

Analytisch-technische Untersuchungen

Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern.

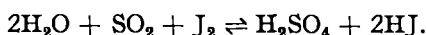
Von Dr. KARL FISCHER.

(Eingeg. 31. Mai 1935.)

Aus dem Laboratorium der Edeleanu Gesellschaft m. b. H., Berlin.

Im nachstehenden wird ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes beschrieben, welches allgemein zur Untersuchung von Flüssigkeiten und festen Körpern Anwendung finden kann, obwohl es ursprünglich nur mit dem ganz engumgrenzten Zweck entwickelt wurde, den Wassergehalt in flüssigem Schwefeldioxyd und Gemischen von diesem mit anderen Lösungsmitteln zu bestimmen. Das Bemerkenswerte an diesem Verfahren ist, daß bei ihm das Schwefeldioxyd, für dessen Feuchtigkeitsbestimmung es zuerst ausgearbeitet wurde, eine wesentliche Reaktionskomponente ist, so daß es also auch zur Anwendung gelangt, selbst wenn man die Wassergehalte von Flüssigkeiten oder festen Körpern bestimmt, die an sich mit Schwefeldioxyd gar nichts zu tun haben. Der Grund hierfür ist aus den folgenden Ausführungen zu entnehmen.

Als bequemes Meßverfahren, das sich auch im Betriebslaboratorium anwenden läßt, kam eigentlich nur ein colorimetrisches oder maßanalytisches Verfahren in Frage. Wesentlich war, hierfür eine Reaktion aufzufinden, die in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel durchführbar ist. Gewählt wurde die Oxydation von SO_2 durch Halogene in Gegenwart von Wasser:



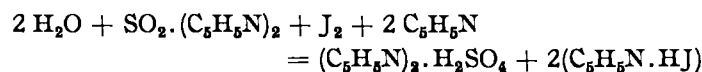
Das Jod kam gelöst in wasserfreiem Alkohol oder Benzol zur Anwendung. Mischte man eine solche Lösung mit wasserhaltigem Schwefeldioxyd oder Gemischen aus z. B. Schwefeldioxyd und Benzol, so trat starke Entfärbung unter Jodverbrauch ein. Es war jedoch unmöglich, aus der Farbintensität, also colorimetrisch, irgendwelche Rückschlüsse auf den Jod- bzw. Wassergehalt zu ziehen. War das Jod einigermaßen im Überschuß, so erschienen dem Auge die verschiedensten Konzentrationen noch gleich intensiv gefärbt. Nur bei geringem Jodüberschuß war eine verschiedene Farbintensität zu beobachten. Versuche, in diesem Gebiet unter Zusatz von Indikatoren, wie z. B. Stärke, zu arbeiten, verliefen jedoch völlig ergebnislos, weil von ihnen in völlig wasserfreien Medien kein Jod unter Verfärbung angelagert wurde. Zudem machte sich die Bildung der Schwefelsäure störend durch Sludgebildung bemerkbar.

Es wurde daher versucht, die Reaktion als maßanalytisches Verfahren auszubilden. Zunächst war es schwierig, den Titer der Jodlösung eindeutig festzustellen, da man ja von anderen Gesichtspunkten ausgehen mußte als bei der üblichen Jodometrie. Deshalb wurde in Betracht gezogen, die bei der Reaktion entstehenden sauren Komponenten alkalimetrisch zu erfassen. Der Gedankengang war dabei, einen reichlichen Überschuß von SO_2 und von Jod anzuwenden, dann das Benzol der Jodlösung mitsamt dem unverbrauchten Jod, der SO_2 und dem gebildeten Jodwasserstoff abzudestillieren und die im Rückstand verbliebene Schwefelsäure zu titrieren. Die Abtrennung der unerwünschten Komponenten von der Schwefelsäure bereitete an sich keine Schwierigkeiten und war insbesondere bei Verwendung von Wasserstrahlvakuum leicht durchzuführen. Analytierte man jedoch auf diese Weise Gemische mit bekanntem Wassergehalt, so wurden Zahlenwerte erhalten, die in keiner Weise mit dem wahren Wassergehalt

in Einklang standen. Selbst Proben mit gleichem Wassergehalt ergaben derart stark streuende Resultate, daß ein Rückschluß auf den wahren Wassergehalt ausgeschlossen schien.

Der Grund für dieses Versagen der Reaktion für analytische Zwecke lag einesteiis in der Bildung von Säureteer durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Benzol unter Verbrauch von H_2SO_4 , andernteils war er darin zu suchen, daß sich das Reaktionsgleichgewicht nicht in der Richtung der Bildung von Schwefelsäure und Jodwasserstoff verschob, sondern sich beliebig einstellte und, soweit man aus dem Analysenbefund schließen konnte, sogar recht weit zuungunsten der Bildung der sauren Komponenten lag.

Es war aus diesem Grunde erforderlich, durch Zusätze geeigneter Chemikalien das Reaktionsgleichgewicht völlig nach rechts zu verschieben, was nur durch Zerstörung oder Bindung der sauren Anteile zu erreichen war. Hierbei zeigten sich neue Schwierigkeiten, denn wenn man in homogener Phase arbeiten wollte, was unbedingt anzustreben war, fanden sich keine geeigneten anorganischen Verbindungen, die Jodwasserstoff und Schwefelsäure zu binden vermochten, die aber zugleich wasserfrei und alkalisch waren und sich in Gemischen von SO_2 , Benzol oder Alkohol und Jod leicht lösten, ohne Zwischenreaktionen mit Jod und Wasser zu geben und die Hauptreaktion zu stören. Von organischen Stoffen wurden schließlich die Amine, insbesondere Anilin und Pyridin für geeignet befunden, die noch dazu die günstige Eigenschaft haben, mit SO_2 Anlagerungsverbindungen mit niedrigem SO_2 -Dampfdruck zu bilden. Sie werden von den in Frage kommenden Stoffen in der Kälte in absehbarer Zeit nicht angegriffen, sind in den meisten Lösungsmitteln, besonders aber in Benzol, Alkoholen und SO_2 leicht löslich und binden infolge ihrer basischen Eigenschaften Jodwasserstoff und Schwefelsäure. In der Wärme allerdings setzen sich die Amine mit SO_2 um, und schon aus diesem Grunde war es nicht angängig, bei Aminzusatz auf eine Titration der gebildeten Schwefelsäure, wie oben beschrieben, hinzuarbeiten oder auf eine Bestimmung des an Jodwasserstoff oder Schwefelsäure gebundenen Pyridins, da zur Abtrennung von Jod und SO_2 ein Erwärmen unerlässlich gewesen wäre. Das Ziel bildete also wieder die maßanalytische Bestimmung durch direktes Ablesen des Jodverbrauchs. Die zu verwendende Lösung mußte zusammengesetzt werden aus den Mengen, die sich durch folgende Gleichung ergeben:



SO_2 und Pyridin sind also für die Reaktion unerlässlich, und ein Mangel eines dieser Stoffe würde die Bestimmung unmöglich machen; aber sie dürfen im Überschuß vorhanden sein. Aus diesem Grunde wurde das Dreifache der theoretischen Menge an SO_2 verwendet und, um die ganze SO_2 sicher zu binden, wiederum $\frac{1}{3}$ der dann erforderlichen Pyridinmenge im Überschuß. Die Zusammensetzung stellt sich wie folgt dar:

790 g Pyridin + 192 g flüssiges Schwefeldioxyd + 254 g Jod
gelöst in 5 l wasserfreiem Lösungsmittel.

Diese Menge ist 36 g Wasser äquivalent, oder 1 cm³ der Lösung entspricht etwa 7,2 mg H₂O. Enthielt eine Komponente des Gemisches noch Feuchtigkeit, so erfolgte beim Lösen naturgemäß ein gewisser Jodverbrauch, und die fertige Lösung hatte einen wesentlich geringeren Titer. Die ersten Versuche wurden mit Benzol als zuzusetzendem Lösungsmittel gemacht. Dabei stellte sich heraus, daß nicht nur SO₂ und Gemische von SO₂ mit organischen Lösungsmitteln, sondern die verschiedenartigsten Flüssigkeiten titriert werden konnten. In manchen Fällen zeigten sich aber feste Abscheidungen der gelben Anlagerungsverbindung (C₅H₅N)₂SO₂. Auch die Benzollösung selbst neigte zu solchen Abscheidungen, welche die Erkennung des Endpunktes der Titration erschwerten. Diese Störung wurde durch Zusatz von wasserfreiem Methylalkohol behoben, und so erwies es sich in der Folge als zweckmäßig, die oben genannten Chemikalien allgemein in wasserfreiem Methylalkohol zu lösen.

Diese Lösung konnte dann zur Wasserbestimmung in sehr vielen Stoffen wie Aceton, Alkohol, Benzin, Benzol, SO₂, sowie deren Mischungen usw. verwendet werden. Bei der Titration von hellen Mineralölen, deren Raffinaten und Crackbenzin trat bei der Titration Bildung zweier flüssiger Phasen auf. Da aber auch in diesem Falle zum mindesten eine begrenzte Mischbarkeit vorhanden war, konnte auf scharfen Umschlag von Gelb nach Braun titriert werden. Man brauchte deshalb heterogene Systeme nicht zu vermeiden, sondern titrierte, bis die untere Phase sich braun färbte. Natürlich kann man durch Zusätze von Alkoholen, Benzol, Aceton oder anderen Stoffen, deren Wassergehalt man gesondert ermittelt, auch im homogenen System arbeiten.

Herstellung der Lösung:

Der zur Lösung dienende Methylalkohol wird einige Zeit mit frisch entwässertem Kupfersulfat geschüttelt und dann abdestilliert. Das Pyridin läßt sich auf diese Weise nicht wasserfrei erhalten. Man läßt es einige Stunden mit gepulvertem Calciumhydrid stehen und destilliert es dann ab. Natürlich lassen sich auch andere geeignete Methoden zur Entwässerung verwenden, z. B. Erhitzung mit CaO am Rückflußkühler und Abdestillieren der entwässerten Flüssigkeit. Das Jod wird in der abgemessenen Menge Methylalkohol aufgelöst, dann setzt man das erforderliche Volumen Pyridin zu, schüttelt um und gibt zuletzt vorsichtig die flüssige SO₂ zu dem Gemisch. Dabei ist es selbstverständlich, daß unnötige Berührung der wasserfreien Flüssigkeiten mit der Luft vermieden wird, daß man trockene Gefäße verwendet und zur Aufbewahrung der Lösungen sich nur guter Glasstopfenflaschen bedient.

Natürlich kann die SO₂ auch als Gas eingeleitet werden, anstatt sie als Flüssigkeit zuzugeben. Es tritt aber bereits beim Mischen flüssiger SO₂ mit Pyridin starke Wärmeentwicklung auf. Beim Einleiten von gasförmiger SO₂ erhöht sich diese noch um die Kondensationswärme der SO₂, so daß unbedingt gut gekühlt werden muß.

Der Titer der Lösung wird mit möglichst weitgehend entwässertem Methylalkohol bestimmt. Man titriert eine Menge von 10 cm³, bis der Umschlag von Gelb nach Braun deutlich vorhanden ist und liest die verbrauchten cm³ Jodlösung ab (Mittelwert von mehreren Bestimmungen). Dann versetzt man 1/2 l dieses Methylalkohols mit einer genau gemessenen oder gewogenen Menge Wasser, z. B. 5 cm³, und titriert davon wiederum 10 cm³. Die Differenz der beiden Werte gibt an, wieviel cm³ der Jodlösung auf die bekannte, in die zweite Methylalkoholprobe eingemessene Wassermenge entfallen. Man errechnet aus diesem Wert, wieviel mg Wasser 1 cm³ der Jodlösung entspricht und kann nun weiterhin den wahren Wassergehalt einer Methylalkoholprobe feststellen. Eine solche wasserhaltige Methylalkoholprobe wird sorgfältig

verschlossen aufbewahrt, um damit bisweilen den Titer der Jodlösung oder einer neu bereiteten Jodlösung zu kontrollieren.

Wasserbestimmungen nach dieser Methode werden zweckmäßig in möglichst kleinen Gefäßen (100 cm³ Erlenmeyer) durchgeführt, denn die durch die Titration völlig wasserfrei werdenden Flüssigkeiten ziehen begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, und man muß daher das Luftvolumen in den Gefäßen klein halten. Sind die Gefäße nicht völlig trocken, so spült man sie mit einer kleinen Menge der Jodlösung aus, die dabei braun gefärbt bleiben muß. Auch ist es angebracht, die Bestimmung recht schnell durchzuführen und auf einen deutlichen Umschlag nach Braun zu titrieren, was bereits nach kurzer Übung gelingt.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Maß- analytisch gef. Vol.-% H ₂ O	Calcium- hydrid gef. Vol.-% H ₂ O	Errechnet Vol.-% H ₂ O
Feuchtes Benzol	0,043	0,046	—
Trockenes Benzol mit ge- messener Wassermenge ver- setzt	0,031	—	0,034
SO ₂ flüssig	0,012	0,012	—
Benzol—SO ₂ 75:25	0,031	0,030	0,033
Benzol—SO ₂ 50:50	0,023	0,020	0,027
Benzol—SO ₂ 25:75	0,017	0,015	0,020
Methylalkohol mit gemessener Wassermenge versetzt....	1,05	geht nicht	1,05
50 cm ³ Benzol + 50 cm ³ SO ₂ + 10 cm ³ CH ₃ OH	0,115	geht nicht	0,118
Benzol, wasserarm	0,016	0,009*)	—
Kerosen-Extrakt	0,023	0,009*)	—
Transformatoröl	0,008	—	—
Dasselbe zweimal mit 100 % getrocknetem Methanol aus- geschüttelt und das Metha- nol titriert	0,006	—	—
Aceton mit gemessener Wassermenge versetzt....	0,250	geht nicht	0,249
Benzol + SO ₂ + Extrakt + Methylalkohol	0,088	geht nicht	0,090
Crackbenzin Schnitt 75—100°	0,019	0,007*)	—
Jodzahl 132			
Crackbenzin + Benzol 50:50	0,035	0,027	0,030

*) Man erhält höhere Werte, wenn man das CaH₂ längere Zeit unter kräftigem Rühren einwirken läßt.

Die Reaktion ist so empfindlich, daß eine zu Ende titrierte Probe, die deutlich braun aussieht, bei leichtem Blasen der Atemluft gegen den Flaschenhals sofort wieder in Gelb umschlägt. Deshalb ist auch ein besonderer Indicator überflüssig. Bewahrt man die Jodlösung in gut verschlossenen Flaschen auf, so nimmt ihr Titer innerhalb einiger Wochen langsam ab, wahrscheinlich durch Substitution von Wasserstoff durch Jod. In der Bürette kann die Lösung innerhalb eines Tages ohne neue Titerstellung verwendet werden, wenn die Bürette locker mit einem Glas bedeckt oder durch ein Röhrchen mit P₂O₅ geschützt ist. Bei längerem Stehen ist in jedem Fall der Titer mit Methylalkohol neu zu stellen, was ja sehr schnell gemacht werden kann.

Die angegebene Konzentration der Jodlösung entspricht einem mittleren Verwendungszweck. Man kann sie

dem praktischen Gebrauch anpassen. Titriert man beispielsweise laufend nur flüssige SO_2 oder Benzol- SO_2 -Mischungen mit Wassergehalten von 0,1 bis 0,01 %, so wendet man von diesen zweckmäßig eine Menge von $\sim 50 \text{ cm}^3$ an und benutzt eine Jodlösung, die pro cm^3 etwa 1–2 mg Wasser entspricht. Man verwendet daher in diesem Fall zur Herstellung der Lösung mehr Methylalkohol als oben angegeben. Titriert man jedoch laufend Bleicherden mit Wassergehalten von 10–20 %, so würde man 0,2–0,5 g einwiegen und mit höher konzentrierter Jodlösung arbeiten.

Tabelle I zeigt die Wassergehalte verschiedener Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische, die nach obiger Methode bestimmt wurden. Vergleichsweise sind daneben die Analysenwerte nach der Calciumhydrid-Methode angeführt, sowie die theoretisch vorhandenen Wassergehalte. Man sieht die gute Übereinstimmung der maßanalytisch ermittelten Werte mit dem wahren Wassergehalt.

Die Calciumhydrid-Methode von Broche und Scheer¹⁾ wurde von uns etwas abgeändert und damit besonders der Wasserbestimmung in Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck, wie SO_2 , angepaßt. Eine Probe wurde mit CaH_2 in einer kleinen Bombe geschüttelt, aus der vorher die Luft mit SO_2 oder CO_2 verdrängt worden war. Der gebildete Wasserstoff wurde über KOH in einer Gasbürette aufgefangen und aus seinem Volumen der Wassergehalt errechnet. Selbstverständlich wurde auch die Luft aus den Schlauchverbindungen vorher in geeigneter Weise durch CO_2 verdrängt. Bei sehr wasserarmen Gemischen wurden höhere Werte erhalten, wenn man durch Rührung für besseren Kontakt zwischen Flüssigkeit und CaH_2 Sorge trug.

Bei den Flüssigkeitsgemischen, die Methylalkohol oder Aceton enthielten, war die Calciumhydrid-Methode nicht anwendbar, da die Wasserstoffentwicklung durch chemische Reaktion dieser Stoffe mit dem CaH_2 nicht zum Stillstand kam.

Besonders interessant erscheinen die letzten Versuche der Tabelle der Wasserbestimmung in Crackbenzin, welches einen hohen Gehalt an ungesättigten Körpern enthält. Sie zeigen, daß von den olefinischen Körpern in absehbarer Zeit kein Jod aus der Lösung addiert wurde, so daß selbst in diesen Stoffen die maßanalytische Wasserbestimmung leicht und schnell durchgeführt werden kann.

Viele technisch wichtige Flüssigkeiten und Gemische, darunter auch solche, deren Wassergehalt sonst gar nicht oder nur sehr umständlich bestimmt werden kann, lassen sich also nach der angeführten Methode schnell und recht genau maßanalytisch bestimmen.

Wasserbestimmung in festen Körpern:

Die oben beschriebene Methode ist weiterhin noch anwendbar auf die Wasserbestimmung in festen Stoffen. Insbesondere wurden Versuche mit kristallwasserhaltigen Salzen und mit Bleicherde verschiedenen Wassergehaltes gemacht. Auch Stärke ließ sich titrieren. Man verfährt dabei so, daß der feste Stoff fein gepulvert angewendet wird. Auch breiige Körper können ohne weiteres untersucht werden. Man wägt 0,1–0,5 g in einen trockenen kleinen Erlenmeyerkolben ein und schwemmt die Substanz mit 5–10 cm^3 möglichst wasserfreiem Methylalkohol auf, dann titriert man auf Braunfärbung, zieht von dem erhaltenen Wert die Kubikzentimeter ab, die dem verwendeten Methylalkohol entsprechen, und kann ohne weiteres den Prozentgehalt der Substanz an Wasser berechnen.

In Tabelle 2 sind die Titrationsergebnisse einiger fester Körper angeführt:

Die maßanalytisch erhaltenen Werte stimmen also gut mit den Werten überein, die man gravimetrisch nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 120° erhält. Es fällt besonders auf, daß Kupfersulfat mit 5 Wasser ganz wie im Trockenschrank bei 120° auch bei der Titration 4 Wasser abgibt und in $\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ übergeht. Bekanntlich ist das letzte Wasser im Kupfersulfat sehr fest gebunden und wird erst bei Temperaturen über 200° abgespalten. Aus diesem Versuch geht insbesondere hervor, daß die Jodlösung nur mit Wasser reagiert, welches nicht allzu fest gebunden ist, so daß es erklärlich erscheint, daß die Lösung nicht wie viele scharf wasserentziehende Körper, z. B. Phosphor-pentoxyd, organische Stoffe, durch Wasserabspalten chemisch verändert, so daß es auch möglich ist, chemisch nicht allzu stabile Körper, wie Aceton, Alkohole usw., zu titrieren. Kristallwasser hingegen ist in den meisten Fällen nur sehr locker angelagert und kann daher ebenso wie adsorbiertes Wasser leicht bestimmt werden.

Tabelle 2.

Stoff	Titriert Gew.-% H_2O	Trocken- schrank 120° Gew.-% H_2O	Errechnet Gew.-% H_2O
Terrana Bleicherde . . .	15,6	15,5	—
Terrana, mit Wasser ver- setzt	22,4	22,6	—
Terrana, getrocknet . . .	1,6	0	—
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	28,6 gibt	28,6 gibt	28,9 gibt
	$\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$
CaCO_3	0,23	0,24	—

Wasserbestimmung in dunkelgefärbten Stoffen:

Die Erkennung eines Farbumschlages bei der Titration von Gelb nach Braun setzt natürlich voraus, daß wasserhelle oder wenig gefärbte Flüssigkeiten titriert werden. Haben die zu analysierenden Stoffe sehr starke Eigenfärbung, so stößt die Erkennung des Umschlages auf Schwierigkeiten. Wir konnten den Wassergehalt von Transformatorenölen und hellen Mineralölextrakten mit einiger Aufmerksamkeit gerade noch titrieren. Dunklere Öle jedoch ließen sich nicht direkt mit der Jodlösung analysieren. In solchen Fällen wurde das Öl zweimal mit 100 % wasserfreiem Methylalkohol ausgeschüttelt und dann der Alkohol titriert. Auch andere wasserentziehende Flüssigkeiten, wie Aceton usw., sind hierfür brauchbar.

Vielleicht läßt sich auch ein elektrisches Titrierverfahren auf der Reaktion aufbauen, so daß man dann dunkle Flüssigkeiten direkt analysieren kann.

Es versteht sich von selbst, daß man Stoffe, die unmittelbar mit elementarem Jod reagieren, nach der beschriebenen Methode nicht auf Wassergehalt untersuchen kann.

Zusammenfassung:

Es wird eine neue Methode beschrieben, den Wassergehalt der verschiedenartigsten Flüssigkeiten maßanalytisch zu bestimmen. Dies geschieht mit Hilfe von SO_2 in methylalkoholischer Lösung auf Grund folgender Reaktion: $2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HJ}$. Durch Zusatz von Pyridin werden Jodwasserstoff und Schwefelsäure gebunden, und die Wasserbestimmung erfolgt durch direktes Ablesen des Jodverbrauchs bei der Titration. Auch feste Stoffe und dunkelgefärbte Flüssigkeiten lassen sich analysieren. Aus Vergleichsanalysen geht die erzielbare Genauigkeit der Methode hervor, die in erster Linie für die Wasserbestimmung zur Betriebskontrolle technischer Anlagen entwickelt wurde. [A. 60.]

¹⁾ H. Broche u. W. Scheer, Brennstoffchemie 13, 281 [1932].