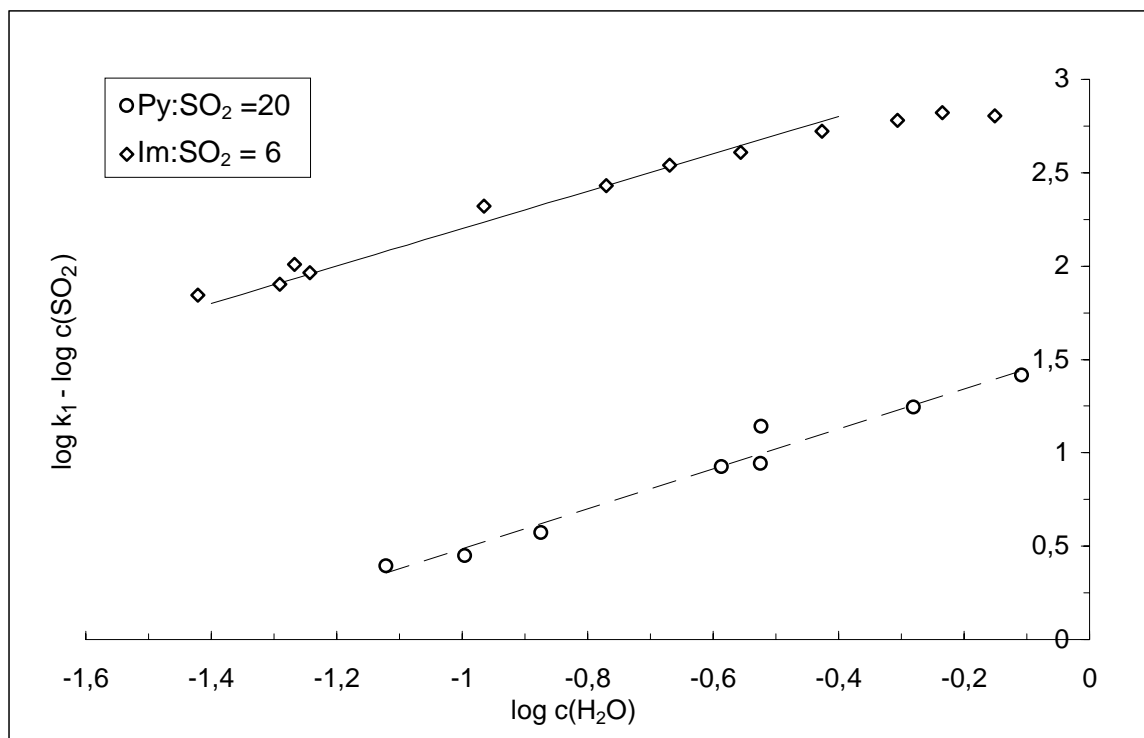


Abb. 5-23. Reaktionsordnung bzgl. H_2O in DMF mit Imidazol und Pyridin bei $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaI.
(zusätzlich eingezeichnet wurde die Regressionsfunktion für Pyridin sowie eine Funktion mit dem Anstieg 1 für Imidazol ($y = x + 3,2$))

Die lineare Regression liefert die Funktionen:

Pyridin mit $c(H_2O) = 0,08 - 0,8 \text{ mol L}^{-1}$: $y = (1,050 \pm 0,037) x + (1,523 \pm 0,027)$ mit $f = 5$

Imidazol mit $c(H_2O) < 0,17 \text{ mol L}^{-1}$: $y = (0,960 \pm 0,059) x + (3,191 \pm 0,066)$ mit $f = 5$

mit $c(H_2O) < 0,38 \text{ mol L}^{-1}$: $y = (0,912 \pm 0,038) x + (3,133 \pm 0,039)$ mit $f = 7$

Bei der hier verwendeten Pyridinkonzentration folgt die Bunsen-Reaktion einer Kinetik erster Ordnung bzgl. H_2O . Mit Imidazol als Base ist dies nur bei geringen Wasserkonzentrationen erfüllt. Mit zunehmenden Wassergehalten sinkt hier der beschleunigende Effekt und die Geschwindigkeitskonstante k_2 wird unabhängig von $c(H_2O)$. Ein ähnliches Verhalten wurde in Acetonitril beobachtet.

5.3.4.2 Die pH-Abhängigkeit mit verschiedenen Basen

Die Messungen in DMF wurden ebenfalls in Abhängigkeit vom Verhältnis Base : SO_2 und der Extinktion des SO_2I -Adduktes durchgeführt. Da die pH -Messung in DMF mit der Glas-elektrode gut funktionierte, wurde außerdem die Acidität der Lösungen durch Potentialmessungen verfolgt.

Die Bestimmung des Halbstufenpotentials $U_{1/2}(SO_2/HSO_3^-)$ konnte hier nicht durch Titration mit TMAH erfolgen, da DMF mit TMAH reagiert. Durch Titration mit einer $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Lösung von Diethanolamin in DMF wurde $U_{1/2}$ mit etwa (-10) - 0 mV bestimmt. In Gegenwart von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ erhöhte es sich auf etwa 10 - 20 mV. Wurde als Titrierlösung Imidazol in DMF verwendet, konnte kein Potentialsprung erkannt werden.

Durchführung

Bei den Messungen in Abhängigkeit vom Verhältnis Base : SO_2 wurden Imidazol, Pyridin und Diethanolamin eingesetzt. Die Konzentration an NaI betrug $0,01$ bzw. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Bei den Messungen mit Imidazol und Pyridin mit $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaI wurde gleichzeitig das Potential der Glaselektrode sowie die Extinktion der Lösungen bei 460 nm verfolgt.

Mit der ersten Iodzugabe wurde jeweils die Messung gestartet.

Ergebnisse

Im Gegensatz zu den Verläufen der Extinktion von SO_2I^- in Methanol und PC, bei denen ein ähnliches Verhalten mit Imidazol und Diethanolamin festzustellen war, treten hier extreme Unterschiede zwischen den beiden Basen auf (Abb. 5-24). So wird mit Diethanolamin ein rascher Abfall von $E(\text{SO}_2\text{I}^-)$ registriert, während in Gegenwart von Imidazol die Konzentration von SO_2I^- nur sehr langsam sinkt. Bei Verwendung von Pyridin bleibt die Extinktion auch bei sehr hohen Basekonzentrationen nahezu konstant. Dieses unterschiedliche Verhalten der Basen spiegelt sich bei Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Verhältnis Base : SO_2 wieder (Abb. 5-25).

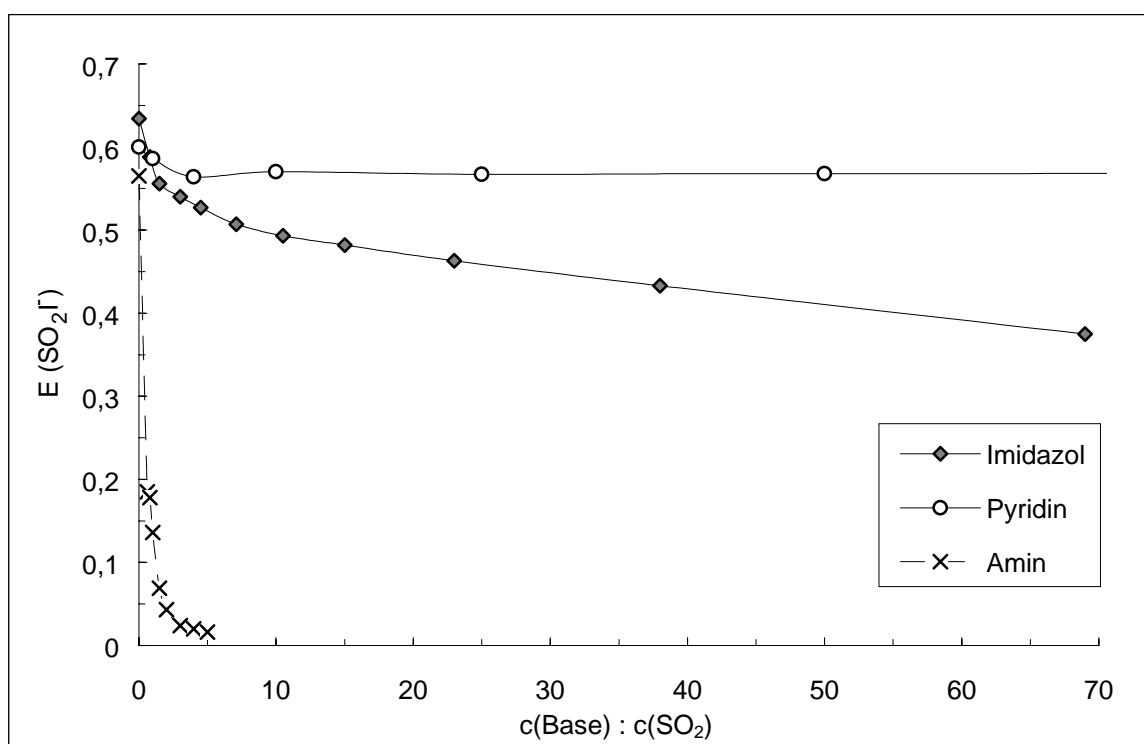


Abb. 5-24. Abhängigkeit der Extinktion von SO_2I^- vom Verhältnis Base : SO_2 in DMF bei 460 nm. ($c(\text{SO}_2) = 0,0025 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{NaI}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

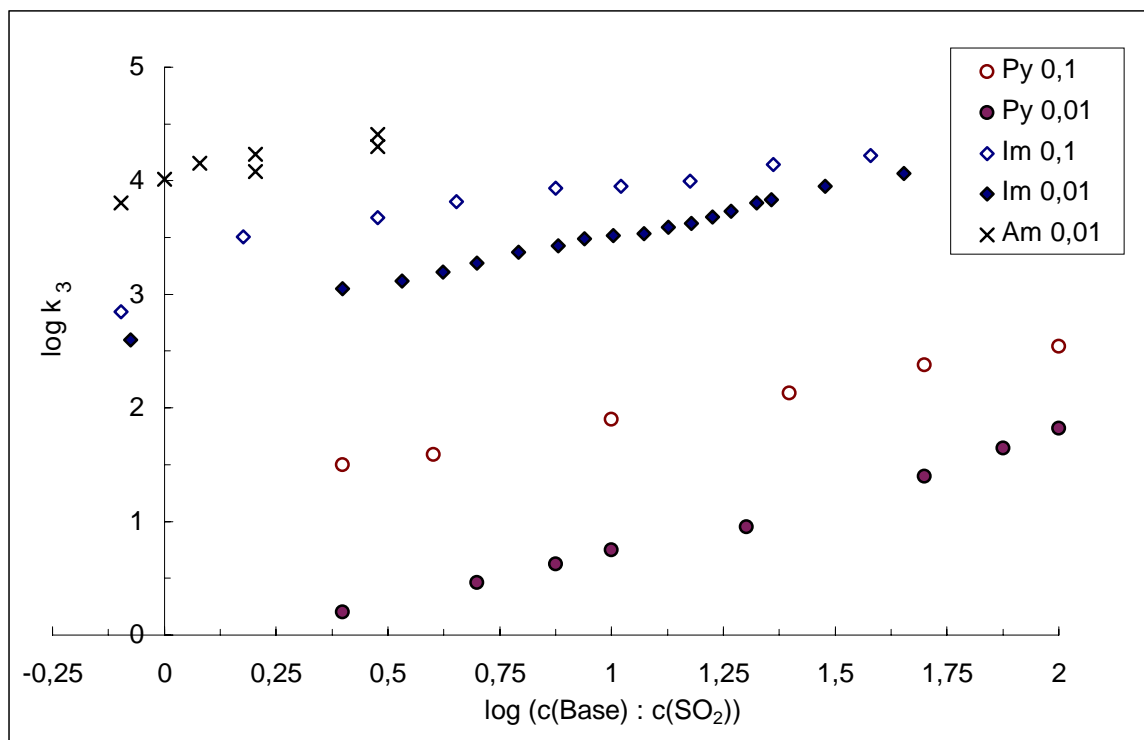


Abb. 5-25. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_3 in DMF vom Verhältnis Base : SO₂ mit Pyridin (Py), Imidazol (Im) und Diethanolamin (Am) bei 0,1 und 0,01 mol L⁻¹ NaI.

Nur mit Diethanolamin gelingt schon bei geringen Basekonzentrationen eine vollständige Umwandlung von SO₂ in HSO₃⁻. Die geringere Basizität von Imidazol, die sich bereits bei der potentiometrischen Titration der SO₂-Lösung sowie der Verfolgung der SO₂I⁻ - Konzentration zeigte, führt dazu, daß das Plateau erst bei einem sehr hohen Überschuß an Base registriert wird (Tab. 5-10). Mit Pyridin kann es schließlich selbst bei sehr hohen Konzentrationen nicht erreicht werden.

Tab. 5-10. Geschwindigkeitskonstante k_3 der Bunsen-Reaktion in DMF bei 0,01 mol L⁻¹ NaI.

Base	Base : SO ₂ im Plateau	$k_3 / \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Diethanolamin	1,0 - 1,6	13400 ± 2600
Imidazol	45 - 75	13000 ± 1100

Dieser Zusammenhang zwischen Basizität und Geschwindigkeit wird auch noch einmal in Abbildung 5-26 verdeutlicht. Hier sind die Meßreihen mit Imidazol und Pyridin in Gegenwart von 0,1 mol L⁻¹ NaI in Abhängigkeit vom Potential der Glaselektrode dargestellt. Erst bei 1000-fachen Überschuß an Pyridin gegenüber SO₂ wird die gleiche Basizität in der Reaktionsmischung erreicht wie bei dem Verhältnis Imidazol : SO₂ = 0,8.

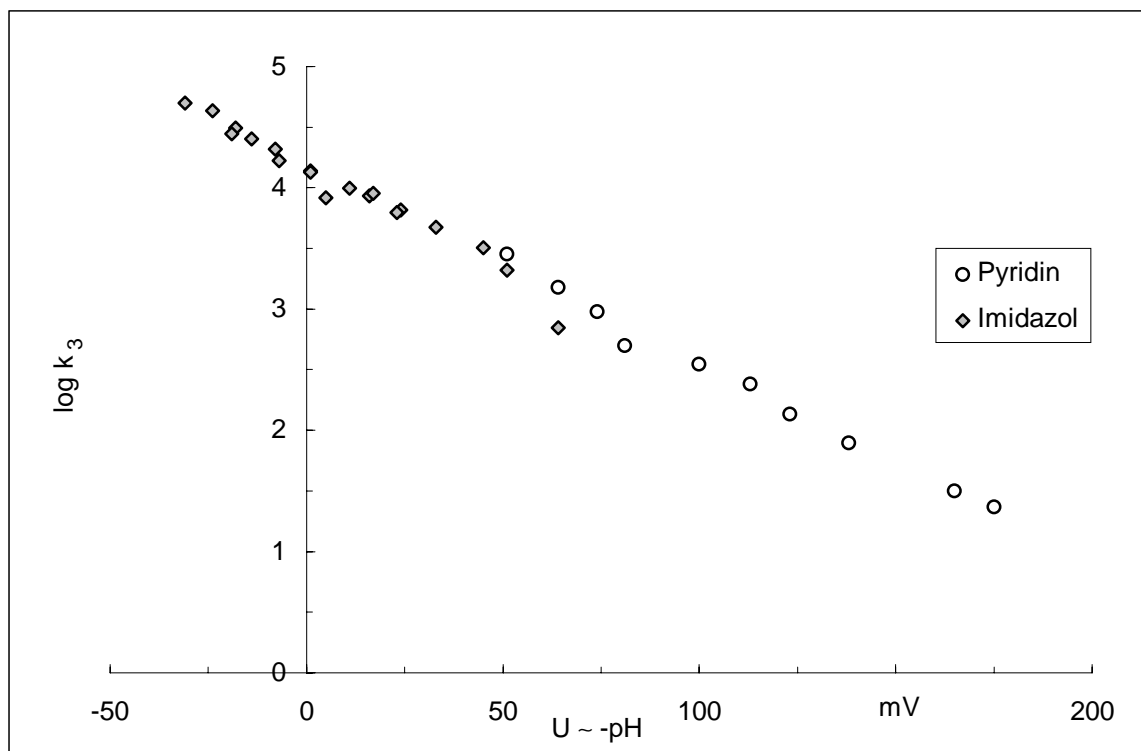


Abb. 5-26. pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_3 in DMF mit Imidazol und Pyridin bei $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaI}$.

Aus Abbildung 5-25 ist außerdem ersichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Iodidkonzentration steigt. Bei konstantem Verhältnis von Base : SO_2 wurden bspw. folgende Werte ermittelt (Tab. 5-11).

Tab. 5-11. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_3 bei $0,01$ und $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaI}$ und konstanten Base : SO_2 -Verhältnissen.

Base	Base : SO_2	k_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaI}$) / $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	k_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaI}$) / $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Imidazol	10	3270	8980
	70	13900	31100
Pyridin	10	5,6	79
	100	66	349

Diskussion

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen unter Verwendung verschiedener Basen spiegeln die stark differenzierenden Eigenschaften von DMF wieder. Nur Diethanolamin reagiert gegenüber SO_2 als starke Base. Da DMF selbst schwache basische Eigenschaften hat, schwächt es die Basizität von Imidazol und Pyridin soweit ab, daß das $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$ -Gleichgewicht nicht mehr vollständig auf die Seite von HSO_3^- verschoben werden kann.

Die bereits aus den Messungen in Acetonitril und PC gewonnene Erkenntnis, daß die Geschwindigkeitskonstante der iodverbrauchenden Hauptreaktion nur vom pH-Wert der Lösung abhängt, wurde bestätigt.

Ungewöhnlich ist der Einfluß der Iodidkonzentration auf die Bunsen-Reaktion in DMF. Bei der Reaktion in Acetonitril wurde mit einer inversen Proportionalität zwischen k_3 und $c(I^-)$ ein analoges Verhalten zur KF-Reaktion in alkoholischen Lösungen beobachtet. In DMF wurde deshalb ebenfalls mit sinkender Iodidkonzentration eine ansteigende Geschwindigkeitskonstante erwartet, wobei der Anstieg aufgrund der hohen Stabilitätskonstante von I_3^- in DMF mit $K(I_3^-) = 1,0 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}$ geringer sein sollte als in Acetonitril. Tatsächlich verringerte sich aber die Geschwindigkeit der Bunsen-Reaktion in geringem Maße mit sinkender Iodidkonzentration.

5.3.4.3 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Bunsen-Reaktion in DMF mit der KF-Reaktion in Methanol

Die Temperaturabhängigkeit der KF-Reaktion in Alkoholen kann mit der Arrhenius-Beziehung beschrieben werden [128]. Bei seinen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der individuellen Geschwindigkeitskonstanten $k(I_2)$ und $k(I_3^-)$ stellte Verhoef fest, daß nur $k(I_3^-)$ und die Stabilitätskonstante $K(I_3^-)$ temperaturabhängig sind. $k(I_2)$ wird aufgrund der geringen Aktivierungsenthalpie hingegen kaum von der Temperatur beeinflusst (Kap. 2).

Durchführung

Es erfolgten jeweils 4 Messungen bei 5 Temperaturen ($\vartheta = -5; 5; 12,5; 22$ und $35 \text{ }^\circ\text{C}$)

Methanol: Imidazol : $\text{SO}_2 = 0,8 - 1,2$; $c(\text{NaI}) = 0,5$ bzw. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

DMF : Imidazol : $\text{SO}_2 = 8 - 12$; $c(\text{NaI}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Ergebnisse

Die meisten Reaktionen laufen bei erhöhter Temperatur schneller ab. Auch die KF-Reaktion in methanolischer Lösung folgt diesem Verhalten (Abb. 5-27). Dabei wird bei der geringeren NaI-Konzentration ein etwas größerer Einfluß der Temperatur beobachtet. In DMF hingegen sinkt die Geschwindigkeitskonstante k_3 mit zunehmender Temperatur. Es wird eine fast spiegelbildliche Funktion zur Temperaturabhängigkeit in Methanol (bei gleicher Iodidkonzentration) erhalten.

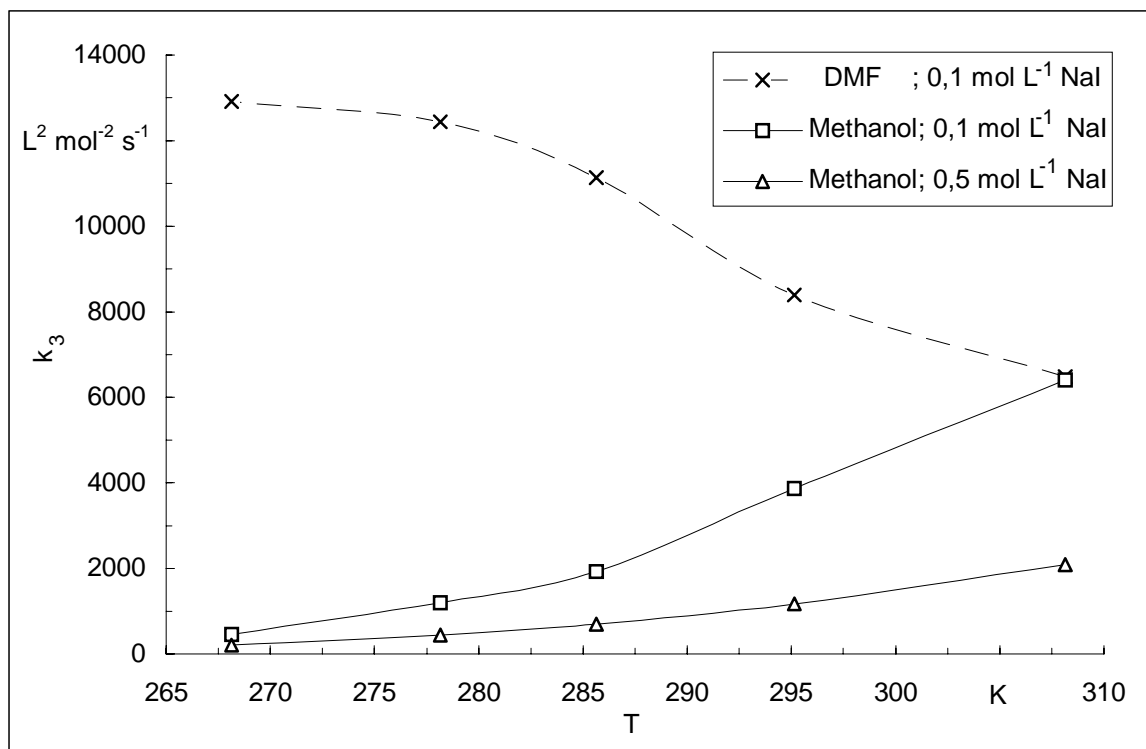


Abb. 5-27. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_3 in DMF und Methanol.

(DMF: Imidazol : $\text{SO}_2 = 8 - 12$, $c(\text{SO}_2) = 0,0024 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$)

Methanol: Imidazol : $\text{SO}_2 = 0,8 - 1,2$, $c(\text{SO}_2) = 0,007 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mol L}^{-1}$)

Diskussion

Das ungewöhnliche Verhalten in DMF weist auf die Beteiligung eines vorgelagerten Gleichgewichtes hin (Gl. 5-6 bis 5-8). Die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten $K(\text{I}_3^-)$ sollte sich in DMF und Methanol nicht stark unterscheiden. Während der Versuche fiel aber auf, daß die Transmission der Solventien vor der Messung mit sinkender Temperatur stieg. Das bedeutet, daß weniger SO_2I im Gleichgewicht vorlag. Als Ursache kommt zum einen die Verschiebung des $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{I}$ -Gleichgewichts durch eine kleinere Stabilitätskonstante von SO_2I mit abnehmender Temperatur in Betracht. Zum anderen wird eine verstärkte Bildung von HSO_3^- im $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$ -Gleichgewicht durch geringe Zunahme der Basizität der Lösung vermutet, d.h. die Geschwindigkeitsplateaus verschieben sich mit abnehmender Temperatur nach etwas niedrigeren Base : SO_2 -Verhältnissen. Die dabei ansteigende Basizität läßt sich mit verminderten Wechselwirkungen zwischen Lösemittelmolekülen und den gelösten Ionen erklären, wodurch die differenzierenden Eigenschaften von DMF etwas abgeschwächt werden. Eventuell laufen aber auch weitere, noch unbekannte Nebenreaktionen in DMF ab.

5.4 Vergleich und Zusammenfassung der Ergebnisse

Zwischen den untersuchten aprotischen Lösemitteln traten z.T. größere Unterschiede auf. Diese erschwerten einen direkten Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten, wie er in den alkoholischen KF-Lösungen durchgeführt wurde. In Tabelle 5-12 sind die ermittelten Abhängigkeiten der Bunsen-Reaktion der KF-Reaktion in Methanol gegenübergestellt.

- Einfluß der Wasserkonzentration:

In DMF und Acetonitril wurde analog zur KF-Reaktion eine Reaktion erster Ordnung bzgl. H_2O ermittelt. Allerdings ist dies mit einigen Einschränkungen verbunden. So gilt in Gegenwart von Imidazol nur bis zu einem bestimmten Wassergehalt (z.B. $c(H_2O) < 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ in DMF bei Imidazol : $SO_2 = 6$) eine Kinetik erster Ordnung. Bei höheren Wasserkonzentrationen wird die Geschwindigkeit unabhängig von $c(H_2O)$. Bei noch nicht eingestellten Gleichgewichten zwischen SO_2 und HSO_3^- zu Reaktionsbeginn - durch Einstellung eines Iodüberschusses in der Titrierzelle und anschließender Umsetzung mit Wasser - wurde in Acetonitril über den gesamten Bereich eine Reaktion erster Ordnung bzgl. H_2O bestimmt. Dagegen verringerte sich in PC die Geschwindigkeit allmählich mit zunehmender Wasserkonzentration. Die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Reaktionsordnungen in PC und Acetonitril bzw. DMF können nicht direkt miteinander verglichen werden.

- Kinetischer Isotopeneffekt:

Der Ersatz von H_2O durch D_2O hat in methanolischen und in aprotischen Medien keine Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wasser ist also sowohl bei der KF-Reaktion als auch bei der Bunsen-Reaktion nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt.

- pH-Abhängigkeit:

Analog zum Verhalten alkoholischer KF-Medien wurde in Acetonitril, DMF und PC mit zunehmendem pH-Wert ein Anstieg der Geschwindigkeit mit einem Geschwindigkeitsplateau im neutralen Bereich beobachtet. Die Art der Base hatte dabei jeweils keinen Einfluß. Damit nimmt die Base selbst an der Reaktion nicht teil, sondern dient nur zur Einstellung des pH-Wertes. Damit ist bewiesen, daß in aprotischen Medien HSO_3^- und nicht SO_2 bzw. ein SO_2 -Base-Addukt reagiert.

- Einfluß der Iodidkonzentration:

In Acetonitril wurden hier ähnliche Abhängigkeiten ermittelt wie in Methanol. Mit steigender Iodidkonzentration sank die Geschwindigkeitskonstante k_3 . Dieser Zusammenhang wird auf die Verschiebung des I_2/I_3^- -Gleichgewichts auf die Seite des langsamer reagierenden I_3^- zurückgeführt. In DMF hingegen erhöhte sich die Geschwindigkeit mit zunehmender Iodidkonzentration.

- Temperaturabhängigkeit:

Die KF-Reaktion läuft bei erhöhter Temperatur beschleunigt ab. In Methanol als Reaktionsmedium steigt sie z.B. beim Übergang von -5 °C auf 22 °C von $k_3 = 210\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}$ auf $k_3 = 1170\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ($c(\text{NaI}) = 0,5\text{ mol L}^{-1}$). In Propylencarbonat ist der Temperatureinfluß bereits schwächer ausgeprägt. Die Geschwindigkeitskonstante steigt unter gleichen Bedingungen von $k_2 = 200\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ auf $k_2 = 320\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$. In DMF ist schließlich eine Verringerung der Geschwindigkeit von $k_3 = 13000\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}$ auf $k_3 = 8400\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ($c(\text{NaI}) = 0,1\text{ mol L}^{-1}$) zu verzeichnen.

Für das abweichende Verhalten in DMF sind wahrscheinlich komplizierte Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und gelösten Spezies verantwortlich, die zu einer Verschiebung der Geschwindigkeitsplateaus bei veränderten Iodidkonzentrationen und Temperaturen führen.

Tab. 5-12. Abhängigkeit der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien im Vergleich zur KF-Reaktion in Methanol von verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Parameter	Methanol	Acetonitril	DMF	Propylencarbonat
RO bzgl. H ₂ O	1	(1)	(1)	$k_2 \downarrow$ mit $c(\text{H}_2\text{O}) \uparrow$
Ersatz von H ₂ O durch D ₂ O	kein Einfluß	—————	kein Einfluß	—————
<i>pH</i>	1 Plateau	—————	1 Plateau	—————
Art der Base	kein Einfluß	—————	kein Einfluß	—————
$c(I^-)$	$k_3 \sim 1/c(I^-)$	$k_3 \uparrow$ mit $c(I^-) \downarrow$	$k_3 \uparrow$ mit $c(I^-) \uparrow$	-
Temperatur	$k_3 \uparrow$ mit $T \uparrow$	-	$k_3 \uparrow$ mit $T \downarrow$	$k_2 \uparrow$ mit $T \uparrow$

Insgesamt wurden mit dem verwendeten Verfahren für die Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien gleiche oder ähnliche Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen erhalten wie für die KF-Reaktion, d.h. in alkoholischen und aprotischen werden auch ähnliche oder sogar gleiche Spezies oxidiert.

Der qualitative Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten in Acetonitril, DMF und Propylencarbonat zeigt aber, daß die physikalischen Parameter der Lösemittel einen großen Einfluß auf die Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln haben. In PC, dem Lösemittel mit der höchsten Dielektrizitätskonstanten und dem höchsten E_T^N -Wert, wird Iod am schnellsten umgesetzt und zwar so schnell, daß dieser Schritt nicht mehr von Wasser beschleunigt werden kann. In Acetonitril und DMF unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten nur wenig. In Anwesenheit von Imidazol und $0,01\text{ mol L}^{-1}$ NaI wurden mit $k_3 = (13500 \pm 1200)\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}$ bzw. $k_3 = (13000 \pm 1100)\text{ L}^2\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}$ sogar fast gleiche Werte ermittelt. Zu beachten sind dabei aber die unterschiedlichen Abhängigkeiten von der

Iodidkonzentration und der Temperatur. Da die Dielektrizitätskonstante von DMF nur geringfügig größer ist als in Acetonitril, das Dipolmoment und besonders der empirische Parameter der Solvenspolarität aber kleiner sind als die entsprechenden Werte in Acetonitril, läßt dies den Schluß zu, daß die Dielektrizitätskonstante der entscheidende, geschwindigkeitsbestimmende Parameter ist.

Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit der Bunsen-Reaktion mit zunehmender Polarität bzw. Dielektrizitätskonstante beweist, daß zwei gleichgeladene Ionen (HSO_3^- und I_3^-) reagieren. Da Anionen in aprotischen Lösemitteln kaum solvatisiert werden, spielt die Solvatationsstärke hier kaum eine Rolle. Würden nach W.Fischer HSO_3^- und I^+ miteinander reagieren, müßte die Geschwindigkeit mit steigender Polarität eher sinken.

Bewertung der Ergebnisse von Cedergren [25]: Nach den hier gewonnenen Erkenntnissen läßt sich die starke Geschwindigkeitssteigerung von $k_3 = 110$ auf $7400 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beim Übergang von DMF auf N-Methylformamid mit der stark ansteigenden Dielektrizitätskonstante erklären. Außerdem stellt Pyridin aufgrund der geringeren Basizität von N-Methylformamid eine stärkere Base in diesem Lösemittel dar und sorgt für eine stärkere Verschiebung des $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$ - Gleichgewichts auf die Seite der reagierenden Spezies HSO_3^- . Beim Übergang auf Formamid steigt k_3 noch einmal um den Faktor 3. Dielektrizitätskonstante und pK_a -Wert liegen hier zwischen den Werten von DMF und N-Methylformamid, der empirische Parameter der Solvenspolarität E_T^N steigt. Für die höhere Geschwindigkeit könnte hier aber die kleinere Stabilitätskonstante von Triiodid, die eine Verschiebung des I_2/I_3^- - Gleichgewichts auf die Seite des schneller reagierenden Iods zur Folge hat, verantwortlich sein [1, 88]. Seubert, der Messungen in einem Methanol/Formamid-Gemisch durchführte, begründet die Beschleunigung der Reaktion gegenüber reinen methanolischen Lösungen mit einer direkten Beteiligung von Formamid durch Bildung von analogen Verbindungen zu Methylsulfit. Diese Vermutung konnte jedoch nicht bewiesen werden.

In den alkoholischen KF-Lösungen übt die Dielektrizitätskonstante ϵ_r ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Da in Alkoholen neben Kationen auch Anionen solvatisiert werden, spielt zusätzlich die Solvenspolarität eine Rolle. Es besteht aber kein direkter Zusammenhang zwischen ϵ_r bzw. E_T^N und k_3 . So wurden bei den verzweigten Alkoholen trotz sinkender Polarität höhere Geschwindigkeiten als in den unverzweigten Isomeren ermittelt, die auf +I-Effekte der Alkylgruppen zurückgeführt werden können. Mit dieser Beobachtung wurde ein wichtiger Hinweis für eine direkte Beteiligung des Lösemittels am bzw. vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion gewonnen. Die Oxidation von Methylsulfit wird damit wahrscheinlicher als die Oxidation von HSO_3^- , bei der das Lösemittel erst nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in den Mechanismus eingreift.

Nachdem in Kapitel 4 bereits festgestellt wurde, daß das Lösemittel die Produktzusammensetzung bestimmt, konnte dieses Ergebnis mit Hilfe der kinetischen Messungen weiter konkretisiert werden.

6 Die Stöchiometrie der Karl-Fischer- und Bunsen-Reaktion

6.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Kinetik der Hauptreaktion untersucht. Bei Verfolgung der Iodkonzentration wurde eine Reaktion 1. Ordnung bzgl. Wasser sowohl in alkoholischen als auch in aprotischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Propylencarbonat) festgestellt. In den weiteren Untersuchungen stehen nun die Stöchiometrie der KF-Reaktion und der Bunsen-Reaktion im Mittelpunkt. Dabei soll geprüft werden, inwieweit die Geschwindigkeitskonstanten der iodverbrauchenden Hauptreaktion in den verschiedenen Alkoholen die Produktverhältnisse in verschiedenen Lösemittelgemischen bestimmen und ob ermittelte Reaktionsordnung (Kap. 5) und stöchiometrischer Faktor von Wasser übereinstimmen.

Bereits bei früheren Untersuchungen wurde festgestellt, daß bei der Einkomponenten-Titration von HYDRANAL-Composite mit 1-Propanol Imidazoliumsulfat $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ ausfiel. Die Bildung dieses Niederschlags wirkte sich störend auf die Indikation des Endpunktes der Titration aus [50]. Ungeklärt blieb bisher, wie der Niederschlag entsteht. Im folgenden wird auch dieser Effekt untersucht.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie gibt es zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen läßt sich durch Titration einer bekannten Wassermenge aus dem Volumen an verbrauchter Iodlösung auf das Verhältnis zwischen I_2 und H_2O schließen. Zum anderen kann man die Zusammensetzung der Lösung nach erfolgter Titration bestimmen. Die Bildung von Alkylsulfaten weist dabei auf eine 1 : 1 Stöchiometrie zwischen I_2 und H_2O hin, während die Entstehung von Sulfat 2 Mol H_2O erfordert und damit eine 1 : 2 (I_2 : H_2O) Stöchiometrie nach sich zieht.

Für Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Reaktionsbedingungen auf die Stöchiometrie der KF-Reaktion bietet sich die erste Methode weniger an (siehe Kap. 2.2.1). Die KF-Titratoren sind an das Lösungsmittel Methanol angepaßt. Bei anderen Lösungsmitteln können Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Indikation des Endpunktes auftreten. Bei einer photometrischen Indikation stört der SO_2I -Komplex. Sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeiten können außerdem eine zu frühe Abschaltung der Titration nach sich ziehen. Nebenreaktionen des Iods, die unter bestimmten Bedingungen verstärkt ablaufen, sind eine weitere Fehlerquelle. In den weiteren Betrachtungen soll deshalb der zweite Ansatz verfolgt und nach Verfahren zur Identifizierung der Reaktionsprodukte gesucht werden.

Verschiedene Autoren versuchten durch Isolierung der Hauptprodukte aus der KF-Lösung [42, 118] sowie durch Titration der sauren und basischen Reaktionsprodukte [113] Rückschlüsse auf die Stöchiometrie zu ziehen (siehe Kap. 2.2.1). Diese Verfahren waren aber sehr zeitaufwendig und ungenau. Weitere Möglichkeiten, um zwischen der Bildung von

Alkylsulfat und Sulfat bei der KF-Reaktion zu entscheiden, sind die Fällung des Sulfats mit einer sauren Bariumchloridlösung (die Bariumsalze der Alkylsulfate sind leicht löslich) sowie die Aufnahme von NMR- und IR-Spektren. Letztere erlauben allerdings nur qualitative und evtl. halbquantitative Aussagen (siehe auch Kap. 4). Die quantitative Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat ist wiederum sehr zeitaufwendig. Durch den hohen Überschuss an Sulfid in den KF-Lösungen und ungünstige Kristallisationsbedingungen in Gegenwart organischer Lösungsmittel liefert diese Methode hier ebenfalls stark fehlerbehaftete Werte.

Da es sich bei der KF-Reaktion um eine Ionenreaktion handelt und mit Sulfat und Alkylsulfat Anionen bestimmt werden sollen, bietet sich das Verfahren der Ionenchromatographie an. Die moderne Ionenchromatographie ist eine schnelle, empfindliche Methode, die einfach durchführbar ist. In einem chromatographischen Lauf können gleichzeitig mehrere Ionen qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

6.2 Die Einkomponenten-Titration mit HYDRANAL[®]-Composite

6.2.1 Die Titerbestimmung von HYDRANAL[®]-Composite 5 mit verschiedenen Alkoholen als Vorlage

Vor dem Einsatz der Ionenchromatographie soll das stöchiometrische Verhältnis zwischen I₂ und H₂O durch Titration einer bekannten Wassermenge mit einem Einkomponenten-Reagenz und verschiedenen Lösungsmitteln als Titriervorlage überprüft werden. In dem verwendeten Reagenz HYDRANAL[®]-Composite 5 (Riedel-de Haën) liegen die reaktiven Bestandteile in **Diethylenglykolmonomethylether (DEGME)** gelöst vor. Aufgrund der aus den kinetischen Messungen erhaltenen Reaktionsordnungen von ≈ 1 bzgl. H₂O werden mit den verschiedenen Alkoholen jeweils gleiche Titrationsergebnisse erwartet.

Ergebnisse

Die Titrationsergebnisse in Tabelle 6-1 zeigen innerhalb der Fehlergrenzen hohe Übereinstimmung. In Methanol wurde mit $T = 5,218 \text{ mg mL}^{-1}$ der niedrigste und in 1-Butanol mit $T = 5,282 \text{ mg mL}^{-1}$ der höchste Wert für den Titer der Composite-Lösung erhalten. Die Differenzen zwischen den Werten liegen innerhalb der ermittelten Schätzwerte für die Standardabweichungen s . Die Ergebnisse der kinetischen Messungen bzgl. der Stöchiometrie zwischen Iod und Wasser wurden damit bestätigt.

Allerdings war bei den Titrationen in 1-Propanol und Iso-Butanol eine starke Niederschlagsbildung zu beobachten. Ohne Wechseln der Vorlage nach 1 - 2 Titrationen führte dies zur Übertitration. In 1-Butanol, 1-Hexanol sowie 2-Propanol traten ebenfalls verschiedene starke Trübungen auf. Mit DEGME als Vorlage wurde am Ende der Titration eine klare, aber recht dunkle Lösung erhalten. Erst durch Zugabe von Chloroform zur austitrierten Lösung bildete sich ein Niederschlag.

Tab. 6-1. Bestimmung des Titers T einer HYDRANAL[®]-Composite 5-Lösung mit verschiedenen Alkoholen als Vorlage (jeweils 4 Parallelbestimmungen).

Vorlage	Titer T / mg mL ⁻¹	s / mg mL ⁻¹	
Methanol	5,218	0,067	
Ethanol	5,255	0,063	
1-Propanol	5,239	0,060	
1-Butanol	5,282	0,091	Parameter:
1-Hexanol	5,247	0,078	I_{pol} = 25 bzw. 10 μ A
2-Propanol	5,257	0,071	m_{Probe} = (25,0 \pm 0,5) mg
Isobutanol	5,235	0,112	$U_{abschalt}$ = 250 mV
DEGME	5,268	0,023	$Drift_{abschalt}$ = 20 μ L min ⁻¹

6.2.2 Die Titerbestimmung mit aprotischen Lösemitteln als Vorlage

Im folgenden sollen verschiedene aprotische Lösemittel als Vorlage für die Titration mit Composite 5 getestet werden. Dimethylsulfoxid (DMSO) zeichnet sich dabei durch die höchste und Chloroform (CHCl₃) durch die niedrigste Polarität aus. Acetonitril (CH₃CN) und Dimethylformamid (DMF) liegen dazwischen.

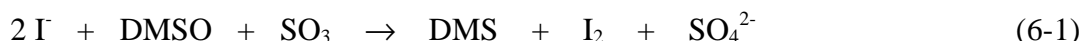
Durch die Titration mit Composite 5 wird allmählich Alkohol (DEGME) zu den aprotischen Lösemitteln in der Vorlage zudosiert. Wenn genügend Reagenzlösung in der Titrierzelle vorhanden ist, sollte eine annähernde 1 : 1 Stöchiometrie ablaufen.

Zum Vergleich der Werte wurde eine Titerbestimmung in dem Arbeitsmedium K durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Gemisch aus Chloroform und 2-Chlorethanol, welches zur Titration von Ketonen und Aldehyden verwendet wird. Durch die Anwesenheit von 2-Chlorethanol ist eine schnelle und stöchiometrische (H₂O : I₂ = 1 : 1) Reaktion gewährleistet.

Ergebnisse

- Arbeitsmedium K: Titrationsen in dem Arbeitsmedium K erfolgen sehr schnell und zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit. Eine Niederschlagsbildung wird hier nicht beobachtet.
- DMSO: Die KF-Titration in DMSO ist nicht möglich. Die erhaltenen Werte für den Titer der Composite-Lösung sind viel zu hoch und nicht reproduzierbar. In Konkurrenz zur iodverbrauchenden Hauptreaktion laufen hier Nebenreaktionen ab, die das Titrationsergebnis stark verfälschen. Anhand der sich nach der Titration langsam einstellenden braunen Färbung zeigt sich, daß langsam wieder Iod gebildet wird. Außerdem entsteht DMS, erkennbar an dem charakteristischen, unangenehmen Geruch.

W.Fischer erklärte die Iodbildung mit dem Ablaufen folgender Reaktion [43]



- Chloroform, Acetonitril und DMF: Bei sehr geringen Polarisationsströmen ist die KF-Titration möglich, obwohl in diesen aprotischen Lösemitteln eine starke Niederschlagsbildung auftritt. Die bestimmten Werte für den Titer liegen über dem im Arbeitsmedium K bestimmten Wert, was darauf hindeutet, daß hier die Stöchiometrie zwischen H_2O und I_2 von 1 : 1 leicht in Richtung 2 : 1 verschoben wird und die Bunsen-Reaktion am Umsatz beteiligt ist.

Tab. 6-2. Bestimmung des Titers T einer HYDRANAL[®]-Composite 5-Lösung mit verschiedenen aprotischen Lösemitteln als Vorlage.

Titer T /mg mL ⁻¹	Arbeitsmedium K ^{a)}	DMSO	Chloroform	CH ₃ CN	DMF
	5,201	39,33	5,558	5,236	5,229
	5,185	35,43	5,798	5,340	5,287
	5,166	50,0	5,915	5,196	5,293
	5,215	-	5,863	5,293	5,289
Mittelwert	5,192		5,783	5,266	5,292
s / mg mL ⁻¹	0,021		0,136	0,055	0,004

^{a)} Arbeitsmedium K : Chloroform/2-Chlorethanol

6.2.3 Charakterisierung und Entstehung des Niederschlags

Wie bereits bei eigenen, früheren Untersuchungen festgestellt wurde, handelt es sich bei dem Niederschlag um Imidazoliumsulfat $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ [50]. Dies wurde anhand von IR- und ¹H-NMR-Spektrum sowie der quantitativen Bestimmung des SO_4^{2-} - und H^+ -Gehaltes nachgewiesen. Aufgelöst in Methanol läßt sich mit NaI ein Niederschlag von Na_2SO_4 ausfällen. Durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu einer imidazolhaltigen Lösung (z.B. Chloroform oder 1-Propanol) läßt sich $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ auch leicht aus seinen Bestandteilen darstellen.

Bestimmung der Löslichkeit von $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$

Es wurden jeweils etwa 100 mg des weißen Feststoffes in 25 mL Lösemittel gegeben. Nach zweistündigem Rühren bzw. 30 min Lösen im Ultraschallbad wurde jeweils der unlösliche Rest abfiltriert. In den Filtraten wurde durch Titration mit $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH der Gehalt an HIm^+ bestimmt. Pro Lösemittel wurden jeweils 2 Parallelbestimmungen durchgeführt. Der Fehler der Verfahrensweise lag bei $< 10 \%$.

In Abbildung 6-1 sind die Ergebnisse dargestellt. Wie zu erwarten, besitzt $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ in Chloroform die geringste Löslichkeit. Während in den Alkoholen 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Hexanol sowie 2-Propanol und Isobutanol die Werte dicht beieinander liegen, nimmt die Löslichkeit des Sulfats in Ethanol stark zu. Der auffällig hohe Wert für die Löslichkeit des Salzes in DEGME zeigt, warum bei der Titration von HYDRANAL-Composite 5 mit DEGME als Vorlage kein Niederschlag ausfiel. In Methanol ist $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ schließlich sehr gut löslich.

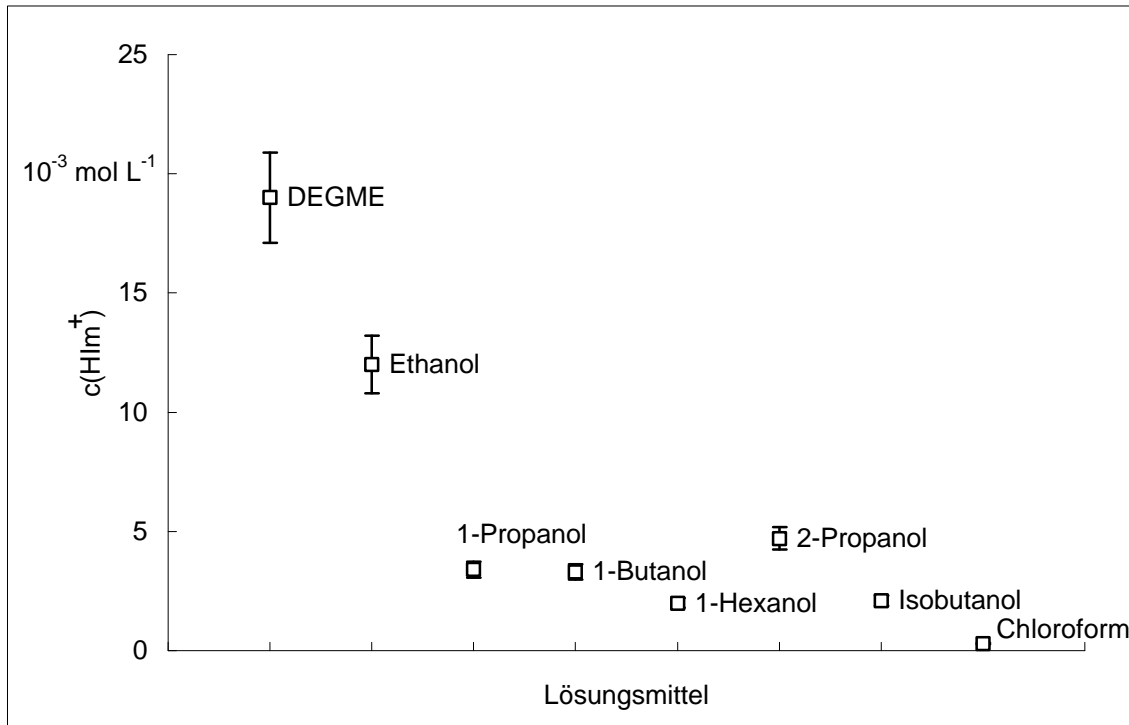


Abb. 6-1. Löslichkeit von $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ in verschiedenen Lösemitteln.

Entstehung von $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$

Für die Bildung von $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ kommen verschiedene Quellen in Betracht. So kann das Sulfat **vor**, **während** oder **nach** der eigentlichen Hauptreaktion entstehen. Diese drei Möglichkeiten sollen im folgenden diskutiert werden.

1. Das Sulfat ist schon vor der Titration vorhanden, d.h. aufgrund ablaufender Nebenreaktionen im Einkomponenten-Reagenz liegt es bereits in der Composite-Lösung vor und fällt erst bei Zugabe des Reagenzes zu einem Lösemittel, in dem $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ schwerer löslich ist (z.B. 1-Propanol), aus. Die Stöchiometrie der Hauptreaktion bleibt dadurch unbeeinflusst.
2. Das Sulfat wird während der Titration gebildet, d.h. neben der KF-Reaktion nimmt die Bunsen-Reaktion teil. Betrachtet man die Niederschlagsmengen an $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ genauer, stellt man fest, daß sich diese nicht nur mit dem Ablauf der Bunsen-Reaktion erklären lassen. So wurden nach der Titration mit 10 mL einer Composite-Lösung (= 2,3 mmol mit

dem Titer $T = 4,12 \text{ mg mL}^{-1}$) in 60 mL 1-Propanol etwa 230 mg $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ (= 1 mmol) isoliert. Diese Ausbeute würde einem Anteil der Bunsen-Reaktion von 43 % am Gesamtumsatz entsprechen. Die Konkurrenz der Bunsen-Reaktion in weniger reaktiven Alkoholen wie 1-Propanol sollte aber äußerst gering sein [50]. Dies zeigten auch die erhaltenen Titrationsergebnisse bei der Titration von HYDRANAL-Composite mit verschiedenen Alkoholen, die keine signifikanten Unterschiede aufwiesen (Tab. 6-1).

3. Das Sulfat entsteht erst allmählich nach Reaktionsende durch instabile Reaktionsprodukte. Alkylsulfate sind allerdings über mehrere Wochen stabil, und auch das in aprotischen Lösemitteln entstehende Imidazol-N-sulfonat hält sich über einige Tage.

Da die Reaktionsprodukte stabil sind und die Stöchiometrie der KF-Reaktion in weniger reaktiven Alkoholen kaum von der in Methanol abweichen sollte, ist die erste Möglichkeit am wahrscheinlichsten. Wenn sich das Sulfat tatsächlich ausschließlich schon vor der Titration im Einkomponenten-Reagenz bildet, sollte in austitrierten Lösungen von Composite mit verschiedenen Lösemitteln jeweils die gleiche Menge Sulfat nachzuweisen sein. Im folgenden wird diese Vermutung mit Hilfe der Ionenchromatographie überprüft.

Erste qualitative Versuche durch Fällung mit BaCl_2 -Lösung zeigten, daß auch nach der Titration mit Methanol als Vorlage Sulfat anwesend ist. Im Gegensatz dazu wurde in austitrierten Lösungen von Zweikomponenten-Titrations mit frischen Reagenzien keine Bariumsulfat-Fällung beobachtet.

6.3 Die ionenchromatographische Analyse von KF-Lösungen

6.3.1 Grundlagen der Ionenchromatographie und chromatographische Kenngrößen

Die Chromatographie ist eine Trennmethode, die auf der Verteilung einer Probe zwischen einer ruhenden (stationären) und einer sich bewegenden (mobilen) Phase beruht. Bei der Ionenchromatographie basieren die Trennsysteme auf der Grundlage von Ionenaustauschvorgängen. Auf der Oberfläche der stationären Phase sind elektrische Ladungen fixiert, die durch freibewegliche, entgegengesetzt geladene Ionen neutraliert werden. Bei Kationenaustauschern fungieren z.B. Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) oder Carboxygruppen ($-\text{COOH}$) als austauschaktive Gruppen, bei Anionenaustauschern ein- oder mehrfachsubstituierte Aminogruppen ($-\text{N}^+(\text{H}_2\text{R})$, $-\text{N}^+(\text{HR}_2)$ und $-\text{N}^+\text{R}_3$). Passiert eine Probe die Ionenaustauschersäule, werden neutrale Moleküle oder Ionen mit der gleichen Ladung wie die Festionen nicht retardiert, während entgegengesetzt geladene Spezies mit den beweglichen Gegenionen um die Bindungsplätze konkurrieren. Dabei ist die Stärke der Retention u.a. abhängig von Größe und Ladung der Analytionen, vom pH-Wert der mobilen Phase sowie von der Konzentration und der Art der ionischen Spezies im Eluenten. Neben den Ionen-

austauschvorgängen spielen bei der Ionenchromatographie auch Adsorption und Verteilungsgleichgewichte eine Rolle [132].

Die Detektion der Ionen erfolgt meist konduktometrisch. Hier tritt jedoch das Problem auf, daß durch die hohe Leitfähigkeit des Eluenten nur ein schwaches Analytsignal erhalten wird. Zur Herabsetzung der Grundleitfähigkeit wird deshalb der Trennsäule eine zweite Säule, die sogenannte Suppressorsäule, nachgeschaltet, in der die Ionen der mobilen Phase in wenig leitende Verbindungen umgewandelt werden (z.B. in der Kationenchromatographie H^+ in H_2O und in der Anionenchromatographie HCO_3^-/CO_3^{2-} in H_2CO_3). Neben dieser Zweisäulentechnik findet aber auch die Einsäulentechnik ihre Berechtigung. So kann auf eine Suppressorsäule verzichtet werden, wenn ein Eluent mit geringer Eigenleitfähigkeit wie z.B. Phthalsäure verwendet wird oder wenn eine photometrische Detektion der Analyten erfolgen kann.

Chromatographische Kenngrößen

Die chromatographische Trennung von Substanzen beruht auf deren unterschiedlich langen Verweilzeiten (*Netto-Retentionszeit* t'_R) in oder an der stationären Phase. Die Aufenthaltszeit in der mobilen Phase ist dagegen für alle Substanzen gleich. Sie entspricht dem ungehinderten Durchfließen einer nicht retardierten Spezies durch die Säule und wird als *Totzeit* t_0 bezeichnet.

Die Gesamt-Retentionszeit t_R gibt dann die Zeit an, die eine Substanz insgesamt zum Durchlaufen der Trennstrecke benötigt ($t_R = t_0 + t'_R$). Das Verhältnis aus den Verweilzeiten des Analyten in der stationären und in der mobilen Phase entspricht dem *Kapazitäts- oder Retentionsfaktor* k' . Er ist unabhängig von apparativen Größen sowie von der Flußrate.

$$k' = t'_R / t_0 = t_R / t_0 - 1 \quad (6-2)$$

Über die Beziehung $k' = k * V_S / V_m$ (6-3)

hängt k' mit dem *Nernstschen Verteilungskoeffizienten* k sowie dem Verhältnis aus dem Volumen der stationären (V_S) zur mobilen Phase (V_m) zusammen.

Um beurteilen zu können, wie gut sich zwei Komponenten trennen lassen, muß deren *relative Retention* a , das Verhältnis ihrer k' -Werte, ermittelt werden.

$$a = (t_{R2} - t_0) / (t_{R1} - t_0) = k_2' / k_1' = k_2 / k_1 \quad (6-4)$$

Der Trennung entgegen wirkt die Verbreiterung der Substanzzonen bei ihrer Wanderung durch das Trennsystem. Als Maß für die Bandenverbreiterung und damit auch für die Leistungsfähigkeit einer Trennsäule verwendet man die Bodenzahl n . Sie ergibt sich aus Retentionszeit und Basispeakbreite w oder Peakbreite bei halber Signalhöhe $b_{0,5}$.

$$n = 16 (t_R / w)^2 = 8 \ln 2 (t_R / b_{0,5})^2 \quad (6-5)$$

Die eigentliche Beurteilung der Qualität einer chromatographischen Trennung erfolgt durch die Berechnung der Auflösung R . In dieser Größe sind Retentionszeiten und Bandenbreite berücksichtigt.

$$R = 2 (t_{R2} - t_{R1}) / (w_1 + w_2) \quad (6-6)$$

Bei $R = 1$ liegen die Peaks um ihre mittlere Basisbreite auseinander und überlappen um 2 %. Im Idealfall stellt der Verlauf einer Elutionskurve eine Gauß'sche Glockenkurve dar. Meist werden jedoch keine symmetrischen Signale erhalten. Bei verzögerter Desorption an der Rückseite der Substanzzone verzeichnet man ein sogenanntes Tailing („Schwanzbildung“). Ein Fronting, eine Asymmetrie vor dem Peakmaximum, tritt v.a. bei einer Überladung der Säule mit einer Substanz auf. Die *Peakasymmetrie* A (*Tailingfaktor*) wird aus dem Quotienten aus den Strecken zwischen der Mittelsenkrechte und dem ansteigenden bzw. dem abfallenden Ast des Peaks in 10 % der Höhe berechnet.

$$A = a_1 / a_2 \quad (6-7)$$

6.3.2 Verfahrensentwicklung

Die in der KF-Lösung vorliegenden und zu trennenden anionischen Bestandteile sind die Reaktanden Alkylsulfite (RSO_3^-) bzw. Hydrogensulfite/Sulfite ($\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) und die Produkte Alkylsulfate (RSO_4^-) bzw. Sulfate (SO_4^{2-}) sowie Iodid (I^-). In aprotischen Lösungen wird außerdem die Bildung von Imidazol-N-sulfonat (ImSO_3^-) angenommen.

Bei der Ionenchromatographie wird meist mit stark verdünnten, wäßrigen Lösungen gearbeitet. Da die Alkylsulfite instabil sind und schnell hydrolysieren, wird vermutlich sämtliches in den KF-Reagenzien gelöstes SO_2 als HSO_3^- bzw. SO_3^{2-} vorliegen. Die Produkte aus KF-Reaktion bzw. Bunsen-Reaktion sollten hingegen stabil sein.

Da SO_3^{2-} und SO_4^{2-} oberhalb von 200 nm keine UV-Absorption zeigen, bietet sich zur Detektion dieser Ionen nur die Leitfähigkeit an.

In der Literatur wird zur Trennung einfacher Schwefelspezies meist die Ionenchromatographie auf der Basis von Ionenaustausch beschrieben. Aber auch die Ionenpaarchromatographie findet hier Anwendung [131, 133]. Für längerkettiger Alkylsulfate wird meist die Reversed-Phase-Chromatographie empfohlen.

Schöffski sowie Katoh et al. setzten ionenchromatographische Methoden zur Untersuchung von KF-Katholyten ein [64, 111]. Sie verfolgten dabei den Konzentrationsverlauf von Anionen wie Iodid, Sulfat, Methylsulfite bzw. Sulfite sowie verschiedener Reduktionsprodukte während der coulometrischen Wasserbestimmung, um den Mechanismus der Reduktion aufzuklären. Schöffski verwendete die Säule RPR-X100 (Fa. Hamilton), die auf

PS/DVB-Basis hergestellt wird und zu 15 % mit stark basischen Trimethylammoniumgruppen funktionalisiert ist, zusammen mit einem Salicylsäure-Eluent, der 10 % Methanol enthält. Eine vollständige Trennung von Sulfat und Sulfit gelang mit diesem System jedoch nicht. Auch mit der Anionensäule Super-SEP und p-Hydroxybenzoat als basischer Eluent war keine Trennung dieser Analyten möglich.

Erprobung von Trennsystemen

In einem ersten Versuch wurde die Säule PRP-X100 mit einem Phthalsäure-Eluenten (2 mmol L^{-1} Phthalsäure, 10 % Aceton, pH 5,0 bzw. 3,5) getestet. Dieses Trennsystem erwies sich allerdings als ungeeignet für die Problematik. Sulfit, Sulfat sowie Iodid zeigten ähnliche Retentionszeiten. Zusätzlich traten besonders bei pH 3,5 störende Systempeaks verursacht durch den Eluenten auf.

In weiteren Versuchen wurde die Anionensäule Metrosep Anion Dual 2 (Fa. Metrohm), bestehend aus Polymethacrylat mit quartären Ammoniumgruppen, eingesetzt. Als Elutionsmittel für diese Säule werden vom Hersteller u.a. verschiedene Carbonat-Eluenten empfohlen. Gemische aus Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat haben den Vorteil, daß Elutionsstärke und Analysenzeiten in einem weiten Bereich allein durch die absolute und die relative Konzentration der beiden Bestandteile variiert werden können. Sie sind außerdem gut geeignet für die Leitfähigkeitsdetektion. Mit Hilfe der Suppressorreaktion, die der Trennung nachgeschaltet werden muß, kann eine leichte Umwandlung in die wenig dissoziierte Kohlensäure erfolgen.

Mit einem Gemisch aus $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ und $1,3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ließen sich einfache Anionen (z.B. Halogenide, Nitrat und Sulfat) gut bestimmen. Sulfit und Sulfat wurden jedoch nicht vollständig getrennt. Erst mit dem Zusatz von Aceton wurden befriedigende Ergebnisse erzielt. Mit der zur Trennung von polarisierbaren Anionen wie SO_3^{2-} , SO_4^{2-} und I^- vorgeschlagenen Eluentenzusammensetzung von $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $1,8 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ und 15 % Aceton [79] gelang schließlich eine gute Auftrennung der in der KF-Lösung vorkommenden anionischen Bestandteile. Aceton wirkt hier als Modifier, indem es Adsorptionsplätze im Harz blockiert. Da bei großen, stark polarisierbaren Anionen Adsorptionvorgänge auf der Säule eine große Rolle spielen, wird ihre Retentionszeit stark beeinflusst und damit eine bessere Trennung ermöglicht. Außerdem wirkt sich der Zusatz von organischen Lösemitteln auf die Solvatationshülle der Ionen und die Stärke der Dissoziation von Säuren und Basen aus.

Im Laufe der Messungen mit dem Aceton-haltigen Eluenten wurde festgestellt, daß der Staudruck auf der Säule allmählich stieg. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das Gerüst des Harzes durch das Aceton beeinflusst wird und langsam aufquillt. Dadurch sinkt das Zwischenkornvolumen zwischen den Harzkügelchen. Bei sinkender Trennleistung der Säule wurde für einige Stunden mit dem Carbonat-Eluenten (ohne Aceton) zurückgespült.

Kalibrierung

Zunächst wurden Kalibrierungen für die Analyten SO_4^{2-} , SO_3^{2-} und I^- sowie CH_3SO_4^- und ImSO_3^- durchgeführt. Auf eine Kalibrierung von CH_3SO_3^- konnte verzichtet werden, da sich Alkylsulfite in wäßrigen Lösungen sofort zersetzen und als Sulfite miterfaßt werden. Bei der Kalibrierung mit Na_2SO_3 (Riedel-de Haën) und den selbsthergestellten Verbindungen NaCH_3SO_4 (siehe Kap. 4) und NaImSO_3 mußte die Kalibrierkurve jeweils um den Anfangsgehalt an Sulfat korrigiert werden.

Die Darstellung von NaImSO_3 erfolgte analog nach W.Fischer [42]. Zu einer Lösung von 0,052 mol Imidazol in Acetonitril wurden unter Kühlung 0,023 mol PySO_3 gegeben. Nach 1 h Rühren wurde vom unlöslichen Niederschlag ($(\text{HIm})_2\text{SO}_4$) abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform versetzt. Der dabei unter weiterer Kühlung ausgefallene Niederschlag wurde anhand von IR-Spektrum und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Imidazolium-Imidazol-N-Sulfonat (siehe Kap. 2) identifiziert. Ein Sulfatnachweis mit BaCl_2 -Lösung verlief negativ. Das Sulfonat wurde durch Verrühren mit 1 mol L^{-1} NaOH und Entfernen des Wassers mit Hilfe des Rotationsverdampfers in sein Natriumsalz überführt. Wäßrige Lösungen von NaImSO_3 waren einige Tage haltbar.

Stabilisierung der sulfithaltigen Lösungen

Da Sulfid in wäßrigen Lösungen rasch zu Sulfat oxidiert wird (eine Lösung von 10 ppm Sulfid hatte sich z.B. nach 4 h zu 25 %, nach 1 Woche zu 50 % zersetzt), ist eine Stabilisierung sulfithaltiger Probelösungen notwendig. In den folgenden Untersuchungen erfolgte dies durch den Zusatz von Formalinlösung (etwa 1 mL L^{-1}). Solche stabilisierten Lösungen konnten über längere Zeit aufbewahrt werden.

Einfluß der Lösemittel auf die ionenchromatographische Bestimmung

Da in den Probelösungen organische Lösemittel wie Methanol oder DEGME enthalten sind, sollte geprüft werden, ob deren Anwesenheit einen Einfluß auf die Signalintensität ausübt. Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß DEGME bei Anteilen von 1 bis 2 % erste, erkennbare Auswirkungen auf die Peakformen hat, während mit Methanol hier noch keine Veränderungen festgestellt werden konnten. Da die zu untersuchenden KF-Lösungen aufgrund der hohen Analytkonzentrationen sehr stark mit Millipore-Wasser verdünnt werden müssen (mindestens um den Faktor 1000) und damit die Lösemittelgehalte auf unter 1 % in den Probelösungen sinken, kann der Einfluß der Lösemittel vernachlässigt werden.

Auswertung

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte über die Peakfläche. Eine Auswertung über die Intensität könnte bei Iodid und Sulfid zu fehlerbehafteten Werten führen, da gerade bei diesen Analyten die Peakform in Abhängigkeit von der Kondition der Säule etwas variieren kann. Bei Sulfid kommt hinzu, daß die Anwesenheit von Formalin die Peakform verändert.

Der sich bildende Sulfit-Formaldehyd-Komplex zieht eine Verbreiterung und geringere Intensität des Sulfit-Signals nach sich.

In Tabelle 6-3 sind einige Kenngrößen für die Trennung der kalibrierten Analyten dargestellt. Die *Peakasymmetrie* A sollte bei guten Säulen zwischen 0,9 und 1,4 liegen. Methylsulfat und vor allem Iodid weisen jedoch ein stärkeres Tailing auf. Die *Auflösung* R zweier aufeinanderfolgender Peaks ist jeweils größer als 1, d.h. alle Analyten werden gut voneinander getrennt. Nur bei ImSO_3^- und Iodid können minimale Überlappungen der Signale auftreten.

Tab. 6-3. Retentionszeiten t_R und Kapazitätsfaktoren k' , Peakasymmetrie A und Auflösung R zweier aufeinanderfolgender Peaks der kalibrierten Analyten ^{a)} (mit $t_0 = 138$ sec).

Analyt	t_R / sec	k'	A	$R (n, n+1)$
CH_3SO_4^-	380	1,7	1,55	6,9
SO_3^{2-}	780	4,8	1,15	3,9
SO_4^{2-}	1060	6,6	1,10	1,9
ImSO_3^-	1250	8,0	1,0	1,3
I^-	1428	9,3	1,9	-

^{a)} Eluent: 2 mmol L⁻¹ NaHCO₃, 1,8 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, 15 % Aceton
Flußrate: 0,5 mL min⁻¹

6.4 Analyse von Lösungen aus Einkomponenten-Titrationsen

6.4.1 Die Titration mit HYDRANAL[®]-Composite 5

Hauptintention dieser Untersuchung war die Beantwortung folgender Frage: Ist die in der austitrierten Lösung nachgewiesene Sulfatmenge unabhängig vom Lösemittel der Vorlage, und bildet sich das Sulfat, wie bereits vermutet (Kap. 6.2.3), tatsächlich schon im Einkomponenten-Reagenz ?

Da das Lösemittel des Reagenz (DEGME) an der Umsetzung mitbeteiligt ist, sollen außerdem die entstandenen Mengen an DEGME-SO₄⁻ miteinander verglichen werden.

Durchführung

Zu 50 mL Lösemittel (200 mL bei Umsatz mit Wasser), vorgelegt in einem 250 mL Meßkolben, wurden langsam 1 bzw. 5 mL einer Composite-Lösung, deren Titer zuvor mit $T = (5,189 \pm 0,004)$ mg mL⁻¹ bestimmt wurde, mit Hilfe eines Dosimaten zudosiert (Dosiergeschwindigkeit 1 bis 2 mL min⁻¹). Bei Bedarf erfolgte der Zusatz einer geringen Menge Wasser mittels Mikroliterspritze. Durch Zugabe von 1 bzw. 5 mL einer Formalinlösung (37 %) wurden die austitrierten Lösungen stabilisiert. Mit Millipore-Wasser wurde bis 250 mL aufgefüllt und anschließend weiter verdünnt (5 mL auf 100 mL bzw. 500 mL).

Pro Lösemittel erfolgten jeweils 2 Ansätze mit 1 und 5 mL Composite-Lösung. Damit standen für die Auswertung jeweils 4 Meßergebnisse zur Verfügung. Bei starken Abweichungen wurden die Messungen bzw. Titrationsen wiederholt.

Ergebnisse

Es erfolgte eine gute Auftrennung der Analyten. DEGME-Sulfat wird deutlich früher eluiert als die anderen Alkylsulfate. Aufgrund seiner Molekülgröße stehen für diesen Analyten weniger Austauschplätze auf der Säule zur Verfügung. Damit tritt hier neben den Ionenaustauschvorgängen zusätzlich der Ionenausschluß als Trennfunktion auf.

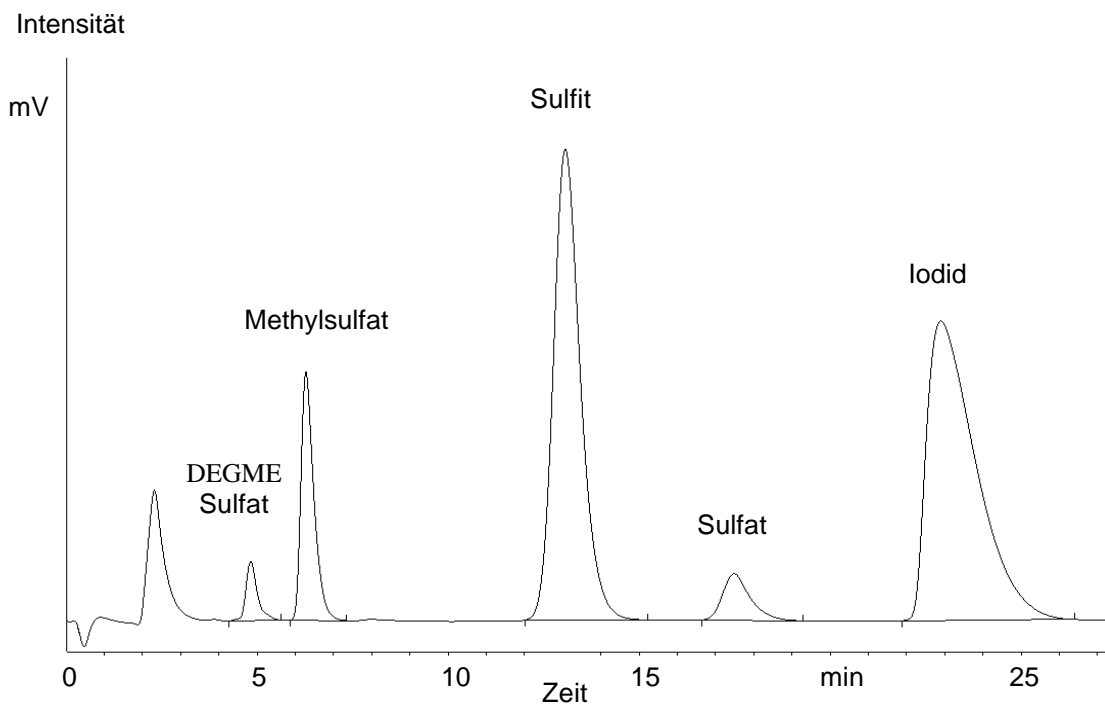


Abb. 6-2. Chromatogramm einer Lösung von HYDRANAL-Composite 5 mit Methanol (Systempeak bei $t = 2,5$ min).

Säule : Anion Dual 2 (Metrohm)

Eluent : $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $1,8 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, 15 % Aceton

Flußrate : $0,5 \text{ mL min}^{-1}$

Detektion: Leitfähigkeit mit Suppression

Abbildung 6-2 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm der austitrierten und mit Wasser zersetzten Lösung von Composite 5 mit Methanol. Deutlich ist hier der Sulfatpeak zu erkennen.

In Tabelle 6-4 sind die Retentionszeiten t_R und Kapazitätsfaktoren k' für die Alkylsulfate zusammengefaßt. Methyl-, Ethyl- sowie 2-Propylsulfat eluierten bei gleichen Retentionszeiten. Mit 1-Propanol trat ein Doppelpeak auf, dessen Ursache hier aber nicht Gegenstand weiterer Untersuchungen war.

Tab. 6-4. Retentionszeiten und Kapazitätsfaktoren der Alkylsulfate.

Alkylsulfate von	t_R / sec	k'
DEGME	290	1,09
Methanol	376	1,72
2-Propanol	376	1,72
Ethanol	377	1,72
1-Propanol	440 + 470	2,17 + 2,42
Isobutanol	538	2,90
1-Butanol	581	3,21

Tab. 6-5. Bestimmung von Alkylsulfat (DEGME-SO₄⁻, CH₃SO₄⁻) und Sulfat nach der Einkomponenten-Titration mit HYDRANAL-Composite (Lösemittel - DEGME).

Lösemittel der Vorlage	$A(\text{DEGME-SO}_4^-)$ ^{a)}	$c(\text{SO}_4^{2-}) / \text{mol L}^{-1}$	$c(\text{CH}_3\text{SO}_4^-) / \text{mol L}^{-1}$
Methanol	1546 ± 119	0,044 ± 0,005	0,273 ± 0,011
1-Propanol	2131 ± 266	0,052 ± 0,005	
2-Propanol	2644 ± 155	0,067 ± 0,002	
1-Butanol	3351 ± 158	0,081 ± 0,005	
Isobutanol	2778 ± 168	0,072 ± 0,005	
DEGME	9285 ± 693	0,061 ± 0,005	
Methanol + 1 mol L ⁻¹ H ₂ O	2944 ± 38	0,075 ± 0,005	0,195 ± 0,010
Ethanol + 1 mol L ⁻¹ H ₂ O	3991 ± 42	0,096 ± 0,002	
DMF	2124 ± 150	0,059 ± 0,002	
Acetonitril	2735 ± 481	0,082 ± 0,007	
Wasser	4906 ± 31	0,201 ± 0,021	

^{a)} A - Peakfläche

Tabelle 6-5 zeigt die bestimmten Sulfatkonzentrationen (bezogen auf die Konzentrationen im Reagenz) sowie die Werte für DEGME-SO₄⁻. Da bei den Alkylsulfaten - mit Ausnahme von Methylsulfat- keine Kalibrierung erfolgte, wurden zum Vergleich der DEGME-SO₄⁻ - Konzentrationen nur die Peakflächen (A) herangezogen. Bei den Alkoholen als Vorlage traten keine erkennbaren Unterschiede zwischen den Werten erhalten aus 1 und 5 mL Composite auf.

Schwierigkeiten bei der Sulfatbestimmung bereitete der große Überschuss an SO₂ in den Probelösungen. Die Anfangskonzentrationen von SO₂ und I₂ im Composite-Reagenz betru-

gen etwa $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ bzw. $0,29 \text{ mol L}^{-1}$. Während der Titration wird also nur $1/5$ der SO_2 -Menge umgesetzt. Trotz Formalinzugabe kann die Oxidation zu Sulfat nicht vollständig verhindert werden. Da geringe Sulfatkonzentrationen (von $0,04$ bis $0,2 \text{ mol L}^{-1}$) neben hohen Sulfitkonzentrationen ($1,1 \text{ mol L}^{-1}$) bestimmt wurden, entsteht ein nicht zu vernachlässigender Fehler bei der Sulfatbestimmung. Dies spiegelt sich auch in den hohen Schätzwerten für die Standardabweichung wieder (Tab. 6-5).

Alkohole als Titrationsvorlage:

Anhand des Titers der Reagenz-Lösung lassen sich die theoretisch zu erwartenden Konzentrationen an Alkylsulfat berechnen.

Bei Zusatz von 5 mL einer Composite-Lösung mit einem Titer von $5,189 \text{ mg mL}^{-1}$ sollten $0,288 \text{ mol L}^{-1}$ Alkylsulfat entstehen. Die in Methanol erhaltene Konzentration an CH_3SO_4^- von $0,273 \text{ mol L}^{-1}$ entspricht damit einem Umsatz von 95% . Die restlichen 5% sind der Bildung von DEGME-SO_4^- bzw. SO_4^{2-} zuzuordnen.

In dem reinen DEGME-System sollten nahezu 100% DEGME-SO_4^- entstehen. Beim Vergleich der Werte von $A(\text{DEGME-SO}_4^-)$ fällt auf, daß in Methanol wesentlich mehr als 5% , nämlich etwa 17% bzgl. des in DEGME ermittelten Wertes, vorliegen. Damit muß also DEGME-SO_4^- schon in geringen Mengen im Composite-Reagenz vorhanden sein.

Berechnung des Anfangsgehaltes an DEGME-SO_4^- (x_A) im Composite-Reagenz:

$$\text{Methanol: } A(\text{DEGME-SO}_4^-) = 1546 \Rightarrow 5 \% + x_A$$

$$\text{DEGME: } A(\text{DEGME-SO}_4^-) = 9285 \Rightarrow 100 \% + x_A$$

$$x_A \approx 14 \%,$$

d.h. der Titer der Reagenzlösung ist bereits um 14% seit der Herstellung gesunken.

Bei den einfachen, unverzweigten Alkoholen wächst $A(\text{DEGME-SO}_4^-)$ in der Reihenfolge Methanol, 1-Propanol, 1-Butanol an, d.h. mit fallenden Geschwindigkeitskonstanten k_3 der KF-Reaktion in den jeweiligen Alkoholen (Kap. 5) wird verstärkt DEGME-SO_4^- gebildet. Bei den verzweigten Alkoholen setzt sich dieser Trend nicht fort. So wird z.B. mit 2-Propanol, trotz höherer Geschwindigkeitskonstante, eine höhere Konzentration an DEGME-SO_4^- gefunden als in 1-Propanol. Beim Übergang von 1-Butanol auf Isobutanol sinkt $A(\text{DEGME-SO}_4^-)$ wieder.

Die bestimmte Sulfatkonzentration in Methanol von $0,044 \text{ mol L}^{-1}$ würde einem Umsatz von 15% (bzgl. $c(\text{RSO}_4^-) = 0,288 \text{ mol L}^{-1}$) entsprechen. Da in einer methanolischen KF-Lösung aber die Bunsen-Reaktion keinesfalls einen solch großen Einfluß haben kann, wird die Vermutung bestätigt, daß das Sulfat schon im Composite-Reagenz vorlag.

In den anderen Alkoholen nimmt die Konzentration an Sulfat leicht zu. Für die zusätzliche Bildung von Sulfat könnte hier die Bunsen-Reaktion verantwortlich sein.

Bei erhöhter Wasserkonzentration steigt die gebildete Sulfatmenge. In Methanol mit 1 mol L^{-1} erkennt man die gleichzeitige Abnahme von CH_3SO_4^- und eine Zunahme von DEGME-SO_4^- .

Aprotische Lösemittel als Titrationsvorlage:

Die relativ niedrigen Werte von $A(\text{DEGME-SO}_4^-)$ in DMF und Acetonitril entsprechen in etwa der Konzentration, die auch in den einfachen Alkoholen nachgewiesen wurde.

Die geringen Sulfatkonzentrationen deuten darauf hin, daß noch ein weiteres Produkt entstanden ist. Tatsächlich konnte in den Chromatogrammen ImSO_3^- nachgewiesen werden. In den KF-Lösungen setzte es sich allmählich mit dem DEGME zu Alkylsulfat um.

Wasser als Vorlage:

Beim Umsatz von 5 bzw. 1 mL Reagenz mit einem hohen Überschuß an Wasser von 200 mL wurde erwartet, daß hier fast vollständig die Bunsen-Reaktion abläuft. Im Chromatogramm wurde aber die Bildung größerer Mengen an DEGME-SO_4^- nachgewiesen. Die Peakfläche ist halb so groß im Vergleich zur Titration im reinen DEGME-System.

Die bestimmte Sulfatkonzentration von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ entspricht einem Anteil der Bunsen-Reaktion von 70 % bzw. bei Korrektur um den Anfangsgehalt von $0,044 \text{ mol L}^{-1}$ nur noch 55 %.

Diskussion

Bereits in der Composite-Lösung wird DEGME-SO_4^- gebildet. Durch eindringende Feuchtigkeit, und vermutlich auch bei der Herstellung, läuft hier schon die KF-Reaktion ab. Daher sind Einkomponenten-Reagenzien nur begrenzt lagerfähig.

Die Sulfatkonzentration, die in den austitrierten Proben aus der Einkomponenten-Titration mit Composite 5 und Methanol sowie weiteren Alkoholen als Vorlage nachgewiesen wurde, läßt sich nicht mit dem Ablaufen der Bunsen-Reaktion erklären, d.h auch Sulfat ist schon vor der Titration vorhanden und bildet sich durch bisher noch ungeklärte Nebenreaktionen in der Composite-Lösung. Der Problematik der Nebenreaktionen in der KF-Lösung wird ein eigenes Kapitel gewidmet. Dort wird die Ursache der Sulfatbildung ausführlicher untersucht (siehe Kap.7).

In den weniger reaktiven Alkoholen könnte sich während der Titration zusätzliches Sulfat bilden. Allerdings kann die Bunsen-Reaktion nur zu einem sehr geringen Anteil an der Gesamtreaktion beteiligt sein, da die Titrationsergebnisse in Tabelle 6-1 keine signifikanten Unterschiede zeigten. Durch den hohen SO_2 -Überschuß in den Probelösungen sind an dieser Stelle keine genauen Aussagen möglich. Zur Vermeidung der Hauptfehlerquelle muß während der Titration ein vollständiger Umsatz des in den Reagenzien gelösten SO_2 stattfinden. Dies kann durch Herstellung von Einkomponenten-Reagenzien mit gleichen Gehalten an

SO₂ und I₂ oder einfacher durch Zweikomponenten-Titrations unter vollständigem Verbrauch des SO₂ der Vorlage erfolgen (siehe Kap. 6.5).

Im Composite-Reagenz sind sämtliche Gleichgewichte eingestellt. Mit der Zudosierung in die Titriervorlage werden diese gestört und neue Gleichgewichte müssen sich einstellen. Von besonderem Interesse sind dabei die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Einstellung der Gleichgewichte zwischen SO₂ und den verschiedenen Lösungsmitteln sowie die Stabilitätskonstanten der Alkylsulfite. Nach dem Mechanismus von Scholz konkurrieren hier das im Composite-Reagenz im Überschuß vorliegende DEGME-SO₃⁻ und das sich erst bildende RSO₃⁻ (in Alkoholen als Vorlage) bzw. HSO₃⁻ (in aprotischen und wäßrigen Vorlagen) um die Reaktion mit Iod. Eine direkte Korrelation zwischen der verstärkten Bildung von DEGME-SO₄⁻ und sinkenden Geschwindigkeitskonstanten k_3 der iodverbrauchenden Hauptreaktion wurde dabei nicht gefunden. Zu beachten ist allerdings, daß zwar jeweils gleiche SO₂/Imidazol-Verhältnisse durch die zudosierte Composite-Lösung vorlagen, die Plateaus der Geschwindigkeitskonstanten aber für jedes Lösemittel bei verschiedenen pH-Werten und verschiedenen SO₂/Imidazol-Verhältnissen liegen. Ein quantitativer Vergleich der DEGME-SO₄⁻-Konzentrationen ist somit wenig aussagekräftig.

Nach dem Mechanismus von W.Fischer sollten hingegen nach der Oxidation von HSO₃⁻ Konkurrenzreaktionen zwischen freiwerdendem SO₃ und DEGME sowie dem Alkohol der Vorlage stattfinden. Die Solvolysengeschwindigkeiten von SO₃ müßten dann in direkter Beziehung zum Anteil der entstandenen Alkylsulfate stehen. Leider stehen hier keine Zahlenwerte zur Verfügung.

Bewiesen ist die Entstehung von SO₃ in aprotischen Medien. Mit Acetonitril und DMF als Titrationsvorlage bei der Einkomponenten-Titration mit HYDRANAL-Composite 5 reagiert SO₃ bevorzugt mit Imidazol und DEGME. Der Nachweis von ImSO₃⁻ als Hauptprodukt und die geringe Sulfatbildung erklären die relativ geringen Abweichungen von der 1 : 1 Stöchiometrie (I₂ : H₂O) (Tab. 6-2).

Die Ergebnisse, die bei Umsetzung der Composite-Lösung mit Wasser erhalten wurden, sprechen allerdings eher gegen den Mechanismus nach W.Fischer. So betrug der Sulfatanteil bei einem vorliegenden Volumenverhältnis von 1 mL Composite auf 200 mL Wasser nur 60 % bzgl. des Gesamtumsatzes. Beim Verlauf der Reaktion über SO₃ müßte hier die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen SO₃ und DEGME um den Faktor 130 höher sein als die Hydrolysegeschwindigkeit von SO₃. Bei einem Volumenverhältnis von 5/200 und einem erhaltenen Sulfatanteil von 50 % ergibt sich noch ein Faktor von 40.

Im folgenden soll überprüft werden, ob bei der Umsetzung eines methanolischen Einkomponenten-Reagenzes mit Wasser ähnliche Ergebnisse erhalten werden.

6.4.2 Die Einkomponenten-Titration im Methanol-System

Durchführung

Zunächst wurde ein Einkomponenten-Reagenz auf Methanol-Basis hergestellt. Dazu wurden in 100 mL HYDRANAL-Solvent ($\text{SO}_2 = 0,11 \text{ mol}$), dessen Sulfatgehalt $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ betrug, 8,9 g Iod ($0,035 \text{ mol}$) aufgelöst. Der Titer der Lösung wurde nach 2 Stunden mit $T = (3,78 \pm 0,01) \text{ mg mL}^{-1}$ bestimmt.

5 mL der Reagenzlösung wurden mit 50 mL Methanol (mit Wasserspuren) titriert bzw. mit 200 mL Wasser umgesetzt. Die austitrierten Lösungen wurden anschließend wieder mit Formalin-Lösung stabilisiert und entsprechend verdünnt. Es erfolgten jeweils 2 Ansätze.

Ergebnisse

Die Anfangskonzentration an Iod betrug etwa $0,32 \text{ mol L}^{-1}$. Aufgrund von Wasserspuren im verwendeten Solvent setzte sich ein Teil des Iods bei der Herstellung des Reagenz sofort um. Der nach 2 Stunden bestimmte Titer von $3,78 \text{ mg mL}^{-1}$ entspricht noch $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ KF-aktiven Iod, d.h. im Reagenz liegen bereits $0,11 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{SO}_4^-$ vor und pro mL Reagenz können $0,21 \text{ mmol}$ Wasser titriert werden, wobei weitere $0,21 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{SO}_4^-$ gebildet werden. Die erhaltenen Werte für die Methylsulfat- und Sulfat-Konzentrationen sind in Tabelle 6-6 gegenübergestellt.

Tab. 6-6. Titration mit einem Einkomponenten-Reagenz auf Methanol-Basis und Methanol bzw. Wasser als Vorlage.

	$c(\text{CH}_3\text{SO}_4^-) / \text{mol L}^{-1}$	$c(\text{SO}_4^{2-}) / \text{mol L}^{-1}$
vor Titration	$\approx 0,11$	0,010
Umsatz mit Methanol	0,301	0,025
	0,305	0,020
Umsatz mit Wasser	0,272	0,061
	0,259	0,071

Nach Korrektur der Werte um die Anfangsgehalte entstehen bei der Einkomponenten-Titration im reinen Methanol-System etwa $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{SO}_4^-$ und $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Die Sulfatbildung könnte hier auch auf den hohen Sulfitgehalt in den Proben zurückzuführen sein.

Beim Umsatz des Reagenz mit Wasser entstehen nur $0,05$ bzw. $0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, was einem Anteil der Bunsen-Reaktion von 24 bzw. 29% an der Gesamtreaktion entspricht. Analog entspricht die gebildete Menge an CH_3SO_4^- von $0,15$ bis $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ (nach Korrektur) 75 bis 80% Beteiligung der KF-Reaktion.

Diskussion

Bei der Umsetzung des methanolischen Einkomponenten-Reagenzes mit einem großen Überschuß an Wasser wird die Bunsen-Reaktion noch stärker zurückgedrängt als bei der Zersetzung von HYDRANAL-Composite. So werden bei gleichen Volumenverhältnissen von 5 mL Reagenz auf 200 mL Wasser 50 % weniger Sulfat nachgewiesen. Verläuft die Reaktion über SO_3 , so hieße das, daß SO_3 mindestens um den Faktor 100 schneller mit Methanol als mit Wasser reagiert. Wahrscheinlicher ist hier, daß sich der Iod-Methylsulfite-Komplex wesentlich schneller mit Wasser umsetzt, als HSO_3^- in der Titriervorlage bei Zugabe des Reagenz gebildet wird. Dies hätte zur Folge, daß HSO_3^- , trotz der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten mit I_2 (siehe Kap. 5), in geringerem Maß oxidiert wird als CH_3SO_3^- . Da die Geschwindigkeitskonstanten der Einstellung des vorgelagerten Gleichgewichtes zwischen SO_2 , RSO_3^- und HSO_3^- sowie der Solvolyse von SO_3 mit verschiedenen Alkoholen und Wasser bisher nicht bekannt sind, können an dieser Stelle keine genaueren Aussagen hinsichtlich der ablaufenden Vorgänge getroffen werden. Weitere Untersuchungen bzgl. der Konkurrenzreaktionen in Lösemittelgemischen sind dazu notwendig.

6.5 Analyse von Lösungen aus Zweikomponenten-Titrationen

6.5.1 Die Titration in Methanol, 1-Propanol und 2-Propanol

Ziel der folgenden Messungen ist es, die Stöchiometrie der KF-Reaktion in den alkoholischen Medien zu überprüfen. In Methanol wird eine strenge 1 : 1 Stöchiometrie zwischen I_2 und H_2O erwartet. Bei den weniger reaktiven Alkoholen kann es zu geringen Abweichungen kommen (siehe Kap. 2.2.1). Aus den bisherigen Messungen mit den Einkomponenten-Reagenzien konnte hier noch keine eindeutige Aussage getroffen werden. Der hohe Sulfitüberschuß in den Proben kann trotz Stabilisierung mit Formalin zu einem geringen Anteil oxidieren und damit die Bildung von Sulfat während der KF-Titration vortäuschen.

Bei den folgenden Versuchen wurden verschiedene Reaktanden und Solventien mit Iodlösung titriert, wobei die Verbindungen mit 4-wertigem Schwefel vollständig umgesetzt wurden. Die Sulfatgehalte vor und nach der Titration wurden jeweils miteinander verglichen. Zunächst stand die Stöchiometrie in Methanol im Mittelpunkt, danach wurden Systeme auf der Basis von 1-Propanol und 2-Propanol betrachtet.

Durchführung

- Zunächst wurden 0,177 g NaCH_3SO_3 (1,5 mmol) und 0,15 g Imidazol (2,2 mmol) in 30 mL Methanol gegeben. Unter starker Rührung erfolgte eine langsame Zudosierung von methanolischer Iodlösung (HYDRANAL-Titrant 5). Nach der Hälfte des Umsatzes wurden weitere 0,15 g Imidazol zugegeben. Es wurde solange titriert, bis sich die Lösung nicht mehr vollständig entfärbte. Bei Bedarf erfolgte eine geringe Wasserzugabe. Für die ionenchromatographische Trennung wurde die Probe entsprechend verdünnt. Die Verfahrenswei-

se wurde für jeden Reaktanden zweimal durchgeführt. Für NaCH_3SO_3 standen 2 verschiedene Proben mit unterschiedlichen Sulfatgehalten zur Verfügung. Desweiteren wurde Na_2SO_3 (0,189 g = 1,5 mmol) als Reaktand eingesetzt (siehe auch Kap. 4).

- Bei der Titration mit Hydranal-Solvent (1 : 4 mit Methanol verdünnt) wurden jeweils 5 mL in 25 mL Lösemittel vorgelegt und ebenfalls nach der Hälfte der zu dosierenden Iodmenge 0,15 g Imidazol zugefügt. Bei den beiden, verschiedenen Solventien handelte es sich zum einen um eine Flasche, die schon seit einigen Wochen mehrfach in Gebrauch war (Probe 1), und zum anderen um eine kurz zuvor geöffnete Flasche von HYDRANAL-Solvent (Probe 2).

- Für die Untersuchungen zum Einfluß der Wasserkonzentration wurde jeweils „frisches“ Solvent in der Titrierzelle vorgelegt. Der Wassergehalt in den Lösungen wurde von 0,03 bis 90 % variiert. Zu beachten war dabei, daß die Wasserkonzentration während der Titration durch das Volumen an zudosierter methanolischer Iodlösung leicht sank. Für die Auswertung wurde deshalb jeweils der durchschnittliche Wassergehalt ermittelt.

- Bei den Titrationen in 1-Propanol und 2-Propanol dienten selbst hergestellte SO_2 -Lösungen ($c(\text{SO}_2) \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) als Solventien, von denen jeweils 5 mL mit 25 mL Lösemittel (Alkohol/Wasser) verdünnt wurden. In Gegenwart von Imidazol (am Ende der Titration 3 - 4 facher Überschuß gegenüber der SO_2 -Ausgangskonzentration) wurde mit einer $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ I_2/DEGDE (Diethylenglykoldiethylether)-Lösung titriert (Verbrauch etwa 2 mL).

Ergebnisse

Bei Vergleich der Ergebnisse (Tab. 6-7) stellt man fest, daß die Sulfatgehalte in den Produkten jeweils den Sulfatgehalten in den Edukten entsprechen. Damit wäre noch einmal bewiesen, daß die KF-Reaktion in Methanol einer strengen 1:1 Stöchiometrie zwischen I_2 und H_2O folgt.

Tab. 6-7. Sulfatgehalte von Edukt und Produkt bei der Zweikomponenten-Titration in Methanol.

Reaktand	SO_4^{2-} (Edukt) / %	SO_4^{2-} (Produkt) / %
NaCH_3SO_3 - Probe 1	6,2	6,8
- Probe 2	9,9	9,8
Na_2SO_3	3,5	3,5
Solvent - Probe 1	5,3	5,3
- Probe 2	0,4	0,6
- Probe 2 + $1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}$	0,4	2,1

Außerdem konnten die Erkenntnisse aus Kap. 4, daß jeweils das Lösemittel die Produktzusammensetzung bestimmt, auch quantitativ bestätigt werden. Sowohl mit NaCH_3SO_3 als auch mit Na_2SO_3 entstehen in einer methanolischen Lösung zu 100 % NaCH_3SO_4 . Erst bei einer erhöhten Wasserkonzentration von 1 mol L^{-1} , also unter nicht mehr analytischen Bedingungen, beobachtet man eine Sulfatbildung während der Titration, die zu Abweichungen der Stöchiometrie führt.

Verfolgt man den Einfluß der Wasserkonzentration über den gesamten Konzentrationsbereich, findet man den in Abbildung 6-3 dargestellten Zusammenhang. Die Funktion kann mit einem Polynom 4. Grades beschrieben werden.

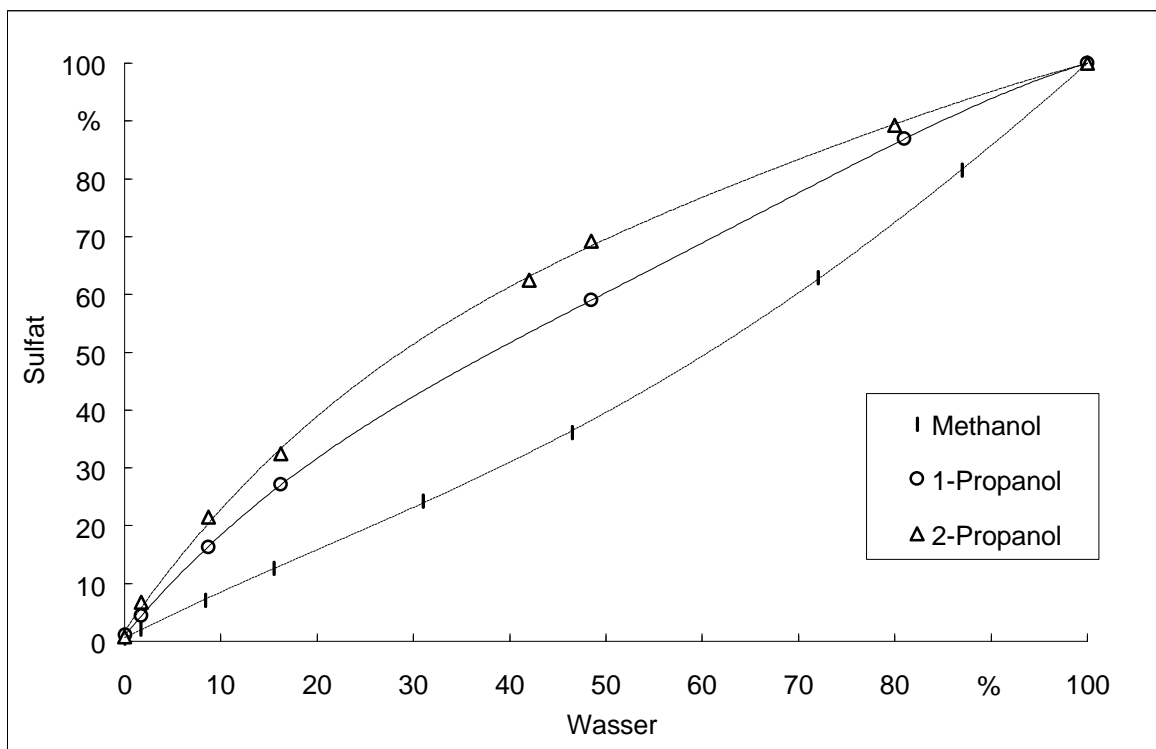


Abb. 6-3. Entstehende Sulfatmenge in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei der Zweikomponenten-Titration in Methanol, 1-Propanol sowie 2-Propanol.

Bei den weniger reaktiven Alkoholen 1-Propanol und 2-Propanol erhält man ähnliche Abhängigkeiten (Abb. 6-3). Die Funktionen zeigen hier aber einen stärkeren Anstieg als in Methanol. So entstehen bei einem Wassergehalt von 50 % in 2-Propanol etwa 70 % Sulfat und in 1-Propanol 60 % Sulfat, während in methanolischer Lösung nur 40 % Sulfat gebildet werden.

Unter KF-Bedingungen sind die Abweichungen von der 1 : 1 Stöchiometrie in 1-Propanol und 2-Propanol jedoch sehr gering. So wurden beispielsweise bei der Titration in 1-Propanol mit 0,06 % Wasser 0,7 % SO_4^{2-} gefunden, und in 2-Propanol mit einem Was-

sergehalt von 0,03 % ließen sich 0,5 % SO_4^{2-} nachweisen. Ob die Unterschiede signifikant oder vernachlässigbar sind, hängt also jeweils vom zu titrierenden Wassergehalt ab.

Diskussion

Bei der Zweikomponenten-Titration wurden bei hohen Wassergehalten höhere Sulfatgehalte als bei der Einkomponenten-Titration beobachtet. Nach dem Mechanismus von Scholz findet eine Konkurrenz zwischen CH_3SO_3^- und HSO_3^- um die Reaktion mit Iod statt. W.Fischer interpretierte die Bildung von 48 % CH_3SO_4^- in einem Gemisch von 60 % Methanol und 40 % Wasser mit der schnelleren Reaktion von SO_3 mit Methanol gegenüber Wasser (Kap. 2). Zur Überprüfung dieser Vermutung müssen also die Geschwindigkeiten für diese Konkurrenzreaktionen bestimmt werden.

In längerkettigen und verzweigten Alkoholen treten bei erhöhten Wassergehalten stärkere Abweichungen der Stöchiometrie gegenüber Methanol auf. Höhere Wasserkonzentrationen beeinflussen das vorgelagerte Gleichgewicht $\text{RSO}_3^-/\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$ und begünstigen die Bildung von HSO_3^- . Der Anteil von HSO_3^- in den Lösungen ist allerdings höher als die jeweils nachgewiesenen geringen Mengen an SO_4^{2-} im Produktgemisch (Kap. 2.2.1). Nach Scholz ist dies nur erklärbar, wenn das Gleichgewicht zwischen RSO_3^- und HSO_3^- während der Titration wieder stärker auf die Seite von RSO_3^- verschoben wird oder wenn RSO_3^- schneller oxidiert wird als HSO_3^- [113]. Letzteres kann nicht der Fall sein. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten hat gezeigt, daß der Iodverbrauch in wäßriger Lösung wesentlich schneller erfolgt als in alkoholischen Lösungen (Kap. 2.4). Nach Verhoef verläuft z.B. die Reaktion zwischen I_2 und SO_3^{2-} in wäßriger Lösung 100 mal schneller als in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (50/50 v/v). Danach müßte also in den Wasser/Alkohol-Gemischen ein wesentlich höherer Anteil an SO_4^{2-} entstehen, als hier nachgewiesen wurde.

6.5.2 Konkurrierende Reaktionen in Gemischen mit 50 % Methanol

Bei der Einkomponenten-Titration mit HYDRANAL-Composite und verschiedenen Lösemitteln entstanden die Produkte DEGME-SO_4^- und RSO_4^- bzw. DEGME-SO_4^- und ImSO_3^- sowie SO_4^{2-} in Konkurrenz zueinander. Eine direkte Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstanten in den jeweiligen Lösemitteln und DEGME-SO_4^- Menge konnte dabei jedoch nicht nachgewiesen werden. In den folgenden Untersuchungen soll nun geprüft werden, ob bei der Zweikomponenten-Titration in verschiedenen Gemischen mit Methanol ein Zusammenhang zwischen der CH_3SO_4^- -Konzentration und den in Kap. 5 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten besteht.

Durchführung

Die Titrationen erfolgten analog zu den vorangegangenen Zweikomponenten-Titrationen. In ein Gemisch aus 20 mL Methanol und 25 mL eines anderen Alkohols bzw. aprotischen Lösemittels wurden 5 mL methanolisches HYDRANAL-Solvens gegeben und mit Iodlösung (I_2 gelöst in Methanol und dem entsprechenden Lösemittel) unter weiterer Imidazolzugabe titriert.

Die Auswahl der Alkohole wurde dadurch bestimmt, daß sich die Retentionszeiten der entsprechenden Alkylsulfate im Chromatogramm genügend von Methylsulfat unterscheiden sollten (siehe Tab. 6-4).

Ergebnisse

Es wurde jeweils der Gehalt an Methylsulfat bzgl. der eingesetzten SO_2 -Menge ($c(SO_2) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) bestimmt. Anhand der bestimmten Iodidkonzentration wurde überprüft, ob jeweils gleiche Mengen an SO_2 umgesetzt wurden.

In Tabelle 6-8 sind die Ergebnisse dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in dem betreffenden Lösemittel und in Methanol gegenübergestellt. Da die Geschwindigkeit des Iodverbrauchs im Geschwindigkeitsplateau in 1-Butanol halb so groß ist wie in Methanol, müßten Butylsulfat und Methylsulfat im Verhältnis 1 : 2 (also 33 % zu 66 %) entstehen. Im Gemisch mit 50 % Isobutanol sollten aufgrund der gleichen Geschwindigkeitskonstanten in Methanol und Isobutanol Isobutylsulfat und Methylsulfat zu gleichen Anteilen nachzuweisen sein. Gefunden wurden aber 78,8 % $CH_3SO_4^-$ mit 1-Butanol bzw. 82,0 % mit Isobutanol. Mit 50 % DEGME wurden schließlich aufgrund der geringen Geschwindigkeitskonstante der KF-Reaktion in DEGME 96,5 % Methylsulfat erwartet. Bei dem hier durchgeführten Versuch wurde mit 84,1 % ein geringerer Wert für $CH_3SO_4^-$ erhalten. Die Bildung von Methylsulfat in Gemischen aus 50 % Methanol und 50 % eines anderen Alkohols korreliert also nicht mit dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der iodverbrauchenden Hauptreaktion. Auffällig ist, daß die Methylsulfatkonzentrationen relativ dicht beieinander liegen.

In den Gemischen mit den aprotischen Lösemitteln wurden trotz der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten von I_2 mit HSO_3^- bzw. SO_3^{2-} in den betreffenden Lösemitteln nahezu 100 % $CH_3SO_4^-$ erhalten. Auch hier besteht also keine Beziehung zwischen Methylsulfatkonzentration und Geschwindigkeitskonstanten der Hauptreaktion.

Bei allen Gemischen wurde die gleiche Sulfatmenge von etwa 1 % bestimmt, die der Ausgangskonzentration von SO_4^{2-} im verwendeten Solvens entspricht.

Tab. 6-8. Gehalte an Methylsulfat und Sulfat bei der Zweikomponenten-Titration in Gemischen mit 50 % Methanol und Vergleich mit dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der iodverbrauchenden Hauptreaktionen in den betreffenden Lösemitteln.

Lösemittel	CH_3SO_4^- / %	SO_4^{2-} / %	$k_3(\text{LM}) / k_3(\text{CH}_3\text{OH})$ ^{a)}
1-Butanol	78,8 ± 0,7	0,9 ± 0,3	0,5
Isobutanol	82,0 ± 0,4	0,9 ± 0,2	0,9
DEGME	84,1 ± 1,0	0,7 ± 0,2	0,03
Acetonitril	99,1 ± 1,0	1,1 ± 0,1	2,0 (1,8)
DMF	99,8 ± 0,6	0,7 ± 0,1	2,3 (0,5)
Propylencarbonat	99,6 ± 0,3	1,0 ± 0,2	21 (11)

a) LM (Lösemittel): für Alkohole Vergleich der Werte im Plateau der $\log k_3 - U$ - Kurve
für aprotische LM zusätzlich Vergleich bei $\text{Im} : \text{SO}_2 = 1$ (in Klammern gesetzte Werte)

Für die Berechnung der Mittelwerte standen pro Lösemittelgemisch 4 Meßwerte (2 Parallelbestimmungen von jeweils 2 Ansätzen) zur Verfügung. Bei den dazugehörigen Standardabweichungen kann es sich also nur um Schätzwerte handeln. Aus den Teilstandardabweichungen s_j läßt sich aber nach (Gl. 6-8) die Gesamtstandardabweichung s berechnen.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} \quad (6-8)$$

mit m = Zahl der Proben

Für die Gesamtstandardabweichung (absoluter Fehler) des Methylsulfat- bzw. des Sulfatgehaltes erhält man damit

$$s(\text{CH}_3\text{SO}_4^-) = 0,7 \% \quad \text{und} \quad s(\text{SO}_4^{2-}) = 0,2 \% .$$

Diskussion

Im Gegensatz zu den Einkomponenten-Titrations sind hier die Gleichgewichte zwischen SO_2 , RSO_3^- und HSO_3^- bei Iodzugabe schon eingestellt. Da keine Korrelation zwischen der erhaltenen Menge an Alkylsulfat und den Geschwindigkeitskonstanten der iodverbrauchenden Hauptreaktion besteht, muß die Bildung der Produkte weitgehend unabhängig von der Redoxreaktion des Iods sein. Zum einen können die unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der Alkylsulfite eine entscheidende Rolle spielen, zum anderen kann die der Hauptreaktion nachgelagerte Reaktion zwischen SO_3 und dem Lösemittel die Produktzusammensetzung beeinflussen.

W.Fischer isolierte aus einem Gemisch von Methanol/Acetonitril (20/80 v/v) in Anwesenheit eines großen Überschusses Imidazol 46 % ImSO_3^- , aus 100 % Methanol noch 3 % der Verbindung. Bei den hier unter weitestgehend neutralen pH-Bedingungen durchgeführten Untersuchungen konnte die Entstehung von ImSO_3^- in Gegenwart von Methanol nicht nachgewiesen werden. Dabei ist aber zu beachten, daß sehr geringe Mengen an ImSO_3^- im Chromatogramm aufgrund der geringen Empfindlichkeit von ImSO_3^- im verwendeten Verfahren nicht mehr erkannt werden können.

6.6 Die Solvolyse von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ -Addukten

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von SO_3 mit Wasser und Alkoholen sind bisher nicht bekannt. Durch die Solvolyse von SO_3 in Lösemittelgemischen und die anschließende ionenchromatographische Bestimmung der Sulfat- bzw. Alkylsulfatkonzentrationen lassen sich aber Rückschlüsse auf die relativen Geschwindigkeiten ziehen. So sollte das Verhältnis zwischen $c(\text{SO}_4^{2-})$ und $c(\text{CH}_3\text{SO}_4^-)$ direkt in Beziehung stehen zum Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von SO_3 mit Wasser zur Reaktion von SO_3 mit Methanol. Vorversuche mit rauchender Schwefelsäure (60 % SO_3) zeigten jedoch, daß SO_3 nicht nur von Wasser sondern auch von Methanol schlecht absorbiert wird. Nach Austreiben von SO_3 aus der Säure mit Stickstoff und Einleitung in Wasser/Methanol-Gemische mittels einer einfachen Apparatur wurden geringe Mengen SO_4^{2-} , aber wider Erwarten kein CH_3SO_4^- gefunden. Statt dessen wurden im Chromatogramm größere Mengen Sulfid nachgewiesen. Die Bildung von SO_3^{2-} läßt sich nur mit dem Ablaufen einer Redoxreaktion zwischen SO_3 und Methanol erklären, wobei Formaldehyd gebildet wird.

Anstelle von SO_3 können auch SO_3 -liefernde Substanzen eingesetzt werden (Kap. 2). Aufgrund der einfachen Handhabbarkeit bietet sich die Verwendung von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$, einem Addukt aus SO_3 und Pyridin, an.

Durchführung

Zu 50 mL Lösemittel wurden jeweils etwa 0,24 g $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ gegeben. Bei den Wasser/Methanol-Gemischen wurde der Wassergehalt über einen weiten Bereich variiert. Bei den weitestgehend wasserfreien, alkoholischen Lösungen lagen jeweils 50 % Methanol vor. Pro Gemisch wurden 2 bzw. 3 Ansätze dargestellt. Nach frühestens 24 h wurden die Proben 1:200 verdünnt und die Sulfat- und Methylsulfatgehalte mit Hilfe des bisher angewandten ionenchromatographischen Verfahrens bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden um den Anfangssulfatgehalt des eingesetzten $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ korrigiert.

Ergebnisse

Methanol/Wasser-Gemische:

In Abbildung 6-4 sind die Kurvenverläufe der Sulfatgehalte, die bei der Solvolyse von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ sowie der Zweikomponenten-Titration in Methanol/Wasser-Gemischen entstehen, in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration dargestellt. Zusätzlich wurde der Sulfatwert für die Zersetzung des methanolischen Einkomponenten-Reagenzes mit Wasser (5 mL/200 mL) eingezeichnet (Tab. 6-5). Aus der Graphik ist ersichtlich, daß der Anstieg für die Sulfatbildung mit $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ geringer ist als bei der Zweikomponenten-Titration, andererseits aber bei einem Wassergehalt von 98 % ein höherer Wert als bei der Einkomponenten-Titration erhalten wird. Dabei ist allerdings nicht sicher, ob Methanol und Wasser in gleichem Maß um $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ konkurrieren wie um freies SO_3 . Da $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ ein Feststoff ist, könnten hier Lösungseffekte eine zusätzliche Rolle spielen. So ist $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ in Methanol besser löslich als in Wasser, weshalb hier evtl. etwas mehr CH_3SO_4^- als mit freiem SO_3 entstanden sein könnte.

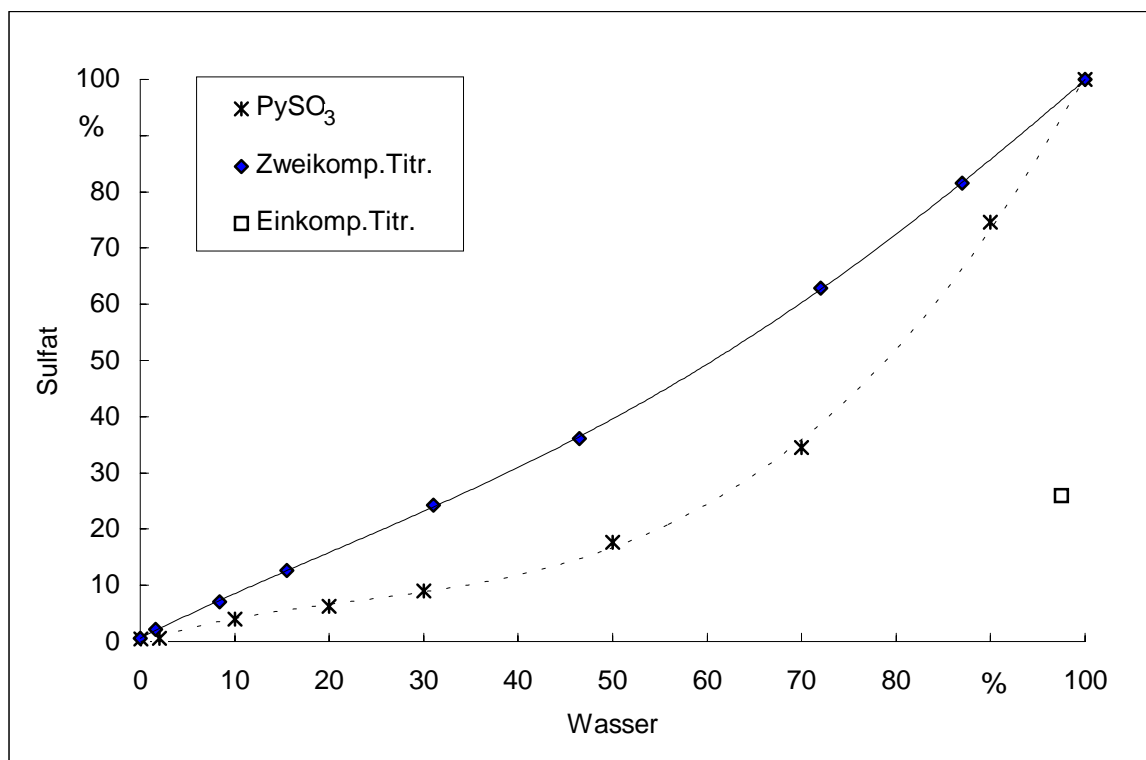


Abb. 6-4. Vergleich der Sulfatbildung bei der Solvolyse von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ sowie der Ein- und Zweikomponenten-Titration nach Karl Fischer in Methanol/Wasser-Gemischen.

Gemische von Methanol mit anderen Alkoholen:

Die Gehalte an CH_3SO_4^- aus der Reaktion von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ mit Gemischen von Methanol und einem weiteren Alkohol (50/50 v/v) sind in Tabelle 6-9 zusammengefaßt. Je höher dabei der Anteil von Methylsulfat ist, desto geringer ist die Geschwindigkeitskonstante der konkurrierenden Reaktion. Wie erwartet reagiert $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ am schnellsten mit Methanol. Es folgen 1-Butanol und Isobutanol und schließlich DEGME. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den bei der Zweikomponenten-Titration bestimmten Gehalten an Methylsulfat (Tab. 6-8), stellt man ähnliche Tendenzen fest. So liegen auch hier die Werte mit 80 - 90 % dicht beieinander. Bei 1-Butanol und Isobutanol stimmen die Methylsulfatgehalte gut überein.

Tab. 6-9. Gehalt an Methylsulfat bei der Solvolyse von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ in Gemischen mit 50 % Methanol.

Lösemittel	$\text{CH}_3\text{SO}_4^- / \%$
1-Butanol	$79,2 \pm 0,3$
Isobutanol	$80,3 \pm 0,5$
DEGME	$90,2 \pm 0,5$

Die Berechnung der Gesamtstandardabweichung s erfolgte analog nach Gl. 6-8, wobei in diesem Fall pro Lösemittelgemisch 3 Proben jeweils einer Messung unterzogen wurden:

$$s(\text{CH}_3\text{SO}_4^-) = 0,4 \% .$$

Diskussion

Mit Hilfe dieser neu gewonnenen Erkenntnisse werden die aus den vorherigen Versuchen erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Bei der Ein- und Zweikomponenten-Titration wurden verschiedene Abhängigkeiten vom Wassergehalt beobachtet, woraus geschlußfolgert wurde, daß hier unterschiedliche Mechanismen ablaufen bzw. verschiedene Gleichgewichte miteinander konkurrieren.

- Einkomponenten-Titration:

Durch die Anwesenheit von Iod im Reagenz liegt neben Methylsulfit bereits der „Iod-Methylsulfit-Komplex“ vor. Befindet sich ein großer Überschuß an Wasser in der Titrier- vorlage, wird dieser Iod-Methylsulfit-Komplex unter Ablaufen der Redoxreaktion sofort zu Methylsulfat hydrolysiert (Gl. 6-9).



Gleichzeitig wird bei Wasserzugabe das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen SO_2 und Methylsulfit, welches sich in KF-Lösungen fast vollständig auf der Seite des Methylsulfits

befindet, gestört. Durch die Hydrolyse von Methylsulfit entsteht HSO_3^- , welches dann ebenfalls mit Iod reagieren kann (Bunsen-Reaktion).



Da die Bildung von HSO_3^- nach Gl. 6-10 relativ langsam erfolgt, wird trotz der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Bunsen-Reaktion nur wenig HSO_3^- oxidiert. Daher wird bei der Zersetzung von Einkomponenten-Reagenzien mit Wasser nur wenig Sulfat gebildet. SO_3 kann, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen frei werden, andernfalls sollte aufgrund des hohen Überschusses an Wasser mehr Sulfat entstehen.

Befinden sich dagegen aprotische Lösemittel mit einem geringen Wassergehalt in der Titriervorlage, verläuft die Hydrolyse des „Iod-Methylsulfit-Komplexes“ zu Methylsulfat langsamer. HSO_3^- kann sich verstärkt im Gleichgewicht bilden, wodurch hier die Bunsen-Reaktion bevorzugt abläuft (Tab. 6-5).

- Zweikomponenten-Titration:

Bei vergleichbaren Wassergehalten entsteht hier wesentlich mehr Sulfat als bei der Einkomponenten-Titration, was auf eine stärkere Konkurrenz von CH_3SO_3^- und HSO_3^- schließen läßt. HSO_3^- liegt bereits (im Gleichgewicht $\text{CH}_3\text{SO}_3^-/\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$) vor und sollte wesentlich schneller mit Iod reagieren als CH_3SO_3^- . Da allerdings mehr Sulfat gebildet wird als bei der Solvolyse von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$, könnte man vermuten, daß auch hier kein oder nur teilweise SO_3 frei wird. Andererseits ist die Bildung von SO_3 bei Ablauf der Bunsen-Reaktion in wäßrigen und aprotischen Medien durch Isolierung verschiedener SO_3 -Base-Addukte belegt. Wahrscheinlich spielen bei der Solvolyse von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ Löslichkeitseffekte eine Rolle. So kann die bevorzugte Bildung von Methylsulfat auf die bessere Löslichkeit von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ in Methanol zurückgeführt werden.

Bei den Untersuchungen in nichtwäßrigen, alkoholischen Lösungen mit 50 % Methanol lassen sich die bestimmten Methylsulfatgehalte allerdings besser mit den Alkoholysesgeschwindigkeiten von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ als mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der iodverbrauchenden Hauptreaktionen korrelieren.

Um abschließend zu klären, inwieweit die Oxidation von Alkylsulfiten sowie die Oxidation von Hydrogensulfit über SO_3 als Zwischenprodukt verlaufen, sind noch weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Solvolysesgeschwindigkeiten von SO_3 mit verschiedenen Alkoholen und Wasser notwendig.

6.7 Zur Stöchiometrie der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien

Zur Stöchiometrie der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien gibt es in der Literatur verschiedene Angaben (siehe Kap. 2). In früheren Untersuchungen wurde von einer 2 : 1 Stöchiometrie zwischen I_2 und H_2O ausgegangen. Andere Autoren berichten von unbestimmten Verhältnissen in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration. W.Fischer erhielt sogar in DMF mit Imidazol als Base eine annähernde 1 : 1 Stöchiometrie [42]. Matschiner vermutete hingegen, daß die Stöchiometrie konstant bleibt, unabhängig von der zu titrierenden Wassermenge und daß nur durch iodverbrauchende Nebenreaktionen unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse vorgetäuscht werden können (Abb. 2-1, S. 11 [76]).

Als Produkte der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien können je nach Reaktionsbedingungen Sulfat und/oder SO_3 -Base-Addukte, wie $PySO_3$ und $ImSO_3^-$, nachgewiesen werden (siehe Kap. 2, Abb. 2-4). Da die Bildung von Sulfat 2 Mol Wasser erfordert, die Bildung der SO_3 -Addukte aber nur 1 Mol, richtet sich die Stöchiometrie also nach den Produkten, die jeweils bevorzugt während der Titration entstehen.

Im folgenden soll untersucht werden, welchen Einfluß verschiedene Reaktionsbedingungen - wie Lösemittel, Base und Wasserkonzentration - auf die Stöchiometrie der Bunsen-Reaktion ausüben. Als Reaktionsmedien dienen die schon bei den kinetischen Messungen eingesetzten Lösemittel Acetonitril, DMF sowie Propylencarbonat.

Durchführung

Die Titrationsen wurden analog zu den Zweikomponenten-Titrationsen in alkoholischen Medien durchgeführt. Als Solventien dienten selbst hergestellte SO_2 -Lösungen, denen verschiedene Konzentrationen an Imidazol oder Pyridin zugefügt wurden. Titriert wurde mit einer Lösung von I_2 in DEGDE. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit von Propylencarbonat wurden betreffende Proben bei der Verdünnung mit Wasser zusätzlich mit Methanol vermischt.

Ergebnisse

Abbildung 6-5 zeigt Chromatogramme aus den Titrationsen mit Imidazol : $SO_2 = 4 : 1$ für die betrachteten Lösemittel. Anhand der selbst hergestellten Referenzsubstanz $NaImSO_3^-$ kann der Peak bei $t = 21$ min eindeutig $ImSO_3^-$ zugeordnet werden. Mit Propylencarbonat als Lösemittel fällt der reproduzierbare Anstieg der Grundlinie bei der Elution von SO_4^{2-} und $ImSO_3^-$ und der Abfall bei Elution des Iodids auf.

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit und der ungünstigen Peakform führt die quantitative Bestimmung von $ImSO_3^-$ zu stark fehlerbehafteten Werten. In Tabelle 6-10 sind deshalb nur die Sulfatgehalte der austitrierten Lösungen zusammengefaßt. Es handelt sich dabei jeweils um Einzelwerte.

CH_3CN , DMF : Titrierlösungen auf der Basis von Acetonitril und DMF zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei einer Imidazolkonzentration von 4 : 1 bzgl. SO_2 und unter KF-Bedingungen üblichen Wasserkonzentrationen erfolgt eine relativ geringe Sulfatbildung von 10 %. In Gegenwart von 1 mol L^{-1} Wasser steigt diese aber stark auf etwa 60 - 70 % an. Mit 50 % Wasser in der Titriervorlage wird das Sulfit fast vollständig zu Sulfat oxidiert und eine annähernde 2 : 1 Stöchiometrie ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) erhalten. Die Erhöhung der Imidazolkonzentration auf 10 : 1 (bzgl. SO_2) übt einen starken Einfluß auf die Sulfatbildung in DMF aus, wobei die Werte auf 1 - 2 % sinken. Damit beträgt der stöchiometrische Faktor von Wasser unter diesen Bedingungen ≈ 1 . In Acetonitril ist dagegen keine Veränderung bei erhöhter Imidazolkonzentration zu beobachten.

Mit Pyridin als Base wurden in Acetonitril stark schwankende Sulfatwerte gefunden, was auf instabile Probelösungen zurückzuführen ist. In DMF wurden hier unabhängig von der Pyridinkonzentration sehr hohe Sulfatgehalte nachgewiesen.

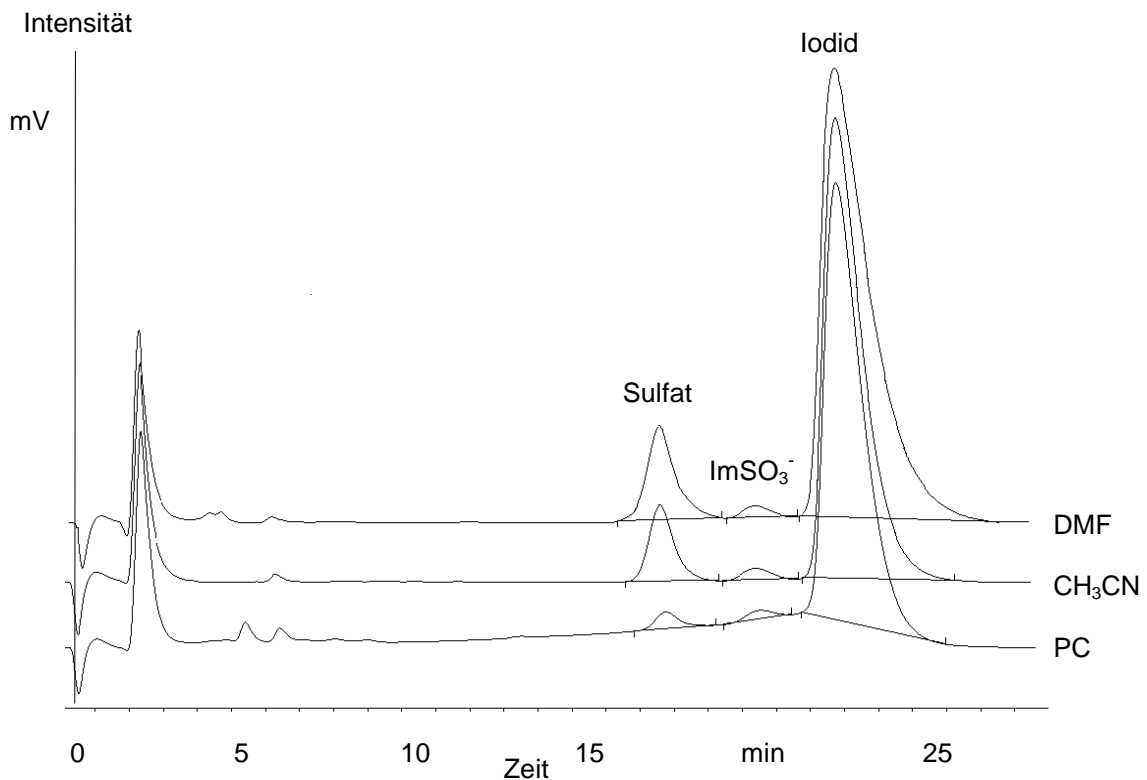


Abb. 6-5. Chromatogramme zersetzter Lösungen aus Zweikomponenten-Titrations in Dimethylformamid (DMF), Acetonitril (CH_3CN) und Propylencarbonat (PC) mit Imidazol : $\text{SO}_2 = 4 : 1$ (Systempeak bei 2,5 min; Trennbedingungen siehe Abb. 6-2).

PC: Im Gegensatz dazu finden sich in austitrierten Lösungen auf der Basis von Propylencarbonat sowohl mit Imidazol als auch mit entsprechend hohen Konzentrationen von Pyridin sehr geringe Sulfatgehalte von 1 - 3 %. Mit abnehmender Pyridinkonzentration nimmt auch die Sulfatbildung leicht zu. Der Anstieg auf 25 % Sulfat bei 1 mol L^{-1} H_2O und einer Imida-

zolkonzentration von 4 : 1 (bzgl. SO₂) liegt weit unterhalb der Zahlenwerte, die in Acetonitril und DMF unter gleichen Bedingungen erhalten wurden.

Tab. 6-10. Anteil der entstehenden Sulfatmenge bzgl. der eingesetzten SO₂-Menge unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Base	Base : SO ₂	H ₂ O / %	SO ₄ ²⁻ / %			
			CH ₃ CN	DMF	PC	
Imidazol	4 : 1	~ 0,05	7,7 / 6,7	10,7 / 13,4	1,2 / 0,9	
		1,8	62,7 / 70,0	57,1 / 62,1	23,5 / 23,8	
		50	93,8	92,7		
	10 : 1	~ 0,05	7,0 / 7,7	1,2 / 2,3	2,4	
Pyridin	10 : 1	~ 0,05	(53)	89,9	5,1	
		50 : 1	~ 0,05	78,7 / 51	88,1 / 89,4	2,7 / 2,2
		1,8	87,9	92,5		

Diskussion

Die Ergebnisse verdeutlichen, warum in der Literatur so unterschiedliche Angaben zur Stöchiometrie der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln existieren. Je nach Reaktionsbedingungen werden völlig verschiedene Ergebnisse erhalten. Bestimmende Faktoren sind dabei das Lösemittel, die Art und Konzentration der Base sowie die Wasserkonzentration.

- Die Basizität spielt in DMF eine größere Rolle als in Acetonitril. So wird in Gegenwart eines Überschusses an Imidazol eine annähernde 1 : 1 Stöchiometrie (H₂O : I₂) erhalten, während mit der schwächeren Base Pyridin auch bei sehr hohen Konzentrationen immer eine angenäherte 2 : 1 Stöchiometrie auftritt.
- Aufgrund der unterschiedlichen Stabilitäten der entstehenden SO₃-Base-Addukte beeinflusst die Art der Base die Stöchiometrie. Im Vergleich zu Py·SO₃ ist ImSO₃⁻ relativ stabil. Verdünnte, wäßrige Proben aus der Zweikomponenten-Titration mit Acetonitril als Lösemittel und Imidazol als Base zeigten z.B. nach 24 h keine Veränderung, mit Pyridin dagegen war ein starker Sulfatanstieg zu beobachten. Wurde direkt nach Beendigung der Reaktion Methanol zu den austitrierten Lösungen gegeben, erfolgte in den pyridinhaltigen Proben eine schnelle Umsetzung zu Methylsulfat. Mit DMF und PC ließen sich 10 bzw. 15 % CH₃SO₄⁻ neben 75 bzw. 3 % SO₄²⁻ nachweisen. In Acetonitril entstanden sogar etwa 80 % CH₃SO₄⁻. In Gegenwart von Imidazol war dagegen kaum CH₃SO₄⁻ nachzuweisen. Die langsame Bildungsgeschwindigkeit und die hohe Reaktivität von PySO₃ gegenüber Methanol und Wasser sind also dafür verantwortlich, daß bei Verwendung von Pyridin als Base meist eine 2 : 1 Stöchiometrie (H₂O : I₂) erhalten wird.

- Der Einfluß des Lösemittels beschränkt sich nicht nur auf die unterschiedliche Dissoziation von Säuren und Basen. Wie das Beispiel Propylencarbonat zeigt, kann bei entsprechender Stabilisierung der SO_3 -Addukte durch das Lösemittel selbst mit Pyridin eine annähernde 1 : 1 Stöchiometrie auftreten.

6.8 Zusammenfassende Betrachtungen zur Stöchiometrie

Bei der Einkomponenten-Titration mit HYDRANAL-Composite 5 und einigen Alkoholen, wie z.B. 1-Propanol, als Vorlage fällt ein weißer Niederschlag von Imidazoliumsulfat $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ aus. Dieser wirkt störend auf die Indikation der Titration. Als Ursache für die Bildung des Sulfats ist das Ablaufen der Bunsen-Reaktion in Konkurrenz zur KF-Reaktion wenig wahrscheinlich, da keine signifikanten Unterschiede der Titrationsergebnisse erhalten wurden.

Mit Hilfe der Anionenchromatographie wurde die Stöchiometrie der KF-Reaktion genauer untersucht. Eine gute Auftrennung der in der KF-Lösung vorkommenden anionischen Bestandteile gelang mit der Metrosep Anion Dual 2 und einem Carbonat-Eluenten mit 15 % Aceton. Bei Analyse austitrierter Lösungen aus der Einkomponenten-Titration mit HYDRANAL-Composite 5 und verschiedenen Lösemitteln als Vorlage wurde festgestellt, daß Sulfat und DEGME-SO_4^- bereits in der Composite-Lösung gebildet werden. Verantwortlich dafür sind bisher noch ungeklärte Nebenreaktionen bzw. eindringende Feuchtigkeit, die zum Titerabfall des Reagenz führt. Eine exakte Überprüfung der Stöchiometrie war bei der Einkomponenten-Titration nicht möglich, da der hohe Sulfitüberschuß in den Reagenzien einen relativ großen Fehler bei der Bestimmung geringer Sulfatwerte bedingte.

Bei der Untersuchung von Zweikomponenten-Titrationsen unter vollständigem SO_2 -Umsatz resultierte für methanolische Lösungen eine exakte 1 : 1 Stöchiometrie zwischen H_2O und I_2 . Erst mit höheren, unter KF-Bedingungen unüblichen Wassergehalten treten Abweichungen in Richtung 2 : 1 auf. Bei der Verwendung von längerkettigen und verzweigten Alkoholen als Lösemittel steigt der gebildete Sulfatgehalt in Abhängigkeit vom Wassergehalt stärker als in Methanol. Eine strenge 1 : 1 Stöchiometrie wird hier nur erhalten, wenn der zu titrierende Wassergehalt gegen Null geht. Damit stimmen in alkoholischen KF-Medien stöchiometrischer Faktor und Reaktionsordnung bzgl. H_2O überein.

Die Analyse austitrierter KF-Lösungen von Lösemittelgemischen aus Ein- und Zweikomponenten-Titrationsen zeigte, daß verschiedene Gleichgewichte miteinander konkurrieren. So entstanden bei der Zersetzung von HYDRANAL-Composite 5 und dem selbst hergestellten methanolischen Einkomponenten-Reagenz mit einem großen Überschuß an Wasser (5 mL/200 mL) nur 50 bzw. 25 % Sulfat bzgl. des Gesamtumsatzes. Bei der Zweikomponenten-Titration in Wasser/Methanol-Gemischen wurde dagegen eine wesentlich höhere Sulfatkonzentration bei vergleichbaren Wassergehalten nachgewiesen. Diese Beobachtungen lassen sich mit dem Mechanismus von Scholz erklären. So liegt in den Einkomponen-

ten-Reagenzien bereits der Iod-Alkylsulfite-Komplex vor. In Anwesenheit eines hohen Überschusses an Wasser wird dieser schneller unter gleichzeitigem Ablaufen der Redoxreaktion hydrolysiert als HSO_3^- im vorgelagerten Gleichgewicht gebildet werden kann. Bei der Zweikomponenten-Titration sind hingegen die Gleichgewichte zwischen CH_3SO_3^- und HSO_3^- bei Iodzugabe eingestellt. Da HSO_3^- wesentlich schneller mit I_2 reagiert als CH_3SO_3^- , hat hier die Bunsen-Reaktion einen größeren Einfluß.

Zur Abschätzung, ob sich diese Beobachtungen auch mit der Oxidation von HSO_3^- über Bildung von SO_3 deuten lassen, wurde die Zusammensetzung der Produktgemische, erhalten aus den KF-Titrationen, mit den Sulfat- bzw. Alkylsulfatgehalten nach der Solvolyse von PySO_3 in den jeweiligen Lösemittelgemischen verglichen. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß bei der Umsetzung des Einkomponenten-Reagenz mit einem großen Überschuß an Wasser SO_3 nicht oder nur zu einem geringen Teil freigesetzt wird, d.h. der Mechanismus nach W.Fischer kann hier nicht ablaufen. Die Oxidation von HSO_3^- , die in Konkurrenz zur Oxidation von Alkylsulfite stattfindet, läuft dagegen über SO_3 als Zwischenprodukt ab.

Andererseits korrelierten die erhaltenen Methylsulfat-Konzentrationen aus der Zweikomponenten-Titration in Gemischen mit 50 % Methanol besser mit den relativen Solvolyseschwindigkeiten von PySO_3 in den Lösemittelgemischen als mit den Geschwindigkeitskonstanten der iodverbrauchenden Hauptreaktionen in den betreffenden Alkoholen (Kap. 5). Da bei der Oxidation der Alkylsulfite aber nur partiell SO_3 freigesetzt werden kann, müssen hier noch weitere Gleichgewichte für das entstehende Produktverhältnis verantwortlich sein. Wahrscheinlich spielen die unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der Alkylsulfite eine Rolle. Zur genaueren Beurteilung sind also noch weitere Untersuchungen notwendig.

Desweiteren wurde die Stöchiometrie der Bunsen-Reaktion in aprotischen Medien durch quantitative Bestimmung der Sulfatgehalte untersucht. Dabei zeigte sich, daß die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen H_2O und I_2 stark von verschiedenen Reaktionsbedingungen abhängen. Art und Konzentration der Base spielen dabei eine besonders große Rolle. Während der Reaktion wird SO_3 frei, welches mit der anwesenden Base und Wasser reagiert. Somit bestimmen die Wasserkonzentration sowie die Bildungsgeschwindigkeit und die Stabilität der Base- SO_3 -Addukte die Stöchiometrie. Da $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ relativ instabil ist, wird bei Verwendung von Pyridin eher eine 2 : 1 Stöchiometrie ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) erhalten. Das Reaktionsprodukt aus Imidazol und SO_3 , Imidazolium-N-sulfonat, ist wesentlich stabiler, weshalb hier eine angenäherte 1 : 1 Stöchiometrie resultiert. Außerdem kann das Lösemittel selbst die stöchiometrischen Verhältnisse beeinflussen. So ist z.B. Propylencarbonat in der Lage, sowohl ImSO_3^- als auch das sonst reaktive $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ zu stabilisieren.

Da die Reaktion von SO_3 mit den in der Lösung vorhandenen Nucleophilen nach der iodverbrauchenden Hauptreaktion stattfindet, stimmen stöchiometrischer Faktor und in Kapitel 5 bestimmte Reaktionsordnung bzgl. Wasser nur überein, wenn die Reaktion auf der Stufe der Base- SO_3 -Addukte stehenbleibt.

7 Untersuchung von Nebenreaktionen

In Abhängigkeit von den vorherrschenden Reaktionsbedingungen können verschiedene Nebenprodukte entstehen. In Kapitel 2.5 wurde ausführlich auf bisher bekannte Reaktionen und Beobachtungen des Titerabfalls von KF-Reagenzien eingegangen. Bei der ionenchromatographischen Analyse von Lösungen aus der Titration mit HYDRANAL-Composite 5 zeigte sich ein weiteres Phänomen. Es wurde festgestellt, daß sich bereits im Einkomponenten-Reagenz Sulfat und Alkylsulfat bilden (Kap. 6). Ziel ist u.a. nun, die Ursache für die Entstehung des Sulfats zu klären.

7.1 Haltbarkeit von Einkomponenten-Reagenzien auf Methanolbasis

Zunächst sind die Einkomponenten-Reagenzien auf der Basis von Methanol Gegenstand der Untersuchungen. Ausgehend von den Beobachtungen zur Stabilität von HYDRANAL-Composite 5 soll geprüft werden, ob sich die Ergebnisse (Kap.6.4.1) auch auf das Methanol-System übertragen lassen. Weiterhin werden der Einfluß der Basenkonzentration auf die Titerstabilität sowie die Ergebnisse von W.Fischer zu den Nebenreaktionen in sauren, methanolischen KF-Lösungen betrachtet.

Dazu wurden 4 Ansätze von methanolischen Einkomponenten-Reagenzien, die sich nur durch ihren Imidazolgehalt unterschieden, nach unterschiedlicher Lagerzeit mit Hilfe der GC-MS bzw. der Ionenchromatographie untersucht.

Durchführung

Herstellung der Reagenzien:

In 100 mL einer 1,1 mol L⁻¹ SO₂/Methanol-Lösung (0,11 mol), deren Wassergehalt nach Trocknung über Molsieb 0,036 % (0,02 mol L⁻¹) betrug, wurden entsprechende Mengen Imidazol (0,11 bzw. 0,22 mol) aufgelöst und anschließend 8,9 g Iod (0,035 mol) zugegeben. Für Ansatz 4 wurde HYDRANAL-Solvent verwendet (analog Kap.6.4.2). Tabelle 7-1 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der Lösungen.

Die Ansätze wurden geschützt vor Licht und Luftfeuchtigkeit gelagert.

Bestimmung des KF-aktiven Iodgehaltes:

In bestimmten Zeitabständen wurde der KF-aktive Iodgehalt bestimmt. Dazu wurden zu KF-Lösungen 1 bzw. 5 mL der selbst hergestellten Reagenzmischungen und eine bestimmte Menge HYDRANAL Water-Standard 10.0 gegeben. Aus der noch verbrauchten Menge an Titrant konnte auf den Iodgehalt der Proben geschlossen werden. Es erfolgten jeweils 2 Parallelbestimmungen.

Untersuchung der Zusammensetzung:

Ansatz 1 (saure Lösung) wurde, nachdem hier kein Iod mehr nachzuweisen war, mittels GC-MS untersucht. Die Zusammensetzung der Ansätze 2 bis 4 wurde nach Umsatz des restlichen KF-aktiven Iods (durch Titration von Wasserspuren in 25 mL Methanol mit 5 mL Reagenz) und Stabilisierung der sulfithaltigen Lösungen mit Formalin mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt (siehe Kap.6.4.1).

Tab. 7-1. Zusammensetzung der methanolischen Einkomponenten-Reagenzien und Wassergehalt der verwendeten Solventien ($c(\text{SO}_2) = 1,05 \text{ mol L}^{-1}$; $c(\text{I}_2) = 0,33 \text{ mol L}^{-1}$).

Ansatz	Imidazol : SO ₂	$c(\text{Imidazol}) / \text{mol L}^{-1}$	$c(\text{H}_2\text{O}) / \text{mol L}^{-1}$
1	-	0	0,020
2	1 : 1	1,1	0,020
3	2 : 1	2,2	0,020
4	1,6 : 1	1,8	0,012

Ergebnisse

In Tabelle 7-2 sind die bestimmten KF-aktiven Iodgehalte, die jeweils um den Anfangswassergehalt der verwendeten Solventien korrigiert wurden, dargestellt. Bereits nach 6 Tagen war bei den Ansätzen 2, 3 und 4 der Iodgehalt von $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ um etwa die Hälfte gesunken. Der saure Ansatz hatte sich vollständig zersetzt. Er zeigte zwar noch eine durchsichtig braune Farbe, aber der Wassergehalt im System war bereits größer als der KF-aktive Iodgehalt. Außerdem waren große Mengen eines flockigen, gelben Niederschlags ausgefallen. Wie W.Fischer bereits festgestellt hatte, handelte es sich dabei um Schwefel [41]. Nach etwa 10 Tagen wies die Mischung eine intensiv gelbe Färbung auf, die auf der Bildung von Iodsulfinat (SO_2I) beruht.

Tab. 7-2. KF-aktiver Iodgehalt der Einkomponenten-Reagenzien in mol L^{-1} . ^{a)}
(Ausgangswert $c(\text{I}_2) = 0,33 \text{ mol L}^{-1}$)

Ansatz	6 Tage	6 Monate	1 Jahr
1	bereits zersetzt		
2	0,18	0,09	0,08
3	0,16	0,10	0,07
4	0,19	0,14	0,10

^{a)} Der relative Fehler der Verfahrensweise betrug 5 %. Hauptfehlerquelle war aber die bei Entnahme der Proben eindringende Luftfeuchtigkeit.

Von den Imidazol enthaltenden Reagenzien erwies sich Ansatz 4, bei dem die Base im geringen Überschuß gegenüber SO_2 vorlag, am stabilsten. Aus dem ursprünglich neutralen Ansatz 2 fiel nach längerer Zeit (mehrere Monate) ebenfalls ein Niederschlag von Schwefel aus.

Analyse von Ansatz 1 mit GC-MS:

Die Analyse der überstehenden Lösung mit GC-MS ergab große Mengen an Methyljodid. Außerdem konnten Dimethylsulfit sowie Dimethylsulfat nachgewiesen werden, wobei diese Produkte auch während des Trennverfahrens auf der GC-Säule oder im Massenspektrometer entstanden sein können. Dimethylsulfit wurde auch in einem Solvent (Imidazol/ SO_2 /Methanol) gefunden. Wenn hier eine Reaktion im GC-MS ausgeschlossen werden kann, bedeutet dies, daß Iod für die Bildung von Dimethylsulfit nicht notwendig ist, sondern ein einfacher Veresterungsmechanismus von Methylsulfit stattfindet, wie er von Scholz vermutet wird [113].

Analyse der Ansätze 2, 3 und 4 mittels Ionenchromatographie:

Nach einer Lagerzeit von 1 Jahr wurden die Ansätze als Reagenzien für die Einkomponenten-Titration in Methanol eingesetzt. Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Analyse der austitrierten Lösungen zeigt Tabelle 7-3. Zur quantitativen Beurteilung der Werte sind hier auch die theoretischen Konzentrationen aufgeführt, die unter der Voraussetzung einer 1 : 1 Stöchiometrie und ohne den Einfluß von Nebenreaktionen zu erwarten sind.

Tab. 7-3. Ionenchromatographische Bestimmung der Zusammensetzung nach Einkomponenten-Titration in Methanol (Angabe in mol L^{-1}).

Ansatz	$c(\text{SO}_3^{2-})$	$c(\text{SO}_4^{2-})$	$c(\text{CH}_3\text{SO}_4^-)$	$\Sigma \text{ S-Spezies}$	$c(I)$
theoretisch ^{a)}	0,75		0,35	1,10	0,70
2	0,446	0,128	0,494	1,068	0,620
3	0,875	0,025	0,224	1,124	0,565
4	0,775	0,043	0,301	1,119	0,655
s ^{b)}	0,009	0,004	0,006		0,010

^{a)} aus Umsatz der Ausgangskonzentrationen von $c(\text{SO}_2) \approx 1,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $c(I_2) \approx 0,35 \text{ mol L}^{-1}$ (durch Verdunstung von geringen Mengen Methanol leichter Konzentrationsanstieg der Analyten in der Lösung gegenüber frisch hergestellten Lösungen (Tab. 7-1))

^{b)} Berechnung der Standardabweichung aus jeweils 2 Parallelbestimmungen nach

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_j - \bar{x})^2}{2m}} \quad \text{mit } m = 3 \text{ (Anzahl der Proben)} \quad (7-1)$$

Ansatz 2:

Im ursprünglich neutralen Ansatz findet sich die geringste Sulfitkonzentration, die weit unter dem Wert liegt, der nach dem Ablauf der KF-Reaktion vorliegen sollte. Offensichtlich haben hier verschiedene Nebenreaktionen unter Beteiligung von Sulfit bzw. Methylsulfit stattgefunden. Dabei wurden Sulfat und Methylsulfat gebildet, was deutlich erkennbar an den hohen Konzentrationen verglichen mit den Ansätzen 3 und 4 ist. So kann die maximale aus der KF-Reaktion entstandene Menge an Methylsulfat nur $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ betragen, da nur $0,62 \text{ mol L}^{-1}$ Iodid am Ende der Titration mit Ansatz 2 nachgewiesen wurden. Der außerdem in geringen Mengen ausgefallene Schwefel ist dafür verantwortlich, daß die Summe der anionischen Schwefelspezies etwas geringer ist als in den beiden anderen Proben.

Die Differenz zwischen der theoretischen und tatsächlich ermittelten Iodidkonzentration von $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ läßt sich mit der Bildung von Methyljodid erklären.

Ansatz 3:

In der basischen Probe, bei der Imidazol zum Zeitpunkt der Herstellung der Lösung im Verhältnis 2 : 1 gegenüber SO_2 vorlag, wurde die geringste Iodidkonzentration gefunden. Eine Bildung von Methyljodid ist hier unwahrscheinlich. Der Abfall des KF-aktiven Iods ist vielmehr auf die verstärkte Disproportionierung der Iodmoleküle im basischen Bereich zurückzuführen. Neben Iodid werden dabei durch den elektrophilen Angriff positiv geladener Iodspezies an den Imidazolring iodierte Imidazole gebildet (Kap. 2.3 und 2.5).

Da der Umsatz des Sulfits genau der entstandenen Methylsulfatkonzentration entsprach und nur eine sehr geringe Sulfatmenge gefunden wurde, ist hier der Einfluß weiterer Nebenreaktionen (unter Beteiligung von Schwefelspezies) nicht nachweisbar.

Ansatz 4:

In dieser Probe, die in ihrer Basizität zwischen den Ansätzen 2 und 3 liegt und auf der Basis von HYDRANAL[®]-Solvens hergestellt wurde, resultierte die höchste Konzentration von Iodid. Die bestehende Differenz zum theoretischen Wert ist hier, aufgrund ähnlicher Analytverhältnisse wie in Ansatz 3, auf die Bildung iodierter Imidazole zurückzuführen.

Anhand der entstandenen Methylsulfatmenge läßt sich der Umsatz der Sulfitkonzentration während der KF-Reaktion mit $0,301 \text{ mol L}^{-1}$ bestimmen. Der etwas höhere Wert von $0,325 \text{ mol L}^{-1}$ sowie der nachgewiesene Sulfatanteil zeigen, daß hier analog zu Ansatz 2 (allerdings in geringerem Maß) die Oxidation einer 4-wertigen Schwefelspezies ohne die Beteiligung von Iod stattgefunden hat.

Diskussion

Bei der Betrachtung von methanolischen Einkomponenten-Reagenzien mit verschiedenen Imidazolgehalten zeigte sich, daß in Abhängigkeit von der Basekonzentration verschiedene Nebenreaktionen zum Titerabfall führen.

So bilden sich in einer Lösung bestehend aus SO_2 und Iod gelöst in Methanol innerhalb weniger Tage große Mengen an Schwefel und Methyljodid. Damit wurden die Ergebnisse von W.Fischer zur Untersuchung von Nebenreaktionen in sauren, methanolischen KF-Lösungen überprüft und bestätigt. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß diese Reaktion im neutralen Bereich kaum einen Einfluß hat, da die Protonierung der OH-Gruppe von Methanol Voraussetzung für die Bildung von Methyljodid ist.

In einem Einkomponenten-Reagenz auf der Basis von Methanol bilden sich außerdem Sulfat und Methylsulfat. Dabei sind die bestimmten Methylsulfatkonzentrationen nicht nur mit dem vorzeitigen Ablaufen der KF-Reaktion, durch den Anfangswassergehalt und eindringende Feuchtigkeit während der langen Lagerzeit, zu erklären. Zusätzlich laufen hier weitere Nebenreaktionen ohne die Beteiligung von Iod ab, deren Einfluß mit zunehmendem pH-Wert abnimmt. Im basischen Bereich ist vor allem die verstärkte Disproportionierung der Iodmoleküle für den starken Titerabfall verantwortlich.

7.2 Die Stabilität von KF-Solventien

Die bei der Analyse der Einkomponenten-Reagenzien gewonnene Erkenntnis, daß Sulfat und Methylsulfat auch ohne die Beteiligung von Iod entstehen, soll überprüft werden. Bekannt ist, daß Sulfit in wäßrigen Lösungen sehr schnell zu Sulfat oxidiert. Die Frage ist nun, wie schnell in organischen Medien gelöstes SO_2 umgesetzt wird und welche Faktoren dabei eine Rolle spielen. Im folgenden soll deshalb die Stabilität von methanolischen Solventien in Abhängigkeit von der Art der Base untersucht werden. In einer zweiten Versuchsreihe wird der Einfluß des Lösemittels auf die Stabilität von Lösungen aus SO_2 und Imidazol betrachtet.

7.2.1 Methanolische Solventien

Zum Überprüfen der Oxidationsempfindlichkeit der Solventien gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- 1) die Probe wird über einen längeren Zeitraum gelagert
- 2) die Probe wird hohen Temperaturen ausgesetzt
- 3) durch die Probe wird Sauerstoff geleitet

Da hohe Temperaturen als kritisch für methanolische Proben erachtet werden, sollen nur die erste und die dritte Möglichkeit angewandt werden.

Durchführung

In 100 mL Erlenmeyerkolben (mit Schliff) wurden jeweils 50 mL methanolisches Solvens mit $0,011 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_2$ und $0,011 \text{ mol L}^{-1}$ Base (Imidazol, Pyridin bzw. Diethanolamin) hergestellt. Pro Base wurden 2 Proben angesetzt. In eine Probe wurde jeweils Sauerstoff eingeleitet.

Die exakte Ausgangskonzentration an SO_2 sowie die Zusammensetzung der Lösungen nach einer Lagerzeit von 3 bzw. 9 Wochen wurden mit dem unter 6.3.2 beschriebenen ionenchromatographischen Verfahren bestimmt. Es wurden 5 mL Lösung entnommen und vor der Verdünnung mit Millipore-Wasser mit Formalin-Lösung stabilisiert. Für jede Probe wurden 2 Parallelbestimmungen durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Das Einleiten von Sauerstoff über mehrere Minuten führte auch bei Anwesenheit geringer Wassermengen ($30 \mu\text{L}$ auf 50 mL Lösung) zu keiner merklichen Oxidation von SO_2 . Erst nach längerer Lagerzeit wiesen die sauerstoffangereicherten Proben einen etwas höheren Sulfatgehalt als die verschlossen gelagerten Proben auf.

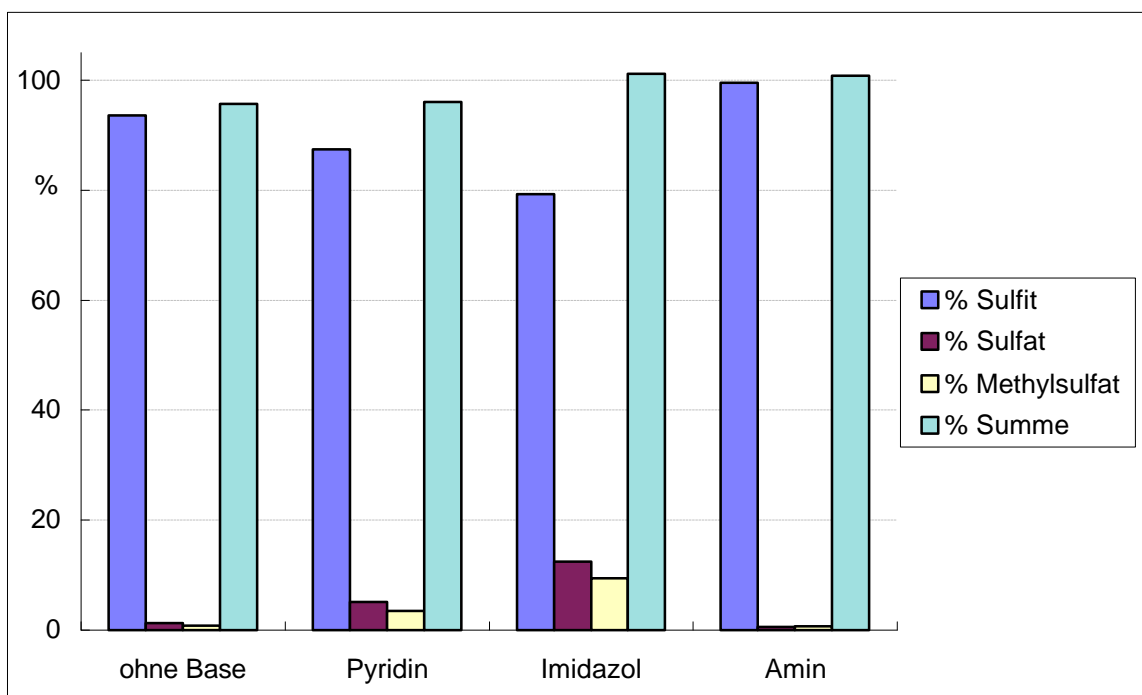


Abb. 7-1. Gehalt an anionischen Schwefelspezies in methanolischen Solventien nach 9 Wochen Lagerung.

Abbildung 7-1 zeigt die veränderte Zusammensetzung der Lösungen nach 9 wöchiger Lagerung. In allen Proben lassen sich Sulfat und Methylsulfat nachweisen. Dabei übersteigt die Sulfatkonzentration jeweils geringfügig die Methylsulfatkonzentration. Die Differenz zwischen der Summe der anionischen Schwefelspezies und 100 % bzgl. der eingesetzten Menge

an SO_2 ist der Bildung von Dimethylsulfit oder/und dem Übergang des gelösten SO_2 in die Gasphase zuzuordnen.

Am stabilsten erwiesen sich die reine SO_2 -Lösung sowie das Solvens auf der Basis von Diethanolamin. Hier lagen die Konzentrationen der Oxidationsprodukte unter 1 %. Mit Imidazol wurden dagegen etwa 12 % Sulfat und 10 % Methylsulfat erhalten. Bei einer erhöhten Imidazolkonzentration (Imidazol : SO_2 = 2 : 1) sanken die Werte in geringem Maß. Das pyridinhaltige Solvens liegt in seiner Stabilität zwischen den anderen Solventien.

Obwohl die geringe Probenanzahl nur halbquantitative Aussagen zuläßt, kann aus den Ergebnissen geschlußfolgert werden, daß kein direkter Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Stabilität der Solventien besteht. Vielmehr spielt auch die Art der Base eine Rolle.

7.2.2 Einfluß des Lösemittels auf die Stabilität von Solventien

Im folgenden wird die Oxidationsempfindlichkeit von Lösungen, in denen nur SO_2 gelöst ist, sowie von Solventien bestehend aus Imidazol und SO_2 (1,5 : 1) auf der Basis verschiedener Lösemittel untersucht. Zu beachten sind dabei die unterschiedlichen Wassergehalte der verwendeten Lösemittel.

Durchführung

Für jedes Lösemittel wurden 70 mL einer Lösung von etwa $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ SO_2 sowie 70 mL eines Solvens mit der gleichen SO_2 -Konzentration und der 1,5-fachen Menge an Imidazol hergestellt und in 100 mL Erlenmeyerkolben verschlossen aufbewahrt (siehe 7.2.1). Als Lösemittel kamen Alkohole (Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, DEGME) und aprotische Medien (DMF, Acetonitril, Propylencarbonat) zum Einsatz. Die Analyse erfolgte nach 7.2.1.

Ergebnisse und Diskussion

Die reinen SO_2 -Lösungen zeigten insgesamt eine geringe Tendenz zur Oxidation (Tab. 7-4). Mit Ausnahme von DMF wurden hier nach 9 Wochen Sulfatgehalte von nur 0,6 bis 2,4 % ermittelt. Allerdings sank der SO_2 -Gehalt der Lösungen im Laufe der Zeit durch die Verflüchtigung von SO_2 ab. Besonders stark war dieser Effekt bei den Alkoholen zu beobachten. Lösungen auf der Basis von DMF erwiesen sich am wenigsten haltbar. Bereits nach 3 Wochen hatte sich sämtliches SO_2 der reinen SO_2 -Lösung vollständig zu Sulfat umgesetzt.

Im Gegensatz zu den SO_2 -Lösungen zeigte sich bei den Solventien eine starke Abhängigkeit der Stabilität vom verwendeten Lösemittel. So führte bei 1-Propanol und 2-Propanol die Anwesenheit von Imidazol nur zu einem sehr geringen Anstieg der Sulfat- und Alkylsulfat-

Konzentrationen auf etwa 1,5 bis 2 % (Abb. 7-2). In Ethanol und DEGME hingegen wurden wesentlich höhere Gehalte der Oxidationsprodukte gefunden. Der in Ethanol bestimmte Sulfatanteil von 30 % nach 9 wöchiger Lagerung erklärt sich dabei durch den hohen Wassergehalt des eingesetzten Lösemittels (Abb. 7-2). Außerdem werden in den alkoholischen Solventien Dialkylsulfite gebildet, wodurch die Summe der bestimmten Sulfit- und Sulfatkonzentrationen unter 100 % bzgl. der Ausgangskonzentration an SO_2 absank.

Tab. 7-4. Sulfit (SO_2)- und Sulfatgehalte verschiedener SO_2 -Lösungen nach 9 wöchiger Lagerung (bzgl. der Ausgangskonzentration an SO_2).

Lösemittel	H_2O / %	SO_3^{2-} / %	SO_4^{2-} / %	Summe ^{a)} / %
Ethanol	1,88	77,1	2,4	79,5
1-Propanol	0,06	54,2	0,9	55,1
2-Propanol	0,03	55,5	1,2	56,7
DEGME	0,05	77,0	1,8	78,8
CH_3CN	0,01	88,3	0,6	88,9
PC	0,02	91,2	1,5	92,7
DMF	0,04	0	100	100

^{a)} Summe = % SO_3^{2-} + % SO_4^{2-}

Der Einsatz von aprotischen Lösemitteln führte insgesamt zu einer stärkeren Sulfatbildung in den Solventien als bei den Alkoholen (Abb. 7-3). Aufgrund der geringen Löslichkeit fiel in den Solventien mit Acetonitril und Propylencarbonat nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag von Imidazoliumsulfat $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ aus. In den Chromatogrammen der überstehenden Lösungen wurde außerdem Imidazol-N-sulfonat ImSO_3^- nachgewiesen.

Das Solvens auf DMF-Basis zeigte ein ähnliches Verhalten wie die SO_2 /DMF-Lösung. Bei vollständigem Umsatz von SO_2 nach 3 Wochen wurden neben ImSO_3^- 52 % SO_4^{2-} gefunden.

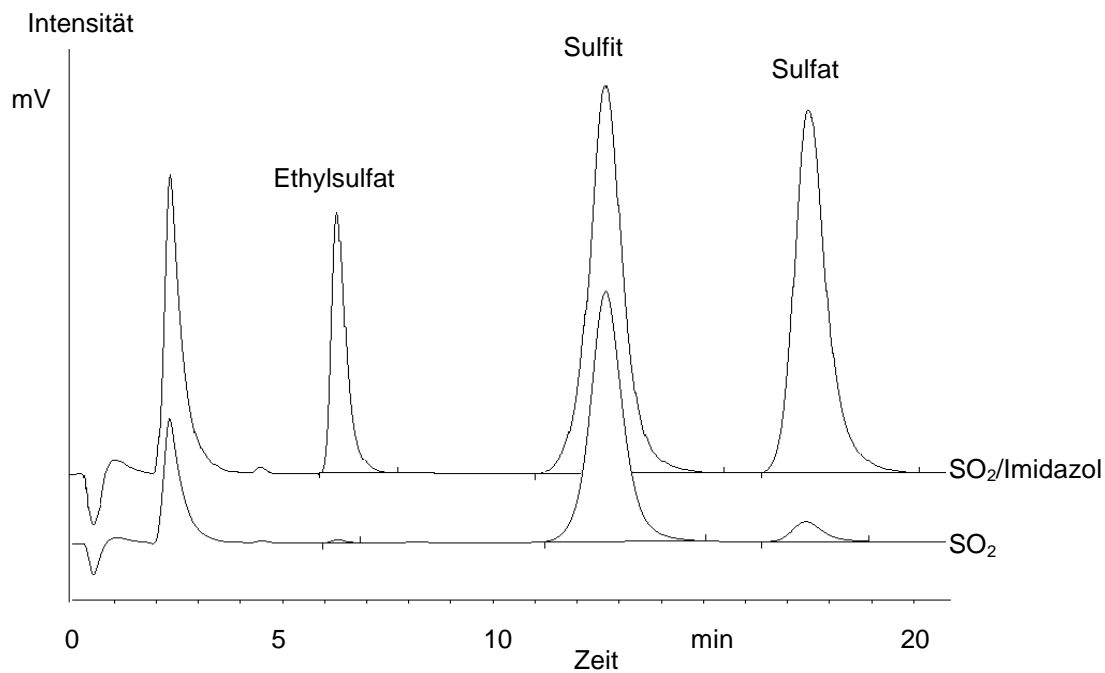


Abb. 7-2. Chromatogramme der Solventien auf Ethanolbasis nach 9-wöchiger Lagerung.

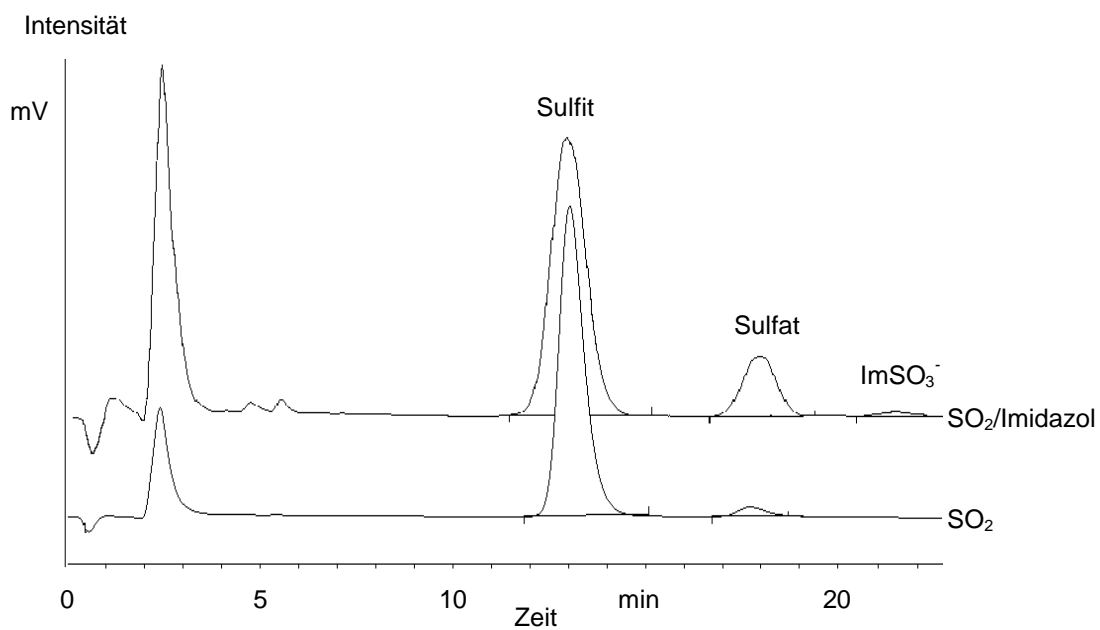


Abb. 7-3. Chromatogramme von SO₂/Propylencarbonat und SO₂/Imidazol/Propylencarbonat nach 9-wöchiger Lagerung.

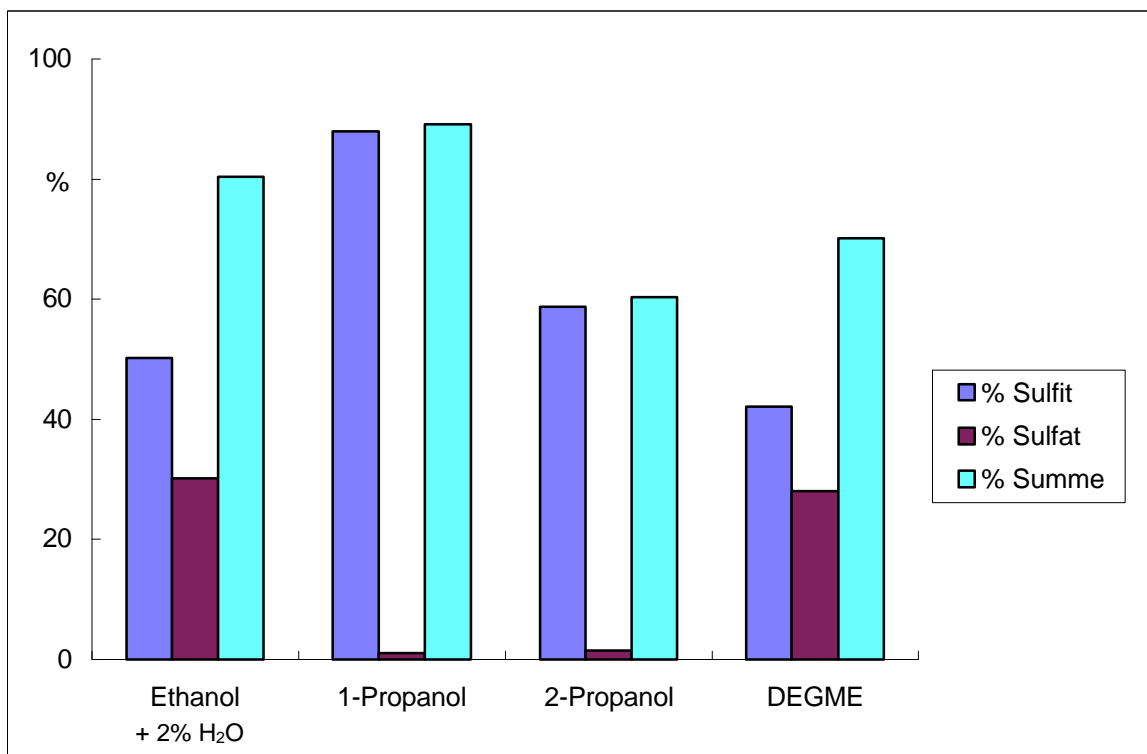


Abb. 7-4. Gehalte an Sulfit und Sulfat alkoholischer Solventien (Imidazol/SO₂-Lösungen) nach 9 wöchiger Lagerung.

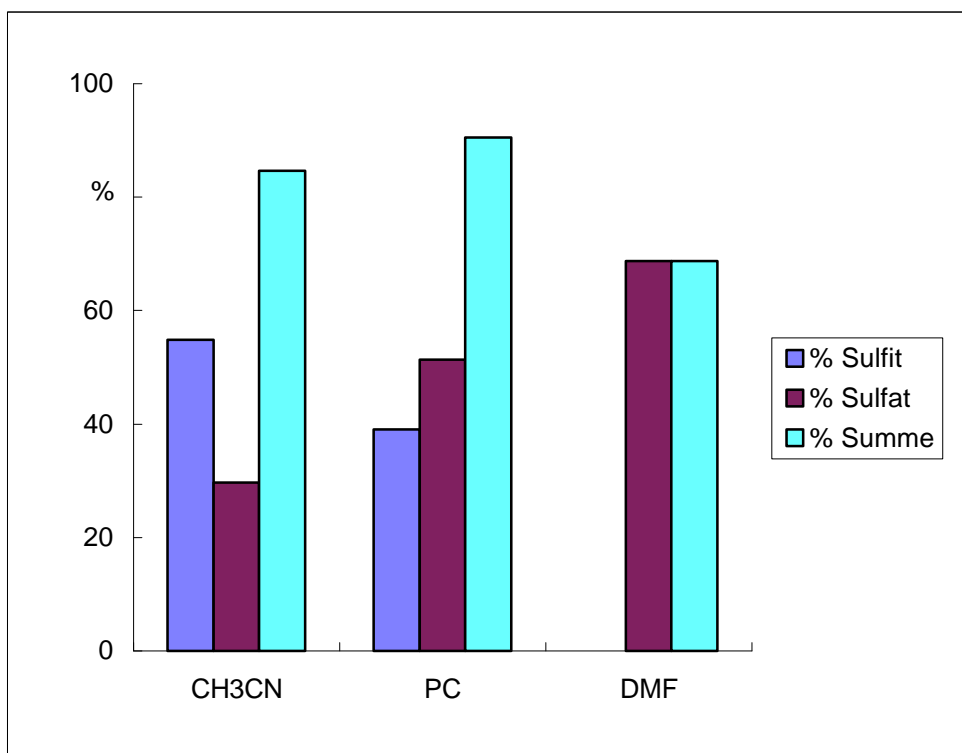


Abb. 7-5. Gehalte an Sulfit und Sulfat aprotischer Imidazol/SO₂-Lösungen nach 9 wöchiger Lagerung.

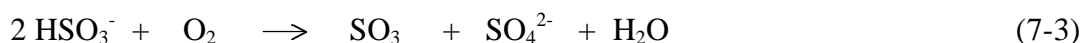
7.3 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen für die Praxis

Wie in wäßrigen Lösungen wird auch in organischen Medien gelöstes SO_2 oxidiert. Allerdings laufen hier die Prozesse viel langsamer ab. In alkoholischen SO_2 -Lösungen wird neben Sulfat zusätzlich Alkylsulfat gebildet. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Anwesenheit einer Base die Oxidation beschleunigt. Es zeigte sich aber kein direkter Zusammenhang zwischen Basenstärke und Stabilität der Solventien.

Bei der Aufklärung des Mechanismus der Sulfat- und Alkylsulfat-Bildung ohne die Beteiligung von Iod ist man mit gleichen Problemen konfrontiert wie bei der Hauptreaktion. Auch hier kommen sowohl Alkylsulfid als auch Hydrogensulfid als zu oxidierende Spezies in Betracht. Allerdings entstehen die Produkte Sulfat und Alkylsulfat in einem anderen Verhältnis als bei der Hauptreaktion. Der hohe Sulfatanteil läßt darauf schließen, daß nur HSO_3^- durch Sauerstoff oxidiert wird. Dabei kann SO_3 frei werden, welches mit Wasser und Alkohol reagiert.

In aprotischen SO_2 /Imidazol-Lösungen wurden Sulfat und Imidazol-N-sulfonat nachgewiesen, d.h. auch hier wird während der Oxidation SO_3 frei, welches mit der Base und Wasser reagiert. Die Oxidation SO_2 -haltiger, aprotischer Lösungen durch Sauerstoff verläuft also über den gleichen Mechanismus wie die Oxidation von Hydrogensulfid durch Iod. Damit wäre theoretisch eine Wasserbestimmung auch ohne die Anwesenheit von Iod möglich. Vorgeschlagen wurde ein Reagenz, welches auf der Oxidation von SO_2 durch Sauerstoff in Pyridin beruht. Zur Beschleunigung der Reaktion wird ein Kupfer(II)-Salz als Katalysator eingesetzt [87].

Folgender, vereinfachter Reaktionsverlauf kann für die Oxidation von SO_2 durch Sauerstoff formuliert werden (siehe auch [87]).



Auch in wäßrigen Lösungen ist der genaue Reaktionsverlauf bisher nicht aufgeklärt. Reedy et al. versuchten mit Hilfe von IR-Spektroskopie und ^{18}O -Isotopen-Tracer-Experimenten den Mechanismus der Luftoxidation von Sulfid unter Bildung von Sulfat aufzuklären [98]. Sie vertauschten die Quelle des Isotops ($^{18}\text{O}_2$ oder H_2^{18}O) und bestimmten die relativen Konzentrationen der Produkte nach Isotopenaustausch. Allerdings ließen die Ergebnisse noch keine konkreten Aussagen zum Ablauf der Oxidation zu.

In der Praxis der KF-Titration wirken die Instabilitäten SO_2 -haltiger Lösungen kaum störend. Kommerzielle Solventien zeichnen sich durch einen äußerst geringen Wassergehalt aus

(z.T. unter 0,01 %) und sind bis zum Gebrauch luftdicht verschlossen. Die Analyse von HYDRANAL[®]-Solvent (SO₂/Imidazol/Methanol) und Composolv (SO₂/Imidazol/Ethanol) ergab z.B. Sulfatgehalte von 2,5 bzw. 0,58 mmol L⁻¹ (= 0,22 bzw. 0,38 % bzgl. der SO₂-Konzentration). Bei sorgfältiger Handhabung der Reagenzien steigen diese Werte während des Gebrauchs nur geringfügig an. Solch geringe Sulfatmengen sind in Methanol ohne weiteres löslich. In Ethanol beträgt die Löslichkeit von (HIm)₂SO₄ aber nur etwa 5 - 7 mmol L⁻¹ (Kap.6.2.1), so daß trotz geringer SO₂-Konzentrationen von 0,15 mol L⁻¹ im Composolv bei ungünstigen Lagerbedingungen ein Niederschlag von Sulfat ausfallen kann. Verbleibt dieser am Boden der Reagenzflasche und gelangt nicht in die Titrationszelle, hat dies keine Auswirkungen auf die Titration.

Die relativ starke Oxidation von SO₂ in DEGME bei Anwesenheit von Imidazol erklärt die merkliche Sulfatbildung im Einkomponenten-Reagenz HYDRANAL-Composite 5. Da (HIm)₂SO₄ in DEGME aber mit etwa 10 mmol L⁻¹ eine höhere Löslichkeit als beispielsweise in Ethanol oder 1-Propanol besitzt, tritt hier kein Niederschlag auf. Erst bei der Einkomponenten-Titration mit Alkoholen, wie 1-Propanol, als Vorlage fällt (HIm)₂SO₄ aus. Durch Ablagerung an der Platinelektrode wird die Indikation der Titration gestört. Es wird über-titriert bzw. gar kein Endpunkt mehr gefunden [50] (Kap.6.2).

Um diese Störungen zu umgehen und damit mehr Freiraum bei der Auswahl der Reagenz-kombinationen zu schaffen, müßte das Imidazol durch eine andere Base ersetzt werden. Deshalb soll im folgenden nach Alternativen gesucht werden.

Anforderungen, die an eine KF-Base gestellt werden, sind:

- gute Löslichkeit der Base in verschiedenen, in der KF-Titration verwendeten Lösemitteln
- ausreichende Basizität zur Pufferung des *pH*-Wertes (*pK_a* 6 bis 8)
- keine Nebenreaktionen mit anderen Bestandteilen der KF-Lösung
- bessere Löslichkeit des Sulfatsalzes als Imidazoliumsulfat

Weiterhin sind

- Giftigkeit
- Handhabbarkeit (z.B. Hygroskopie, Schmelzpunkt, Siedepunkt)

sowie

- Wirtschaftlichkeit

wichtige Kriterien.

Auf der Suche nach einer Alternative für Pyridin in den 80er Jahren wurden schon verschiedene Basen getestet. Diethanolamin und Natriumacetat, die neben Imidazol am häufigsten eingesetzt wurden, wiesen dabei einige Nachteile auf [113]. Auch die Verwendung von Harnstoff wurde vorgeschlagen [12].

Da sich Imidazol am geeignetsten erwies, soll nach verwandten Substanzen gesucht werden. Naheliegend ist der Einsatz von Imidazolen, die am Kohlenstoff-Ring substituiert sind. In Tabelle 7-5 sind einige kommerziell erhältliche substituierte Imidazole aufgeführt.

Tab. 7-5. Vergleich substituerter Imidazole und ihrer für die KF-Reaktion relevanten Eigenschaften.

Base	pK_S [1]	Schmelzpunkt / °C [2]	CH-Giftklasse [2]
Imidazol	6,95	88 - 91	4
2-Methylimidazol	7,86	144 - 146	4
4(5)-Methylimidazol	7,61	44 - 47	3
2-Ethylimidazol	8,0	78 - 81	4

Bezüglich ihrer Basizität erfüllen alle 3 Substanzen die Anforderungen. Aufgrund seiner stärkeren Giftigkeit wurde die Verwendung von 4(5)-Methylimidazol nicht weiter in Betracht gezogen. 2-Methylimidazol ist preisgünstiger als sein Ethylanalogon und wurde deshalb auf seine Eignung überprüft.

Verwendung von 2-Methylimidazol als Base in der KF-Titration

Die Darstellung von 2-Methylimidazolsulfat erfolgte durch vorsichtige Zudosierung von 2-Methylimidazol (8,2 g) zu konzentrierter Schwefelsäure (5 mL) und unter Kühlung und Rühren. (Bei Anwesenheit von Chloroform oder 1-Propanol bildete sich selbst bei hohen Reaktandkonzentrationen kein Niederschlag bzw. löste er sich schnell wieder auf.)

Das erhaltene Produkt zeigte hygroskopische Eigenschaften. Nach Trocknung wurden verschiedene Löseversuche durchgeführt. Dabei erwies sich das Sulfat als sehr gut löslich in verschiedenen Lösemitteln, z.B. löste sich 1 g vollständig in 20 mL 1-Propanol.

Die Verwendung von 2-Methylimidazol als Base in der KF-Titration verlief problemlos. Bei der Zweikomponenten-Titration mit einem selbst hergestellten Solvens mit 2-Methylimidazol wurde für die verwendete Titrierlösung HYDRANAL-Titrant 5 ein Titer von $T = (4,562 \pm 0,018) \text{ mg mL}^{-1}$ bestimmt. Parallel dazu wurde mit dem HYDRANAL-Solvens ein identischer Wert von $T = (4,562 \pm 0,028) \text{ mg mL}^{-1}$ ermittelt. Aufgrund der höheren Basizität von 2-Methylimidazol gegenüber Imidazol wurden kürzere Titrationszeiten erhalten. Eine Niederschlagsbildung trat auch bei Verwendung anderer Lösemittel, wie z.B. 2-Propanol, nicht auf.

Einkomponenten-Reagenzien mit 2-Methylimidazol zeigen eine ähnliche Stabilität wie Reagenzien mit Imidazol als Base [113].

Aufgrund dieser Vorversuche ist ein Ersatz von Imidazol durch 2-Methylimidazol möglich. Ob aber eine Umsetzung in die Praxis vorteilhaft ist, muß u.a. unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten noch geprüft werden. So ist 2-Methylimidazol bei vergleichbaren Preisen bisher nicht mit der gleichen Reinheit wie Imidazol verfügbar.

8 Abschließende Diskussion zum Mechanismus der KF-Reaktion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden wichtige neue Erkenntnisse zum Mechanismus der KF-Reaktion gewonnen. Ausgehend von früheren Ergebnissen anderer Autoren wurden bisher vorgeschlagene Reaktionsmechanismen systematisch überprüft und weiterentwickelt. Im folgenden wird anhand eines vereinfachten Schemas (siehe Abb. 2-4) diskutiert, welche konkreten Hinweise für oder gegen den jeweiligen Reaktionsweg sprechen.

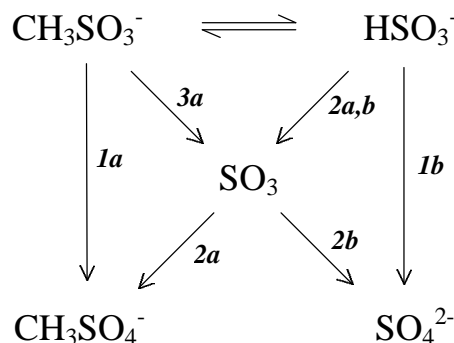
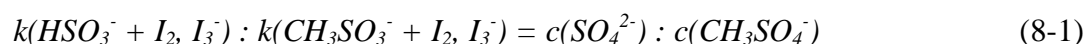


Abb. 8-1. Vereinfachtes Schema möglicher Reaktionsmechanismen der KF- und Bunsen-Reaktion in einem Methanol/Wasser-Gemisch (a - KF-Reaktion, b - Bunsen-Reaktion; weitere Erläuterungen im Text)

Reaktionsweg 1: Für die direkte Oxidation von Methylsulfit zu Methylsulfat (1a - KF-Reaktion) bzw. von Hydrogensulfit zu Sulfat bei hohen Wasserkonzentrationen als Konkurrenzreaktion (1b - Bunsen-Reaktion) spricht, daß beim Umsatz eines methanolischen Einkomponenten-Reagenzes mit Wasser wesentlich weniger Sulfat entstand als bei der Zweikomponenten-Titration bei vergleichbarem Wassergehalt.

Nach Scholz läßt sich diese Beobachtung damit begründen, daß im Einkomponenten-Reagenz bereits der Iod-Methylsulfit-Komplex vorliegt, der in Gegenwart von Wasser sofort unter Ablauf der Redoxreaktion und Bildung von Methylsulfat hydrolysiert wird. SO_3 wird dabei nicht frei. Bei der Zweikomponenten-Titration sind hingegen die Gleichgewichte zwischen CH_3SO_3^- und HSO_3^- im Wasser/Methanol - Solvens eingestellt, bevor Iodlösung zudosiert wird. Beide Spezies sollen dabei auf direktem Weg zu Methylsulfat bzw. Sulfat oxidieren. Dagegen spricht aber, daß HSO_3^- wesentlich schneller mit Iod reagiert als CH_3SO_3^- . Damit ist mit Reaktionsweg 1a und 1b nicht zu erklären, warum in einer methanolischen KF-Lösung mit einem Wassergehalt von 50 % nur 40 % Sulfat gebildet werden. Der nachgewiesene Sulfatanteil ist sogar geringer als der Anfangsgehalt an HSO_3^- im Solvens. Gleichung (8-1) ist damit nicht erfüllt.



Zudem müßten sich nach dem Mechanismus von Scholz die Produktverhältnisse der Alkylsulfate aus den Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten der Alkylsulfite ergeben (Gl. 8-2).

$$k_3(RSO_3^- + I_2, I_3^-) : k_3(CH_3SO_3^- + I_2, I_3^-) = c(RSO_4^-) : c(CH_3SO_4^-) \quad (8-2)$$

Da auch hier keine Korrelation erhalten wurde, kann der Mechanismus nach Scholz allein nicht ablaufen.

Reaktionsweg 2: Nach dem Reaktionsvorschlag von W.Fischer wird unabhängig vom Reaktionsmedium Hydrogensulfit oxidiert. Dabei soll SO_3 frei werden, welches mit den Nucleophilen in der Lösung reagiert. Da in protischen Medien die Bildung der SO_3 -Base-Addukte nur eine untergeordnete Rolle spielt, müßten die Reaktionsgeschwindigkeiten von Wasser und SO_3 sowie Methanol und SO_3 mit den Produktverhältnissen aus der KF-Reaktion nach (Gl. 8-3) korrelieren.

$$k(CH_3OH + SO_3) : k(H_2O + SO_3) = c(CH_3SO_4^-) : c(SO_4^{2-}) \quad (8-3)$$

Bei der Solvolyse von $PySO_3$ in verschiedenen Wasser/Methanol-Gemischen wurden allerdings geringere Sulfatmengen bestimmt als bei der Zweikomponenten-Titration. Eventuell spielen hier aber zusätzlich Lösungseffekte von $PySO_3$ eine Rolle. Bei den analogen Versuchen in Gemischen verschiedener Alkohole mit Methanol entsprach das Verhältnis der Alkylsulfate aus der Reaktion mit $PySO_3$ annähernd den Produktverhältnissen, die bei der Zweikomponenten-Titration erhalten wurden (Gl. 8-4). Dieses Ergebnis könnte wiederum auf SO_3 als Zwischenprodukt schließen lassen.

$$k(ROH + SO_3) : k(CH_3OH + SO_3) = c(RSO_4^-) : c(CH_3SO_4^-) \quad (8-4)$$

Verläuft der Mechanismus der KF-Reaktion aber tatsächlich über SO_3 , sollte beim Umsatz des Einkomponenten-Reagenzes mit Wasser wesentlich mehr Sulfat entstehen, als beobachtet wurde.

Da ein vollständiger Reaktionsverlauf über SO_3 damit unwahrscheinlich ist, kann auch HSO_3^- als reagierende Spezies ausgeschlossen werden. Gegen den Mechanismus von W.Fischer spricht auch, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten in den alkoholischen KF-Lösungen nicht direkt mit der abnehmenden Dielektrizitätskonstante und der Polarität der Alkohole abnehmen.

Reaktionsweg 3a: Dieser Reaktionsweg entspricht der Oxidation von CH_3SO_3^- über SO_3 als Zwischenprodukt. Die Weiterreaktion von SO_3 verläuft entsprechend 2a. Die bei hohen Wasserkonzentrationen ablaufende Konkurrenzreaktion entspricht Reaktion 2b.

Wie schon oben diskutiert wurde, ist ein vollständiger Reaktionsverlauf über SO_3 unwahrscheinlich. Eine teilweise Bildung von SO_3 durch Oxidation von CH_3SO_3^- ist aber denkbar.

Der tatsächliche Mechanismus liegt wahrscheinlich zwischen den oben diskutierten Vorschlägen. Die Ergebnisse, die bei Zersetzung der Einkomponenten-Reagenzien mit Wasser erhalten wurden, können nur mit der Oxidation von Alkylsulfid erklärt werden (Reaktion 1a). Dabei wird ein teilweiser Verlauf über SO_3 als Zwischenprodukt nicht ausgeschlossen (Reaktion 3). Für Alkylsulfid als reagierende Spezies sprechen auch die Erkenntnisse, die aus den kinetischen Messungen gewonnen wurden.

Bei der Zweikomponenten-Titration in wasserhaltigen, methanolischen Lösungen tritt dann eine konkurrierende Reaktion von Methylsulfid und Hydrogensulfid um Iod ein. Dabei wird bei der Oxidation von HSO_3^- SO_3 freigesetzt (Reaktionsweg 2), welches mit Methanol schneller reagiert als mit Wasser (konkurrierende Reaktionen 2a und 2b). Die Teilnahme von HSO_3^- an der Reaktion führt also nicht zwangsläufig zu einer 2 : 1 Stöchiometrie ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$). Mit dem gleichzeitigen Abläufen der Reaktionen 1a (und evtl. 3) sowie 2a und 2b ist der hohe Anteil von Methylsulfat gegenüber Sulfat bei der Umsetzung wasserhaltiger, methanolischer Solventien mit Iodlösung erklärbar. Der stärkere Sulfatanstieg bei der Zweikomponenten-Titration gegenüber der Solvolyse von PySO_3 könnte auf die unvollständige Freisetzung von SO_3 bei Oxidation von HSO_3^- (geringe Beteiligung von Reaktion 1b) zurückgeführt werden. Dabei ist aber noch zu klären, inwieweit die Solvolysengeschwindigkeiten von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ in reinen Lösemitteln mit denen von SO_3 im realen KF-System übereinstimmen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden weitreichende Untersuchungen zur Haupt- und Nebenreaktion in der KF-Lösung durchgeführt. Dabei wurden wichtige neue Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus der KF- und der Bunsen-Reaktion gewonnen.

Am Beginn dieser Arbeit stand eine ausführliche Literaturrecherche zu verschiedenen Aspekten der Karl-Fischer-Reaktion. Sie zeigte, daß sich im wesentlichen zwei Mechanismen gegenüber stehen: die Oxidation von Methylsulfid (nach Scholz) und die Oxidation von Hydrogensulfid (nach W.Fischer). Nach beiden Mechanismen entsteht jeweils 100 % Methylsulfat bei einer 1 : 1 Stöchiometrie zwischen I_2 und H_2O . Die Bildung von Sulfat bei hohen Wasserkonzentrationen erklärt Scholz mit der Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichtes zwischen $CH_3SO_3^-$ und HSO_3^- und der anschließenden Oxidation von HSO_3^- . Nach W.Fischer unterscheiden sich KF- und Bunsen-Reaktion nur im letzten Reaktionsschritt durch Alkohololyse oder Hydrolyse von SO_3 . In wäßrigen und aprotischen Medien konnte die Bildung von SO_3 durch Isolierung verschiedener SO_3 -Base-Addukte bewiesen werden.

Bei der Interpretation kinetischer Meßergebnisse zeigen sich bei beiden Vorschlägen Widersprüche hinsichtlich des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Über mögliche Intermediate gibt es bisher nur Spekulationen. So nimmt W.Fischer die instabile, in Substanz unbekannt Iodsulfonsäure an, bei deren Zerfall SO_3 frei werden soll. Bei der Addition von Iod an Methylsulfid könnte sich analog ein Iodsulfonsäuremethylester bilden. Von W.Fischer wird diese Reaktion als Nebenreaktion formuliert. Die Entstehung bisher nachgewiesener Nebenprodukte läßt sich allerdings mit verschiedenen Reaktionsabläufen erklären.

Als oxidierende Spezies agieren in der KF-Lösung I_2 und I_3^- . Eine Beteiligung von I^+ (in freier oder gebundener Form) tritt erst im basischen Bereich auf.

Zur Annäherung an die Kernfrage, welche Spezies in alkoholischen und aprotischen KF-Medien oxidiert werden, wurden verschiedene Vorgehensweisen diskutiert und ein Lösungsplan entwickelt. Neben Markierungsversuchen bilden kinetische Messungen unter Verfolgung der Iodkonzentration sowie Untersuchungen zur Stöchiometrie mittels Anionenchromatographie Schwerpunkte dieser Arbeit.

Bei den qualitativen Untersuchungen zum Reaktionsverlauf wurden jeweils Reaktanden bzw. Lösemittel in den KF-Solventien variiert. Nach vollständiger Umsetzung mit Iodlösung wurden die Reaktionsprodukte isoliert. Bei Einsatz von $NaCD_3SO_3$ anstelle von $NaCH_3SO_3$ in einem methanolischem KF-System war im Reaktionsprodukt keine Deuterierung nachzuweisen. Auch mit Na_2SO_3 wurde 100 % $NaCH_3SO_4$ erhalten. Ethanol als Lösemittel und $NaCH_3SO_3$ als Ausgangsstoff führte schließlich zur Entstehung von $NaC_2H_5SO_4$. Diese Ergebnisse zeigen, daß mit Hilfe der Markierungsversuche keine Unterscheidung der Reak-

tionsmechanismen möglich ist. Das Lösemittel bestimmt jeweils die Produktzusammensetzung. Unklar bleibt aber, an welcher Stelle es in den Reaktionsmechanismus eingreift - beim vorgelagerten Gleichgewicht zwischen Alkylsulfid und Hydrogensulfid oder bei der möglichen Solvolyse von SO_3 im letzten Reaktionsschritt.

Bei den kinetischen Untersuchungen in Kapitel 5 wurde zunächst die Geschwindigkeit der iodverbrauchenden Hauptreaktion in verschiedenen Alkoholen gemessen. Es wurde jeweils eine Reaktionsordnung von 1 bzgl. H_2O bestimmt. Da die KF-Reaktion vom pH-Wert abhängig ist, wurden die durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten in den Plateaus miteinander verglichen. Zur Orientierung dienten die Halbstufenpotentiale $U_{1/2}(\text{SO}_2/\text{RSO}_3^-)$, die durch Titration mit TMAH ermittelt wurden. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole sank die Geschwindigkeit der KF-Reaktion allmählich. Bei verzweigten Alkoholen wurden trotz sinkender Polarität höhere Geschwindigkeiten bestimmt als bei den unverzweigten Isomeren. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich also nicht nur mit der Abhängigkeit einer Ionenreaktion von den physikalischen Parametern e_r und E_T^N erklären. Zusätzlich üben die induktiven Effekte der Substituenten einen Einfluß auf die Kinetik aus. Dies ist ein Indiz für eine direkte Beteiligung der Alkohole am bzw. vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Die Kinetik der Bunsen-Reaktion wurde in den aprotischen, dipolaren Lösemitteln Acetonitril, DMF sowie Propylencarbonat untersucht. Dabei zeigten sich ähnliche Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen wie bei der KF-Reaktion in alkoholischen Medien. So wurde ebenfalls mit zunehmendem pH-Wert ein Anstieg der Geschwindigkeit beobachtet, wobei sich im neutralen Bereich ein Plateau abzeichnete. Die Art der Base hatte keinen Einfluß. Damit ist bewiesen, daß in den aprotischen Medien nicht SO_2 , sondern HSO_3^- durch Iod oxidiert wird. Analog zum Verhalten methanolischer KF-Lösungen sank die Geschwindigkeit der Bunsen-Reaktion in Acetonitril mit steigender Iodidkonzentration sowie in Propylencarbonat mit abnehmender Temperatur. In DMF wurden jedoch entgegengesetzte Effekte beobachtet. Wahrscheinlich überlagern sich hier verschiedene Gleichgewichte. Bei Untersuchungen zum Einfluß der Wasserkonzentration wurde in Acetonitril und DMF bei niedrigen Wassergehalten eine Reaktion erster Ordnung bzgl. Wasser ermittelt. Mit Propylencarbonat als Lösemittel verringerte sich jedoch die Geschwindigkeit allmählich mit zunehmender Wasserkonzentration. Aufgrund der Unterschiede zwischen den aprotischen Lösemitteln ist ein quantitativer Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nicht zulässig. Generell ist aber ein Anstieg der Geschwindigkeit der iodverbrauchenden Hauptreaktion mit zunehmender Dielektrizitätskonstante festzustellen. Dies bestätigt, daß es sich hier um eine Reaktion zwischen zwei gleich geladenen Ionen (HSO_3^- und I_3^-) handeln muß.

In Kapitel 6 wurden die Stöchiometrien der KF-Reaktion und der Bunsen-Reaktion überprüft. Dazu wurden die Reaktionsprodukte in austitrierten Lösungen mittels ionenchromatographischer Trennung quantitativ bestimmt. In Methanol wurde eine exakte 1 : 1

Stöchiometrie ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) bestätigt. Erst bei höheren, unter KF-Bedingungen unüblichen Wassergehalten, treten Abweichungen in Richtung einer 2 : 1 Stöchiometrie auf. In länger-kettigen oder verzweigten Alkoholen ist in Abhängigkeit vom Wassergehalt ein stärkerer Anstieg der Sulfatbildung zu verzeichnen. Bei der Zweikomponenten-Titration wurden bei vergleichbaren Wassergehalten höhere Sulfatkonzentrationen nachgewiesen als bei der Solvolyse von $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ in Wasser/Methanol-Gemischen. Die wesentlich geringere Sulfatkonzentration bei der Zersetzung der Einkomponenten-Reagenzien läßt darauf schließen, daß hier Alkylsulfid oxidiert wird. Die Produktverhältnisse, die in nichtwäßrigen, alkoholischen Lösemittelgemischen ermittelt wurden, korrelierten allerdings nicht mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der iodverbrauchenden Hauptreaktionen.

Bei der Bunsen-Reaktion in aprotischen Lösemitteln wurden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene stöchiometrische Verhältnisse zwischen 1 : 1 und 2 : 1 ($\text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$) erhalten. Der stöchiometrische Faktor für H_2O wird dabei bestimmt von der Art und der Konzentration der Base, von der Wasserkonzentration und vom Lösemittel selbst. Diese Ergebnisse bestätigen, daß während der Reaktion SO_3 frei wird, welches mit den in der Lösung vorhandenen Nucleophilen reagiert. Da das Imidazol-N-sulfonat stabiler ist als das Pyridin- SO_3 -Addukt wird mit Imidazol als Base eher eine 1 : 1 Stöchiometrie erhalten, während mit Pyridin die Tendenz in Richtung einer 2 : 1 Stöchiometrie besteht. In Propylencarbonat erfolgt unabhängig von der Base eine starke Stabilisierung der SO_3 -Addukte, weshalb sowohl mit Imidazol als auch mit Pyridin eine angenäherte 1 : 1 Stöchiometrie bestimmt wurde.

Schließlich wurde die Stabilität von KF-Reagenzien betrachtet. Es wurde festgestellt, daß sich in alkoholischen SO_2 -Lösungen auch ohne die Anwesenheit von Iod allmählich Sulfat und Alkylsulfat bilden. Dabei wird hier wahrscheinlich kein Alkylsulfid, sondern nur HSO_3^- , oxidiert. Damit wurde die Ursache für den Ausfall von $(\text{HIm})_2\text{SO}_4$ bei der Einkomponenten-Titration von HYDRANAL[®]-Composite 5 mit einigen Lösemitteln (z.B. 1-Propanol) geklärt. Da das Sulfat in dem Einkomponenten-Reagenz auf der Basis von Diethylenglykolmonoethylether eine höhere Löslichkeit zeigt als in 1-Propanol, bildet sich der Niederschlag erst in der Titrierzelle und wirkt sich hier störend auf die Indikation des Endpunktes aus. Um dieses Problem zu umgehen, könnte Imidazol durch eine andere Base ersetzt werden. Aufgrund ähnlich vorteilhafter Eigenschaften wie Imidazol, aber einer wesentlich höheren Löslichkeit des Sulfates, bietet sich 2-Methylimidazol als Alternative an.

In der abschließenden Diskussion wurden die möglichen Mechanismen hinsichtlich ihrer Beteiligung an der tatsächlich ablaufenden Reaktion bewertet.

Dabei wurde festgestellt, daß keiner der bisher angenommenen Mechanismen allein zutrifft, sondern vielmehr eine Überlagerung verschiedener Teilreaktionen in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen stattfindet. Unter KF-Bedingungen wird hauptsächlich Alkylsulfid oxi-

diert. Dabei kann eine partielle Bildung von SO_3 nicht ausgeschlossen werden. Die Oxidation von Hydrogensulfit (Bunsen-Reaktion) hat nur einen geringen Einfluß. Damit spielt der Mechanismus von W.Fischer unter KF-Bedingungen kaum eine Rolle. Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Konkurrenz der Bunsen-Reaktion zu. Die Oxidation von Hydrogensulfit verläuft über SO_3 als Zwischenprodukt, welches mit Methanol schneller als mit Wasser reagiert.

Die Kernfrage nach der reagierenden Spezies in der KF-Reaktion wurde damit geklärt. Aber es wurden nicht nur wichtige Erkenntnisse über den Mechanismus gewonnen, sondern auch praxisrelevante Ergebnisse erarbeitet. So wurde eine exakte 1 : 1 Stöchiometrie in methanolischer KF-Lösung bewiesen. Außerdem wurde 2-Methylimidazol als Ersatz für Imidazol vorgeschlagen und getestet, um störende Effekte während der Titration zu vermeiden. Die Ergebnisse dieser Arbeit können genutzt werden, um gezielt neue Reagenzien zu entwickeln.

Da das Gleichgewicht zwischen SO_2 , Alkylsulfit und Hydrogensulfit eine entscheidende Rolle für den Reaktionsverlauf spielt, kann die Bestimmung der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten weitere wichtige Hinweise liefern. Um abschließend zu klären, inwieweit die Oxidation von CH_3SO_3^- über SO_3 als Zwischenprodukt verläuft, ist ein exakter Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von SO_3 mit Alkohol und SO_3 mit Wasser notwendig. Möglichkeiten zur Verfolgung der Intermediate bietet hier insbesondere die FTIR-Spektroskopie.

10 Literatur

- [1] Alexander, R. et al., J. Am. Chem. Soc. 89, 1967, 3703-3712
Solvation of Ions. XI. Solubility Products and Instability Constants in Water, Methanol, Formamide, Dimethylformamide, Dimethylacetamide, Dimethyl Sulfoxide, Acetonitrile and Hexamethylphosphorotriamide
- [2] Andersen, K.K., Chem. Rev. 78, 1978, 367-372
Organic Sulphites and Sulphates
- [3] Asmus, E., Fres. Z. Anal. Chem. 178, 1960, 108-113
- [4] Bates, R.G.: Determination of pH, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1964
- [5] Beasley, T.H., Ziegler, H.W., Charles, R.L., King, P., Anal. Chem. 44, 1972, 1833-1840
Critical Evaluation of the Karl Fischer Water Method, End-Point Detection System and Standardization
- [6] Belcher, R., West, T.S., J. Chem. Soc., 1953, 1772-1776
A new Reagent for the Titration of Water
- [7] Beyer, H., Walter, W.: Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1991, 22. Aufl.
- [8] Blasius, F., Wachtel, U., Fres. Z. Anal. Chem. 138, 1953, 106-110
Versuch des Nachweises eines polaren Iodpyridinkomplexes mittels Ionenaustauscher
- [9] Bochkareva, T.P., Passet, B.V., J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 19, 1983, 1935-1936
Sulfonation of Imidazoles
- [10] Böhme, W., Liekmeier, W., Int. Labmate 14, 1989, 49-51
Water Determination by Near-infrared Spektroskopie
- [11] Bonauguri, E., Seniga, G., Fres. Z. Anal. Chem. 144, 1955, 161-164
Über den Mechanismus der Karl-Fischer-Titration und eine neue Modifikation dieser Methode
- [12] Bos, M., Talanta 31, 1984, 553-555
Urea as the basic component in Pyridin-free Karl Fischer Reagent
- [13] Brockhaus Chemie, Hrsg. Jabubke, H.-D., Jeschkeit, H., VEB F.A. Brockhaus Verlag Leipzig, 1987, 5. Aufl.
- [14] Brunings, K.J., J. Am. Chem. Soc. 69, 1947, 205-208
Preparation and Properties of the Iodohistidines
- [15] Bryant, W.M.D., Mitchell jr., J., Smith, D.M., J. Am. Chem. Soc. 62, 1940, 3504-3505
Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent. V. The Determination of Water in the Presence of Carbonyl Compounds
- [16] v. Büнау, G., Eigen, M., Z. Phys. Chem., NF 32, 1962, 27-50
Zur Kinetik der Iod-Sulfit-Reaktion

- [17] Buncel, E., Chem. Rev. 70, 1970, 323-337
Chlorosulfates
- [18] Burow, D.F., Inorg. Chem. 11, 1972, 573-583
Spectroscopic Studies of Halosulfinate Ions
- [19] Burwell, R.L., jr., J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, 1462-1466
The Hydrolysis of Optically Active Secondary Butyl Hydrogen Sulfate
- [20] Bykova, L.N., Petrov, S.J., Khusainov, M.G., Zh. Anal. Khim. 32, 1977, 983-988
- [21] Calhoun, G.M., Burwell, R.L., jr., J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, 6441-6447
The Hydrolysis of Sodium Alkyl Sulfates in basic aqueous Solution
- [22] Candlin, J.P., Wilkins R.G., J. Chem. Soc., 1961, 3625-3633
Sulphur-Nitrogen Compounds. Part II. The Hydrolysis of Hydroxylaminetrisulphonate and Hydroxylamine-NO-disulphonate Ions in Perchloric Acid
- [23] Cedergren, A., Talanta 21, 1974, 265-271
Reaction Rates between Water and the Karl Fischer Reagent
- [24] Cedergren, A., Talanta 21, 1974, 553-563
Comparison between amperometric and true potentiometric end-point detection in the determination of Water by the Karl Fischer Method
- [25] Cedergren, A., Talanta 25, 1978, 229-232
Reaction Rates between Water and some modified rapidly-reacting Karl Fischer Reagents
- [26] Cedergren, A., Anal. Chem. 68, 1996, 784-791
Determination of Kinetics of the Karl Fischer Reaction based on Coulometry and true Potentiometry
- [27] Cedergren, A., Anal. Chem. 68, 1996, 3682-3687
Coulometric Study of Reaction Rates of Water in Pyridine- and Imidazole-Buffered methanolic Karl-Fischer Reagents containing Chloroform
- [28] Cedergren, A., Orädd, Ch., Fres. J. Anal. Chem. 346, 1993, 539-542
Prerequisites for attaining 1:1 Stoichiometry between Water and Iodine using Dimethylformamide as Solvent in coulometric Karl Fischer Titrations
- [29] Coetzee, J.F., Padmanabhan, G.R., J. Phys. Chem. 66, 1962, 1708-1713
Properties of bases in acetonitrile as solvent. II. The autoprotolysis constant of acetonitrile
- [30] Cotton, F.A., Wilkonson, G.: Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1982, 4. Aufl.
- [31] Deal, V.Z., Wyld, G.E.A., Anal. Chem. 27, 1955, 47-55
Potentiometric Titration of very weak acids, Titration with Hydroxides in nonaqueous media using glass-calomel electrode system
- [32] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990, 5. Aufl.

- [33] Duce, S.L. et. al., J. Food Sci. 59, 1994, 808-812
Quantitative Determination of Water and Lipid in Sunflower Oil and Water/Meat/Fat Emulsion by Nuclear Magnetic Resonance Imaging
- [34] Eberius, E., Angew. Chem. 66, 1954, 121-164
Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösungen
- [35] Eberius, E., Bohnes, H., Z. Anal. Chem. 168, 1959, 330-335
Verbesserte Herstellung und Haltbarkeit der Karl-Fischer-Lösung
- [36] Eberius, E., Kowalski, W., Fres. Z. Anal. Chem. 150, 1955, 13-20
Der Einfluß des Methanols auf die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung
- [37] Farinato, R.S., Tomkins, R.P.T., Turner, P.J., Anal. Chim. Acta 70, 1974, 245-247
A study of pH glass electrode drift in acetonitrile buffer solutions
- [38] Fischer, K., Angew. Chem. 48, 1935, 394-396
Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern
- [39] Fischer, W., Kontakte, Darmstadt, 1989 (1), 30-33
Zum Mechanismus der Karl-Fischer-Reaktion
- [40] Fischer, W., Fres. Z. Anal. Chem. 334, 1989, 22-24
Oxidierender Bestandteil in Karl-Fischer-Lösungen
- [41] Fischer, W., Beckenkamp, K., J. prakt. Chem. 340, 1998, 58-62
Die Zersetzung saurer, methanolischer Karl-Fischer-Lösungen
- [42] Fischer, W., Beil, S., Krenn, W.-D., Anal. Chim. Acta 257, 1992, 165-171
Zum Mechanismus von Karl-Fischer- und Bunsen-Reaktion
- [43] Fischer, W., Beil, S., Krenn, W.-D., J. prakt. Chem. 337, 1995, 266-268
Karl-Fischer-Reaktion in Dimethylsulfoxid
- [44] Fischer, W., Krenn, K. D., J. prakt. Chem. 338, 1996, 569-577
Zur Stöchiometrie bei Wasserbestimmungen nach Karl Fischer
- [45] Fluka Katalog 1997/1998
- [46] Garrigues, S., Galignani, M., Guardia, M., Anal. Chim. Acta 281, 1993, 259-264
Flow-injection determination of water in organic solvents by near-infrared spectroscopy
- [47] Gilbert, E.E., Chem. Rev. 62, 1962, 549-581
The Reaction of Sulfur Trioxide, and of its Adducts, with organic Compounds
- [48] Ginn, S.G.W., Wood, J.L., Trans. Farad. Soc. 62, 1966, 777-787
Intermolecular Vibrations of Charge Transfer Complexes
- [49] Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1990, 1.Aufl.

- [50] Grünke, S., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996
Untersuchung der Karl-Fischer-Reaktion in 1-Propanol
- [51] Gündüz, T., Tastekin, M., Anal. Chim. Acta 286, 1994, 247-251
Titrationen in non-aqueous media: Conductometric and spectroscopic investigation of reactions between iodine and aliphatic amines in acetonitrile
- [52] Guinon, J., Grima, R., Garcia-Anton, J., Electrochem. Acta 36, 1991, 1057-1061
Electrochemical study of the components of Karl Fischer reagent on platinum rotating disk electrode
- [53] Gyenes, I.: Titrationen in nichtwässrigen Medien, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1970, 3.Aufl.
- [54] Hall jr, H.K., J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, 1450-1454
Kinetics of Reactions of Acyl Chlorides. II. Mechanism of Hydrolysis of Sulfonyl Chlorides
- [55] Handel, H., Labbe, P., Le Goaller, R., Pierre, J.-L., J. Chim. Phys. 78, 1981, 421-425
Etude de la Complexation entre l'Iode et la Triethylamine en Solution dans le Chloroforme
- [56] Hasegawa, S., Nojima, M., Tokura, N., J.C.S. Perkin I, 1976, 108-111
Synthesis of Dialkyl Sulphites from Alcohols in the Halogen-Pyridine-Sulphur Dioxide System. Novel Behaviour of Alkyl Chlorosulphates in the PySO₂ System
- [57] Hesse, M., Meier, H., Zeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987, 3. Aufl.
- [58] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Vol. 2 (Halogenverbindungen), Thieme Verlag, Stuttgart
- [59] Inoue, H., Sudo, Y., Kogyo Kagaku Zasshi 70, 1967, 123-126 (zitiert von Yiin 1990)
- [60] Izmailov, N.A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 127, 1959, 104 (zitiert nach Bates)
- [61] Jacobs, S. A., Nemeth, M. T., Kramer, G.W., Ridley, T.Y., Margerum, D.W., Anal. Chem., 56, 1984, 1058-1065
Pulsed-Accelerated-Flow Spectrometer with Integrating Observation for Measurement of Rapid Rates of Reaction
- [62] Kagevall, I., Aström, O., Cedergren, A., Anal. Chim. Acta, 114, 1980, 199-208
Determination of Water by Flow-Injection Analysis with the Karl Fischer Reagent
- [63] Kagevall, I., Aström, O., Cedergren, A., Anal. Chim. Acta, 132, 1981, 215-218
Minimization of Interference Effects from Iodine-consuming Samples in the Determination of Water with the Karl Fischer Reagent in a Flow-Injection System
- [64] Katoh, H., Fujimoto, Y., Kuwata, S., Anal. Sci., 7, 1991, 299-302
A study of the cathode reaction in Karl Fischer coulometric titration
- [65] Kiljanow, M.U., Petrow, C.P., Serija Chim., 8, 1990, 1904-1906
Über die Frage des Chemismus der alten Karl Fischer Reaktion

- [66] Klimova, V.A., Sherman, F.B., L`vov, A.M., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 12, 1967, 2631-2633 (Engl. Übersetzung)
A general titrimetric micro Method for the Determination of Water by the Fischer Reagent
- [67] Kolthoff, I.M., Guss, L.S., *J. Am. Soc.*, 60, 1938, 2516-2522
Ionization constants of Acid-Base Indicators in Methanol
- [68] Kolthoff, I.M., Lingane, J.J., Larson, W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, 2512-2515
The Relation between Equilibrium Constants in Water and in other Solvents
- [69] Koval, A., Drew, M., *Inorg. Chem.*, 27, 1988, 4323-4325
Catalytic effect of sulfur dioxide on the electrode kinetics of the triiodide/iodide couple
- [70] Lennie, A.R., Kvasnik, F., *Anal. Chim. Acta*, 281, 1993, 265-270
Near-infrared sensing utilising the evanescent field
- [71] Liang, C., Vacha, P., v.d.Linden, W., *Talanta*, 35, 1988, 59-61
Determination of Water in Organic Solvents by Flow-Injection Analysis with Karl Fischer Reagent and a Biamperometric Detection System
- [72] Linnet, N: pH measurements in theory and practice, Radiometer Copenhagen, 1970
- [73] Ludvik, J., Hilgard, S., Volke, J., *Analyst*, 113, 1988, 1729-1731
Determination of Water in Acetonitrile, Propionitrile, DMF and Tetrahydrofuran by Infrared and Near-infrared Spectroscopy
- [74] Mäusle, H.-J., Steudel, R., *Z. anorg. allg. Chem.* 463, 1980, 27-31
Einfache Darstellung von Cyclohexaschwefel (S₆) aus Dichlordisulfan (S₂Cl₂) und ionischen Iodiden
- [75] Manzel, K., Minkwitz, R., *Z. anorg. allg. Chem.* 441, 1978, 165-174
UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen über in Lösung existierende Schwefeliiodide
- [76] Maschmeier, C.P., Matschiner, H., *LaborPraxis*, 1993, 64-65
Karl-Fischer-Titration in alkoholfreien Lösungen
- [77] Matschiner, J., Schiewe, J., Maschmeier, H., *KF-Seminar, Halle 1997*
Zum Mechanismus der Karl-Fischer-Titration
- [78] Mayers, D.F., Kaiser, E.T., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1968, 6192-6193
Model Systems for Sulfate Transfer. Sulfur Analogs of 1-Phosphoimidazole
- [79] Metrohm AG, *IC-Application Note S-12, S-14*, 1998, Herisau Schweiz
- [80] Metrohm AG, *Gebrauchsanweisung KF-Titrino 701*, Herisau Schweiz
- [81] Mitchell jr., J., Smith, D.M.: *Aquametry*, Interscience, New York, 1948
- [82] Mitsubishi Chemical Industries, DE 3040474, Ltd., Tokyo, Erfinder: Muroi, K., Fujino, H.Y.
Karl-Fischer-Reagenz

- [83] Mohammad, M., Shaheen, R., Khan, Pak. J. Sci. Ind. Res., 32, 1989, 447-452
Cyclic Voltammetric Studies on Iodine and Iodide Ion
- [84] Müller, H., Seelisch, J., Kirsch, D., Chem. Techn., 39, 1987, 25-27
Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln mit Hilfe der Karl-Fischer-Methode unter Fließinjektionsbedingungen
- [85] Mullikan, R.S., J. Phys. Chem., 56, 1952, 801-822
Molecular Compounds and their spectra. III. The interactions of electron donors and acceptors
- [86] Nemeth, M.T., Fogelman, K.D., Ridley, T., Margerum, D., Anal. Chem., 59, 1987, 283-291
Rapid Rate Measurements by the Pulsed-Accelerated-Flow Method
- [87] Nichugovskii, G.F., Vasileva, V.S., Zh. Anal. Khim., 44, 1989, 268-272
Determination of moisture in organic solvents by using a modified Fischer's reagent with oxygen
- [88] Nordin-Anderson, I., Cedergren, A., Anal. Chem. 59, 1987, 749-753
Coulometric Determination of Trace Water in Active Carbonyl Compounds using modified Karl Fischer Reagents
- [89] Nordin-Andersson, I., Cedergren, A., Anal. Chem., 57, 1985, 2571-2575
Spectrophotometric Determination of Water by Flow Injection Analysis using conventional and Pyridine-free two-Component Karl Fischer Reagents
- [90] Orädd, Ch., Cedergren, A., Anal. Chem., 66, 1994, 2603-2607
Reaction Rates of Water in Imidazole-buffered methanolic Karl Fischer Reagents
- [91] Pauly, H., Grunderman, K., Berichte 41, 1908, 3999-4012
Über iodbindende Systeme in den Eiweiß-Spaltkörpern
- [92] Peach, M.E., Int. J. Sulfur Chem. 8, 1973, 151-158
Sulfur-Iodine Compounds
- [93] Perrin, D.D., Dissoziation constants of organic bases in aqueous solution: Supplement 1972, London, Butterworths
- [94] Peters, E.D., Jungnickel, J.L., Anal. Chem., 27, 1955, 450-453
Improvements in Karl Fischer Method for Determination of Water
- [95] Popov, A.I., Pflaum, R.T., J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 570-572
Studies on the Chemistry of Halogens and of Polyhalides. X. The reactions of Iodine Monochloride with Pyridine and with 2,2'-Bipyridine
- [96] Popov, A.I., Rygg, R.H., J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 4622-4625
XI. Molecular Complexes of Pyridine, 2-Picoline, 2,6-Lutidine with Iodine and Iodine Halides
- [97] Pyper, J.W., Anal. Chim. Acta, 170, 1985, 159-175
The Determination of Moisture in Solids (A selected Review)

- [98] Reedy, B.J., Beattie, J.K., Lowson, R.T., Appl. Spectr., 48, 1994, 691-694
Oxygen-18 Sulfate Isotomers monitored by Infrared Spectroscopy
- [99] Reichardt, C.: Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1988, 2. Aufl.
- [100] Roedig, A., in: Methoden der Organischen Chemie [58]
- [101] Römberg, E., Cruse, K., Z. Elektrochem. 63, 1959, 404-418
Dissoziationskonstanten in Acetonitril aus acidimetrischen Titrationsen mit der Glaselektrode
- [102] Rondinini, S., Longhi, P., Mussini, P., Pure & Appl. Chem. 59, 1987, 1693-1702
Autoprotolysis Constants in nonaqueous solvents and aqueous organic solvent mixtures
- [103] Rosenheim, A., Liebknecht, O., Ber. 31, 1898, 405-414
Ueber alkylschweflige Salze
- [104] Santos, P.S., Faria, D.L.A., Santos, J.G.N., J. Mol. Struct. 161, 1987, 15-22
The Pre-Resonance Raman Effect of the Species I^-SO_2 and SCN^-SO_2
- [105] Sadtler Research Laboratories: The Sadtler Standard Spectra, Philadelphia
- [106] Schiewe, J., Dissertation Universität Halle, 1994
Untersuchungen der Redoxeigenschaften ausgewählter Schwefelverbindungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie
- [107] Schiewe, J., Diplomarbeit Universität Halle, 1991
Beiträge zur Elektrochemie des Dimethylamin- SO_2 -Adduktes und verwandter Verbindungen
- [108] Schmulbach, C.D., Hart, D.M., J. Am. Chem. Soc., 86, 1964, 2347-2351
Molecular Addition Compounds of Amines and Iodine. Evidence for the Existence of a 2:1 Triethylamine-Iodine-Complex
- [109] Schöffski, K., GIT 7, 1998, 681-684
Der lange Weg zur giftfreien Karl-Fischer-Titration
- [110] Schöffski, K., Diplomarbeit Universität Hannover, 1989
daraus: Wünsch, G., Schöffski, K., Anal. Chim. Acta 239, 1990, 283-290
Die Iodierende Nebenreaktion im Karl-Fischer-System
- [111] Schöffski, K., Dissertation Universität Hannover, 1992
Elektrochemische Untersuchungen der Karl-Fischer-Reaktion
daraus: Wünsch, G., Schöffski, K., Fres. J. Anal. Chem. 340, 1991, 691-695
Die voltammetrische Indikation der Karl-Fischer-Titration
- [112] Scholz, E.: Riedel-de Haën, HYDRANAL-Praktikum, 1991
- [113] Scholz, E.: Karl-Fischer-Titration, Springer Verlag, Heidelberg 1984
- [114] Scholz, E., Anal. Chem. 57, 1985, 2965-2971
Karl Fischer Titrations of Aldehydes and Ketones

- [115] Schuster, I.I., Roberts, J.D., J. Org. Chem. 44, 1979, 2658-2662
Halogen Complexes of Pyridines. A Proton and Carbon-13 NMR-Study
- [116] Schwabe, K.: pH-Meßtechnik, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, 1976
- [117] Seel, F.: Grundlagen der analytischen Chemie. 7. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1979
- [118] Seubert, A., Diplomarbeit Universität Hannover, 1988
Untersuchungen zur Karl-Fischer-Reaktion
daraus: Wünsch, G., Seubert, A., Fres. Z. Anal. Chem. 334, 1989, 16-21
Stöchiometrie und Kinetik der Karl-Fischer-Reaktion in Methanol als Reaktionsmedium
Seubert, A., Wünsch, G., Fres. Z. Anal. Chem. 334, 1989, 256-260
Nebenreaktionen in Karl-Fischer-Reagenzien
- [119] Sherman, F.B., Talanta 27, 1980, 1067-1072
Determination of Water with a modified Karl Fischer Reagent
- [120] Siebert, H., Z. anorg. allg. Chem. 289, 1957, 15-28
Schwingungsspektren einiger Derivate der Schwefelsäure
- [121] Simon, A., Kriegsmann, H., Z. Phys. Chem. 204, 1955, 369-392
Über den Charakter der SO-Bindung
- [122] Simon, A., Kriegsmann, H., Dutz, H., Chem. Ber. 89, 1956, 2378-2396
Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure
- [123] Sinn, F., Schimmelschmidt, K. in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, Vol. 6, 458
- [124] Smith, D.M., Bryant, W.M.D., Mitchell jr., J., J. Am. Chem. Soc. 61, 1939, 2407-2412
Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent. I. Nature of the Reagent
- [125] Sykes, P.: Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1988, 9. Aufl.
- [126] Taylor, R.: Electrophilic Aromatic Substitution, John Wiley & Sons, Chichester, 1990
- [127] Tiar, C., Mercier, R., Camelot, M.C.R., Acad. Sci., Paris, Ser. C, 268, 1969, 1825 (zitiert von [Yiin])
- [128] Verhoef, J.C., Dissertation Universität Amsterdam, 1977
daraus: Verhoef, J.C., Barendrecht, E., J. Electroanal. Chem. 71, 1976, 305-315
Mechanism and Reaction Rate of the Karl-Fischer Titration Reaction.
Part I. Potentiometric Measurements
Verhoef, J.C., Barendrecht, E., J. Electroanal. Chem. 75, 1977, 705-717
Part II. Rotating Ring-Disk Electrode Measurements
- [129] Volhard, J., Lieb. Ann. 242, 1887, 112
- [130] Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1987, 3.Aufl.

- [131] Weidenauer, M., Hoffmann, P., Lieser, K.H., Fres. Z. Anal. Chem. 331, 1988, 372-375
Trennung von anorganischen Schwefelanionen durch Ionenaustausch- und Ionenpaar-Chromatographie
- [132] Weiß, J.: Ionenchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, 1991, 2. Aufl.
- [133] Weiß, J., Göbl, M., Fres. Z. Anal. Chem. 320, 1985, 439-444
Analyse anorganischer Schwefelverbindungen mit Hilfe der Ionenchromatographie;
- [134] Wieland, G.: Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration, GIT Verlag, Darmstadt, 1985
- [135] van Woerden, H.F., Chem. Rev. 63, 1963, 557-571
Organic Sulfites
- [136] Yiin, B.S., Margerum, D.W., Inorg. Chem 27, 1988, 1670-1672
Kinetics of Hydrolysis of the Chlorosulfate Ion
- [137] Yiin, B.S., Margerum, D.W., Inorg. Chem. 29, 1990, 1559-1564
Non-Metal Redox Kinetics: Reactions of Iodine and Triiodide with Sulfite and Hydrogen Sulfite and the Hydrolysis of Iodosulfate

Anhang

I Geräte und Chemikalien

1. Aufnahme der Spektren

^1H -NMR-Lösungsspektren:	AM 400 (Fa. Bruker)
IR-Feststoff-Spektren:	IFS 25 (Fa. Bruker) KBr-Technik
UVIS-Messungen:	CADAS 100 (Fa. Lange)
GC-MS-Gerätekombination:	GC 3400 (Fa. Varian) mit HT-Säule (5 % Phenylsilicon) MS SSQ 7000 (Fa. Finnigan)
ICP-AES:	Spectroflame (Fa. Spectro)

2. Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Gerät: KF-Titrino 701 (Fa. Metrohm) mit Anschluß für Doppelplatinelektrode (6.0338.000)

Reagenzien für die KF-Titration (Fa. Riedel-de Haën Laborchemikalien):

- Einkomponenten-Titration
 - HYDRANAL[®]-Composite 5: enthält Iod, SO₂ und Imidazol gelöst in Diethylenglykolmonomethylether, nach Angaben des Herstellers wird seit 1995 Diethylenglykolmonoethylether verwendet
 - HYDRANAL[®]-Arbeitsmedium K: enthält Chloroform und 2-Chlorethanol
- Zweikomponenten-Titration
 - HYDRANAL[®]-Titrant 5: enthält Iod gelöst in Methanol
 - HYDRANAL[®]-Solvent: enthält SO₂ und Imidazol gelöst in Methanol

3. Kinetische Messungen

Meßanordnung [50, 117]

Geräte: Spektralphotometer PMQ II (Fa. Carl Zeiss)
Glasfaser-Lichtleiter Typ 6.1108.010 (Fa. Metrohm)
thermostatisierbare Titrierzelle
pH-Meßkette aus abgeschirmter pH-Glaselektrode (6.0102.100) und Ag/AgCl-Referenzelektrode (6.0724.140) mit LiCl/Methanol an Innenelektrolyt (Fa. Metrohm)

4. Titration der SO₂-Lösungen mit TMAH

Geräte: Dosimat E 665 (Fa. Metrohm)

pH-Meßkette (siehe Kinetik-Meßapparatur)

Chemikalien: 0,1 mol L⁻¹ TMAH-Lösung (Fa. Riedel-de Haën Laborchemikalien):
enthält Tetramethylammoniumhydroxid gelöst in Methanol/2-Propanol

5. Anionenchromatographie zur Bestimmung stöchiometrischer Verhältnisse

HPLC-Anlage mit Leitfähigkeitsdetektion

Pumpe: 709 IC Pump (Fa. Metrohm)

Säule: IC Anion Column Metrosep Dual 2 ; 7,5 x 4,6 (6.1006.100 Fa. Metrohm)
(Polymethacrylat mit quart. Ammoniumgruppen)

Suppressor: ASRN I (Fa. Dionex, Idstein)

Detektor: 732 IC Detektor (Fa. Metrohm)

Verschlauchungen: aus PEEK

Probenschleife: 100 µL

Eluent: 2 mmol L⁻¹ NaHCO₃
1,8 mmol L⁻¹ Na₂CO₃
15 % w/w Aceton

II. Toxikologische Betrachtungen zu Nebenprodukten in der KF-Lösung

In Kapitel 7 wurden die Nebenreaktionen in methanolischen Einkomponenten-Reagenzien unter verschiedenen pH-Bedingungen untersucht. Dabei wurden Dimethylsulfit sowie im sauren Bereich das stark cancerogene Methyliodid nachgewiesen. In Einkomponenten-Reagenzien wird Methanol allerdings nicht mehr eingesetzt. Während der Zweikomponenten-Titration ist ein Auftreten der in Tab. II-1 aufgeführten Nebenprodukte unwahrscheinlich. Nur Dimethylsulfit kann sich in geringen Mengen im methanolischen Solvens bilden. Das ebenfalls stark cancerogene Dimethylsulfat wurde bisher nicht in der KF-Lösung gefunden. Mit größer werdendem Alkylrest der als Lösemittel verwendeten Alkohole wird die Bildung von Dialkylsulfaten und Dialkylethern wahrscheinlicher (siehe Kap. 2). Die Nebenprodukte der längerkettigen und verzweigten Alkohole sind aber weniger toxisch als die methylierten Verbindungen.

Tab. II-1. Mögliche, giftige Nebenprodukte in alkoholischen KF-Lösungen.

Nebenprodukte	Bedingungen für deren Bildung
Alkylidiod RI	im Einkomponenten-Reagenz bei pH < 7
Dialkylsulfit (RO) ₂ SO	im Einkomponenten-Reagenz, in geringen Mengen auch in Solventien
Dialkylsulfat (RO) ₂ SO ₂	im Einkomponenten-Reagenz bei längerkettigen und verzweigten Alkoholen

Das Gefahrenpotential durch die Bildung von giftigen Nebenprodukten ist damit bei der KF-Titration relativ gering. Vielmehr stellt das Lösemittel selbst die größte Gefahrenquelle dar. Man ist deshalb bestrebt, Methanol sowie als zusätzlich verwendete Lösungsvermittler, wie Chloroform, durch andere Lösemittel zu ersetzen (siehe Kap. 1 sowie [109]).

Lebenslauf

Persönliche Daten: Name : Silke Grünke

Geburtsdatum : 14.11.1971

Familienstand : ledig

Schulausbildung: 1. Polytechnische Oberschule Hermsdorf 1978 - 1988
Erweiterte Oberschule Hermsdorf 1988 - 1990
Abschluß: allgemeine Hochschulreife 07.1990

Studium: Chemie (Diplom)
Grundstudium an der Universität Leipzig 09.1990 - 07.1992
Hauptstudium an der Universität Hannover 10.1992 - 04.1996
Vertiefungsrichtung: Analytische Chemie
Promotionsstudium an der Universität Hannover im Fach Analytische Chemie 06.1996 - 04.1999
Thema: Reaktionsmechanismen in der Karl-Fischer-Lösung

Tätigkeiten: wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie -Lehrgebiet Analytische Chemie- der Universität Hannover 06.1996 - 05.1999

Hannover, 08.06.1999