

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
66. Jahrgang · Nr. 5 · Seite 121–164 · 7. März 1954
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung^{*)}

Von Dr. ERNST EBERIUS,
A.G. für Zinkindustrie vorm. W. Grillo, Duisburg-Hamborn

Sowohl in der anorganischen wie organischen Chemie hat sich die Karl-Fischer-Methode als elegantes und genaues Wasserbestimmungsverfahren bewährt. Darüber hinaus wird sie seit einigen Jahren zusätzlich zur Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen verwendet. Hier wird eine knappe Übersicht über Grundlagen und Anwendungen gegeben; Einzelheiten finden sich in der demnächst erscheinenden gleichnamigen Monographie

Grundlagen

Die Allgegenwart des Wassers bedingt, daß seine quantitative Bestimmung eine in mannigfacher Abwandlung immer wiederkehrende Aufgabe des Laboratoriums ist. Eine exakte Wasserbestimmung ist keineswegs einfach.

Überblickt man kritisch die Vorzüge und Nachteile der Methoden, so erhebt sich der Wunsch nach einem Verfahren, das folgenden Bedingungen gerecht wird. Das Wasser muß bestimmbar sein:

1.) unabhängig vom Aggregatzustand der Substanz, 2.) über einen weiten Konzentrationsbereich, 3.) spezifisch und unbeeinflußt durch Begleiter, sekundäre Umsetzungen und äußere Einflüsse, 4.) mit geringem apparativem Aufwand, 5.) schnell und ohne zeitraubende Vorbereitungen, 6.) bei Zimmertemperatur, 7.) reproduzierbar und genau.

Diesen Bedingungen genügt die *Karl-Fischer*-Methode in erstaunlicher Weise. Als maßanalytisches Verfahren gestattet sie die Titration des Wassers mit dem gleichen bescheidenen Aufwand an Apparaten und der gleichen Schnelligkeit und Genauigkeit, welche die Maßanalyse vor anderen analytischen Verfahren auszeichnet. In weitaus den meisten Fällen spricht sie spezifisch auf das Wasser an, das frei oder gebunden, in geringen oder hohen Gehalten in chemischen Verbindungen, Naturprodukten und technischen Erzeugnissen mit *Karl-Fischer*-Lösung bestimmbar ist. Hierzu kommt die Anwendung in der organischen Analyse zur Bestimmung funktioneller Gruppen.

Natürlich sind auch der *Fischer*-Methode in ihrer einfachsten Ausführung, der unmittelbaren Titration der wasserhaltigen Substanz mit *Karl-Fischer*-Lösung, Grenzen gesetzt. Stark reduzierende oder stark oxydierende oder mit den vier Bestandteilen der Lösung: Jod, Schwefeldioxyd, Pyridin und Methanol reagierende Substanzen, z. B. Peroxyde, Aldehyde, Mercaptane, Alkalien und bestimmte Säuren beeinträchtigen die direkte Wasserbestimmung. Doch sind auch hier Wege gefunden, diese Störungen ohne Komplikationen zu beheben, so daß diese geringen Einschränkungen der allgemeinen Anwendbarkeit der Methode keinen Abbruch tun. Z. B. sei die Wasserbestimmung in konz. Schwefelsäure genannt. Es ist unmöglich, den Wassergehalt in Schwefelsäuren mit 96–99,5% Monohydrat durch unmittelbare Titration der Probe mit *Fischer*-Lösung zu ermitteln, weil die Schwefelsäure das

Methanol der *Fischer*-Lösung unter Wasserbildung verestert und dadurch ein zu hoher Wassergehalt vorgetäuscht wird. Bindet man jedoch die Schwefelsäure mit einem Überschuß von Pyridin, so kann das Wasser in der nunmehr vorliegenden Lösung von Pyridiniumsulfat in Pyridin reproduzierbar und genau titriert werden. Dieses Beispiel zeigt zugleich, wie groß das Wasserbindevermögen der *Fischer*-Lösung ist.

Ferner eröffnen sich interessante Möglichkeiten zum Studium der Chemie in nichtwässrigen Lösungen, bei denen die Umsetzung mit den charakteristischen Komponenten der *Fischer*-Lösung, dem Oxydationsmittel Jod und dem Reduktionsmittel Schwefeldioxyd, neue Erkenntnisse zu vermitteln vermag.

Das Nebeneinander dieser chemischen Antipoden in einer Lösung wirft die Frage nach dem Chemismus der Lösung selbst, nach der Titerbeständigkeit und nach den Vorgängen bei der Umsetzung mit Wasser auf. Statt daß nach den Erfahrungen der altgewohnten analytischen Chemie, bei der die Anwesenheit von Wasser eine Gegebenheit ist, die *Fischer*-Lösung bereits beim Zubereiten sofort vergeht, erhält man bei Verwendung besonders sorgfältig gereinigter und möglichst wasserärmer Bestandteile eine Lösung von guter bis vorzüglicher Titerbeständigkeit. Eine zweckmäßige Zusammensetzung lautet z. B.

| Substanz | g | ml | Mole |
|------------------|---------|----------|------|
| Jod | 84 | 17 | 0,33 |
| Schwefeldioxyd . | 64 | 45 | 1,0 |
| Pyridin | 265 | 270 | 3,3 |
| Methanol | 530 | 670 | 16,5 |
| | ca. 950 | ca. 1000 | |

Statt die Lösungen selbst anzusetzen, sind sie auch käuflich zu erhalten, wobei entweder die fertige Lösung geliefert wird, oder zwei Lösungen, getrennt nach Jod und Schwefeldioxyd, die vor dem Gebrauch vereinigt werden.

Zu der eigentümlichen, grundlegenden Kombination gelangte *K. Fischer*¹⁾, indem er versuchte, das Gleichgewicht der Umsetzung $\text{SO}_2 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HJ}$

durch Zusatz organischer Basen, z. B. Anilin und Pyridin, nach rechts zu verschieben, um durch Titration mit Jod, enthalten in einem organischen Lösungsmittel, geringe Mengen Feuchtigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd zu bestimmen. Nachdem er statt des zuerst als Lösungsmittel verwendeten Benzols, das die Erkennung des Umschlags

^{*)} Monographie Nr. 63: E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Umfang 138 Druckseiten mit 38 Abbildungen und 83 Tabellen. Preis DM 12,80. Vorbestellungen an Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 48, 394 [1935].

von gelb nach braun durch das Abscheiden gelblicher Benzol-Schwefelsäure-Verbindungen stört, wasserfreies Methanol und statt des Anilins das vorteilhaftere Pyridin gewählt und als vierte Komponente Schwefeldioxyd zugefügt hatte, war die eigentliche *Fischer*-Lösung geschaffen, die nicht nur für den speziellen Zweck, sondern für die Wasserbestimmung im allgemeinen brauchbar war. In dieser Lösung dienen Jod und Schwefeldioxyd der Umsetzung mit dem zu bestimmenden Wasser unter Bildung von Jodwasserstoff und Schwefelsäure. Das Pyridin bindet einerseits das sonst aus der Lösung entweichende Schwefeldioxyd, andererseits die sauren Reaktionsprodukte unter Begünstigung des quantitativen und praktisch momentanen Ablaufs der Umsetzung. Das Methanol ist gleicherweise ein vorzügliches Lösungsmittel für das Jod, den Schwefeldioxyd-Pyridin-Komplex und für die Pyridiniumsalze des Jodwasserstoffs und der Schwefelsäure. Daß dem Methanol noch eine andere Funktion zukommt, wurde erst später offenbar. Hinsichtlich dieser Funktion sowie der Präparation der Lösung, der Haupt- und Nebenreaktionen, der Anlagerungsverbindungen usw. sei auf die Originalveröffentlichung verwiesen.

Bei der *Fischer*-Titration ist der Endpunkt der Titration kenntlich durch die Faränderung der durch den Verbrauch des Wassers gelb gewordenen Lösung nach braun. Man bemüht sich, einen geeigneten Indikator zu finden, der den an sich gut erkennbaren Umschlag auch in Lösungen mit Eigenfärbung krasser gestaltet²⁾. Bei stärker gefärbten Lösungen werden photometrische und elektrometrische Verfahren, z. B. die Dead-Stop-Methode, angewandt. Hierfür sind von der Industrie vorzügliche Titrationsgeräte entwickelt worden, so daß nicht nur die Schwierigkeiten, die mit der Präparation der Lösung verbunden waren, sondern auch apparative Hindernisse bei der Bewältigung bestimmter Aufgaben, z. B. bei Mikrobestimmungen, beseitigt sind.

Anwendungen

Die vielfältige Anwendbarkeit der *Fischer*-Methode im Bereich der anorganischen Chemie gestattet nicht nur die Bestimmung des Adsorptionswassers in kristallwasserfreien Salzen, sondern auch die Bestimmung des gebundenen Wassers in Salhydraten, sowie das getrennte Erfassen des in einem Salz in beiden Bindungsarten vorliegenden Wassers. Die zeitraubende und apparativ umständliche Art der Bestimmung des Wassers in Säuren durch Absorption nach deren Verflüchtigung, z. B. in flüssigem Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Cyanwasserstoff, ist jetzt durch Titration der flüssigen Säuren ebenso möglich wie die Wasserbestimmung in Schwefelsäure und Mischsäure, deren Wassergehalt bisher nur durch azidimetrische Bestimmung und anschließende Differenzbildung zu 100% bzw. azidimetrisch und unter Zuhilfenahme des Nitrometers und Differenzbildung bestimmbar war. Die Umsetzungen der *Fischer*-Lösung selbst mit anorganischen Metallverbindungen erschließen interessante Ausblicke auf dem Gebiet der Metallchemie. Ihre Bearbeitung ist noch in vollem Gange.

Die Anwendung im Bereich der organischen Chemie ist zweifacher Art. Sie umfaßt die Wasserbestimmung an sich, sei es freies oder gebundenes Wasser in Salzen oder die Bestimmung des Wassers in Kohlenwasserstoffen, Halogeniden, Alkoholen, Aminen, Aldehyden und Ketonen, Carbonsäuren und deren Verbindungen, Schwefel-Verbindungen usw. Bemerkenswert ist die Vereinfachung der experimentellen Aufstellung von Zwei- und Mehrstoff-Diagrammen, wenn Wasser völlig gelöst oder phasenbildend vorliegt.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 592 [1952].

Ferner umfaßt sie die quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen, wie sie in den USA seit 1940 von einigen Analytikern gepflegt wird, die sich um die Entwicklung der *Fischer*-Methode zur allgemeinen Anwendung im wissenschaftlichen und im Betriebslaboratorium besondere Verdienste erworben haben. Bei der Umsetzung der funktionellen Gruppen mit geeigneten Partnern und unter Einhaltung bestimmter Arbeitsvorschriften wird Wasser entweder gebildet oder verbraucht. Der Zuwachs oder der Verlust wird durch Titration mit *Fischer*-Lösung ermittelt und an Hand der Reaktionsgleichung in quantitative Beziehung zur funktionellen Gruppe gesetzt. Voraussetzungen sind der quantitative Ablauf der Reaktion, der Ausschluß von Nebenreaktionen, glatter Verlauf bei Temperaturen unterhalb des Verflüchtigungs- oder Zersetzungsbeginns einer der mitwirkenden Komponenten und erträgliche Reaktionszeiten. Da die Substanzen nie wasserfrei, sondern nur wasserarm sind, läuft stets eine Blindprobe nebenbei. Nach dieser, nach kurzzeitigem Einarbeiten rasch und sicher arbeitenden Methode können bisher bestimmt werden: Hydroxyl-, Aminoalkohol-, Peroxyd-, Carboxyl- und Carbonyl-Gruppen, Säureanhydride, prim. und sek. Amine und Nitrile. Amide lassen sich noch nicht befriedigend bestimmen. Mercaptane und Thio-Verbindungen werden direkt mit *Fischer*-Lösung titriert.

Ein weites Feld bieten der *Fischer*-Methode die Rohstoffe und Erzeugnisse der industriellen Chemie sowie die Naturprodukte. Das hartnäckig und in großer Menge von Bleicherden und Trockenmitteln festgehaltene Wasser läßt sich ebensogut bestimmen wie die schwach gebundene und geringe Feuchtigkeit von Mineralen und Erzen. Das Wasser in den meist hydrophoben Lacken und Farben, ätherischen Ölen und Kunststoffen ist noch in Spuren, also unter 0,01%, erfassbar und zwar ohne das Erhitzen der Proben, was bei den üblichen Trocknungsmethoden oder auch bei der Heißextraktion zu beachtlichen Fehlern durch Verflüchtigen oder durch chemische Veränderungen der Substanz führen kann. Eines der ersten Anwendungsbiete in der Praxis war die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, die bisher eine Domäne der durch Konvention geregelten Wasserbestimmung war. Auf Empfehlung oder nach Vorschrift der jeweiligen Verbände und Fachausschüsse ist statt dessen schon vielfach die *Fischer*-Methode eingeführt. Sie hat sich bei der Untersuchung von Molkereiprodukten, Fetten, Ölen, Margarine, Gemüsen, Früchten und Marmeladen, sowie von Cerealien, Stärke, Zucker, Kaffee und Kakao bewährt. Hier wäre auch die Untersuchung der empfindlichen Eiweißstoffe zu nennen.

Mit Erfolg wurde die *Fischer*-Lösung bei der Untersuchung von Substanzen angewandt, deren Wasserabgabe eine Funktion des Durchtritts durch die Zellwände ist, z. B. Holz, Baumwolle, Cellulose, Papier und Leder.

Die für die Bewertung und Weiterverarbeitung wichtige Wasserbestimmung in festen und flüssigen Brennstoffen und Mineralölen wird mit der *Fischer*-Methode zweckmäßig dort vorgenommen, wo die Kenntnis des „wahren“ Wassergehalts von Interesse ist, oder andererseits sehr geringe Wassergehalte mit großer Präzision bestimmt werden müssen, z. B. in qualifizierten Mineralölen mit Wasser in der Größenordnung der tausendstel Prozenten.

Daß für die Untersuchung von Schieß- und Sprengstoffen³⁾ die *Fischer*-Methode ganz besondere Vorzüge besitzt, ist im Hinblick auf die thermische und chemische Empfindlichkeit dieser labilen Körpergruppe ohne weiteres verständlich.

Eingeg. am 2. Februar 1954 [A 548]

³⁾ Vgl. E. Eberius, „Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer in der Sprengstoffchemie“; diese Ztschr. 64, 195 [1952].