

Zur Stöchiometrie bei Wasserbestimmungen nach Karl Fischer

Wolfgang Fischer und Karl-Dieter Krenn

Darmstadt, Merck KGaA, Forschung UBA

Eingegangen am 7. Februar bzw. 7. Mai 1996

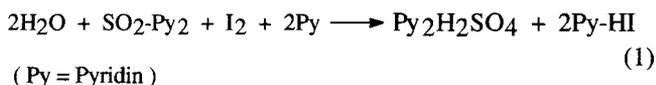
The Stoichiometry in the Determination of Water Using Karl Fischer Reagent

Abstract. The stoichiometry of the Karl Fischer reaction is not unambiguous. The titer of a Karl Fischer solution rises with the amount of water, because sulphur trioxide which is formed as an intermediate consumes water too. An 1:1-stoichiometry ($\text{H}_2\text{O}:\text{I}_2$) can be simulated by alcohols, because

these solvents also react with iodine and sulphur dioxide leading to additional consumption of iodine during the titration. This interpretation of the results of Karl Fischer titrations is supported by the isolation or identification of pertinent reaction products.

Für die Karl-Fischer-Reaktion (KF-Reaktion) wurden unterschiedliche Stöchiometrien beschrieben.

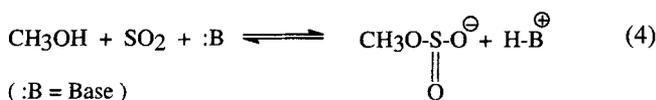
So formulierte Fischer [1] für den Ablauf der von ihm gefundenen Reaktion Gleichung (1) mit einem molaren Verhältnis von Wasser zu Iod wie 2:1.



In Methanol als Lösungsmittel wurde von Smith et al. [2] jedoch ein Verhältnis von 1:1 beobachtet, das durch folgende Reaktionsfolge erklärt wurde:

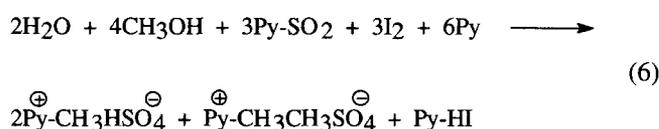


Auch von Verhoef und Barendrecht [3] wurde ein Verhältnis von 1:1 gefunden, jedoch anders gedeutet, vgl. (4), (5). Daneben wurden aber auch gebrochene Verhältnisse festgestellt; so von Sherman [4], der für sein



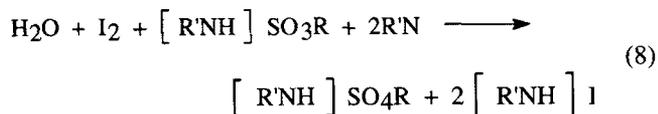
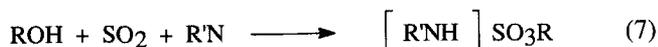
Reagenz in Abhängigkeit vom Lösungsmittel des Titrationsmediums unterschiedliche Titer fand.

Von Eberius [5] wurden nicht nur molare Verhältnisse von Wasser zu Iod von 2:1 bis 1:1 beobachtet und diskutiert, sondern auch solche, bei denen der Iodanteil höher war (z. B. 0.67:1). Er gab hierfür die Reaktionsgleichung (6) an und brachte zum Ausdruck, daß die KF-Reaktion wegen der Beteiligung des Methanols nicht streng stöchiometrisch verlaufen könne.



Der von uns vorgeschlagene Mechanismus [6, 7], der über Bisulfit und Schwefeltrioxid als Zwischenstufen abläuft, sollte wegen der Bildung des sehr reaktionsfähigen Schwefeltrioxids die gleiche Konsequenz haben. Weil der Anteil des Wassers, der mit dem Schwefeltrioxid reagiert, von den Reaktionsbedingungen abhängt, läßt sich keine allgemein gültige Reaktionsgleichung angeben.

Diesen Auffassungen stehen Veröffentlichungen gegenüber, die in methanolischer Lösung einen strikt stöchiometrischen Verlauf der KF-Reaktion ($\text{H}_2\text{O}:\text{I}_2 = 1:1$) fordern. Angeregt durch die Arbeiten von Verhoef und Barendrecht formulierte Scholz [8–10] die Reaktionen (7) und (8). Von Wünsch und Seubert [11] wurde diese Stöchiometrie durch quantitative gravimetrische Isolierung von Methylsulfat bestätigt.



Ergebnisse und Diskussion

In unseren Untersuchungen zur Stöchiometrie wurden eingewogene Wassermengen in Methanol, das Schwefeldioxid und eine geeignete Base enthielt, mit abgemessenen Iodmengen umgesetzt. Ähnliche Versuche sind zwar schon von Scholz beschrieben [9, 10] worden; aus ihnen leitete er jedoch Schlußfolgerungen ab, die sich gegenseitig ausschließen. Danach kann das Resultat einer Wasserbestimmung nach Karl Fischer von der Wassermenge abhängen. Zugleich schloß er auf einen eindeutig stöchiometrischen Verlauf. Wir haben deshalb die Versuche in ähnlicher Form wiederholt. Wichtig war dabei die möglichst genaue Erfassung der molaren Verhältnisse, in denen Iod und Wasser miteinander reagieren. Die Lösungsmittel unterschieden sich durch die Art der verwendeten Base. Der Titrant war in allen Fällen eine Lösung von Iod in Methanol, deren Gehalt genau bekannt war, wie auch der Wassergehalt des Titranten. Titriert wurde in einem Automaten mit nach außen abgeschlossenem Titriergefäß.

Die Titrationsergebnisse mit verschiedenen Reagenzsystemen sind als Mittelwerte in den Tabellen 1a und 1b für kleine (etwa 10 mg) und große Mengen Wasser (etwa 100 mg) zusammengestellt. Für den 10 mg-Wert wurde zusätzlich ein Blindwert bestimmt, der Auskunft über den maximalen Einfluß der Umgebungfeuchtigkeit geben sollte. Dieser Wert wurde bei einer erneuten Berechnung der molaren Verhältnisse berücksichtigt (letzte Spalte der Tabelle 1b).

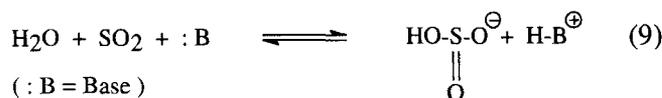
Aus den Daten der Tabellen 1a und 1b lassen sich zwei Trends erkennen: Die molaren Verhältnisse von Wasser zu Iod weichen etwas vom Verhältnis 1:1 ab: es wird meist etwas mehr Iod als Wasser verbraucht. Die Titer für 10 bzw. 100 mg Wasser lassen erkennen, daß die Titer für 100 mg Wasser immer höher sind als die für 10 mg Wasser. Wir werden nachfolgend diese beiden Trends getrennt betrachten.

Titeränderungen

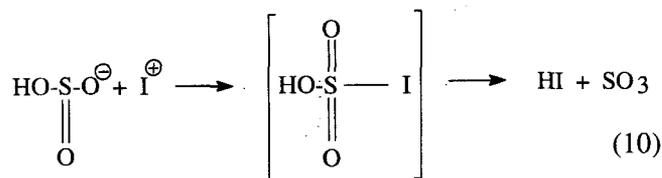
Die unterschiedlichen Titer bei der Bestimmung kleiner bzw. großer Wassermengen lassen sich mit dem intermediären Auftreten des reaktiven Schwefeldioxids beim Verlauf der KF-Reaktion deuten [6]. Danach reagiert das Wasser mit dem Schwefeldioxid und der Base IB des KF-Reagenzes zu Bisulfit:

Tab. 1a Titer einer methanolischen Iodlösung bei der Titration kleiner und großer Wassermengen in verschiedenen KF-Solvents

Base des KF-Solvents	mittlere Einwaage mg H ₂ O	mittlerer Verbrauch ml	Titer mg H ₂ O/ml
Diethanolamin	91.292	16.284	5.606 ± 0.006
	10.132	1.828	5.543 ± 0.036
Pyridin	91.452	16.326	5.602 ± 0.004
	10.194	1.836	5.552 ± 0.018
Imidazol	90.678	16.148	5.615 ± 0.008
	10.096	1.826	5.529 ± 0.014
Natriumacetat	91.550	16.370	5.593 ± 0.018
	10.106	1.878	5.381 ± 0.024



Das Bisulfit bildet mit positiviertem Iod [12] die in Substanz unbekannte Iodsulfonsäure, die schnell zu Iodwasserstoff und Schwefeltrioxid zerfällt:



Das Schwefeltrioxid reagiert in methanolischer Lösung bevorzugt zu Methylschwefelsäure bzw. Methylsulfat, mit gleichzeitig anwesendem Wasser aber auch zu Schwefelsäure bzw. Sulfat.

Die Reaktion des Schwefeltrioxids mit Wasser führt zu einer Abnahme der Wassermenge in der Probe während der Titration. Die Titeränderungen bei der Bestimmung von kleinen (10 mg) bzw. großen (100 mg) Wassermengen werden von uns so erklärt, daß beim Vorliegen von 100 mg ein größerer Anteil mit dem Schwefeltrioxid reagiert als beim Vorliegen von 10 mg. Damit steht weniger Wasser für die Bisulfitreaktion mit Iod zur Verfügung, und der errechnete Titer steigt. Grund für die unterschiedliche Wirkung kleiner und großer Wassermengen ist die Art der Iodzugabe bei einer Titration, die vor allem bei geringen Wassermengen schon vor dem eigentlichen Endpunkt zu einem örtlichen Überangebot von Iod führt und damit zu einer vollständigen Umsetzung des Wassers schon im ersten und zweiten Reaktionsschritt (zur Iodsulfonsäure).

Um Mißverständnissen vorzubeugen, ist der Begriff "große Wassermengen" zu präzisieren. Schon Verhoef et al. [13] berichten, daß bei Wasserkonzentrationen von 1 mol/l und darüber mit Störungen in der Stöchiometrie

Tab. 1b Molare Verhältnisse von Wasser zu Iod bei der Titration kleiner und großer Wassermengen in verschiedenen KF-Solvents

Base des KF-Solvents	Korr. Einwaage ^{a)} H ₂ O in mg	H ₂ O in mMol	Iod in mMol	mol. Verhältnis H ₂ O : I ₂	mol. Verhältnis ^{b)} H ₂ O : I ₂
Diethanolamin	92.302	5.128	5.129	0.9998 : 1	
	10.245	0.569	0.576	0.988 : 1	1.003 : 1
Pyridin	92.464	5.137	5.143	0.999 : 1	
	10.263	0.570	0.578	0.986 : 1	0.997 : 1
Imidazol	91.679	5.093	5.087	1.001 : 1	
	10.209	0.567	0.575	0.986 : 1	0.996 : 1
Natriumacetat	92.565	5.142	5.157	0.997 : 1	
	10.222	0.568	0.592	0.959 : 1	0.974 : 1

^{a)} korrigiert um den Wassergehalt des Titriermittels

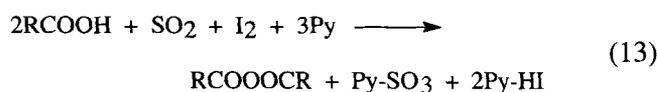
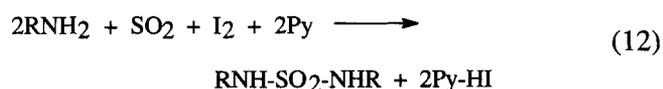
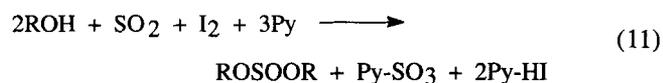
^{b)} mit Blindwert, der max. 0.02 bzw. 0.03 ml Titriermittel-Verbrauch beträgt

trie der KF-Reaktion zu rechnen ist. Bei der Vorlage von 40 ml Lösungsmittel entspricht dies einer Wassermenge von 720 mg. Die von uns unter diesen Bedingungen eingesetzte große Wassermenge 100 mg lag weit unter der von Verhoef angegebenen Grenzkonzentration. Entsprechend weit unterhalb dieser Konzentration ist deshalb schon mit Titeränderungen zu rechnen.

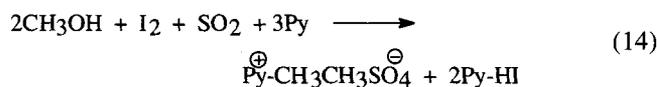
Diese Beobachtungen und ihre Deutung sind nicht ganz neu. Schon Bonauguri und Seniga [14] fanden, daß eine größere Wassermenge in Methanol relativ weniger KF-Lösung verbraucht als eine kleine Wassermenge in der gleichen Methanolvolumen bzw. daß eine größere Probe (gleichbleibende Wasserkonzentration in Methanol) relativ weniger KF-Lösung verbraucht als eine kleine Probe. Sie erklärten dies mit einer zunehmenden Reaktion des Wassers mit dem Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex.

Molares Verhältnis von Wasser zu Iod

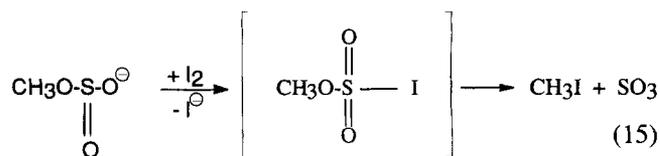
Der Befund, daß bei einer Karl-Fischer-Reaktion in methanolischer Lösung mehr Iod als Wasser verbraucht wird als der 1:1-Stöchiometrie entspricht, läßt sich, wenn man Störungen durch die Probe ausschließt, nur durch Fremdwassereinfluß und/oder durch Nebenreaktionen des KF-Reagenzes, die auch Iod verbrauchen, erklären. Solche Reaktionen sind bekannt. Die Arbeiten von Tokura und Mitarb. [15, 16] zeigen, daß Alkohole, Amine und Carbonsäuren in flüssigem Schwefeldioxid mit Iod und Pyridin reagieren können. Folgende Reaktionen wurden beschrieben:



Daß die erste Reaktion auch in alkoholischen KF-Reagenzien abläuft, wurde von Seubert und Wunsch [17] gezeigt. Wir konnten aus einem instabilen KF-Reagenz mit Anilin/Diethylether Sulfanilid isolieren [18]. Von Wunsch und Schöffski [19] wurde gefunden, daß unter bestimmten Bedingungen Imidazol als Base in KF-Einkomponentenreagenzien Iod verbraucht. Sie fanden Mono- und Diimidazol. Die ersten Beobachtungen über iodverbrauchende Nebenreaktionen in KF-Reagenzien sind aber älter. Schon Smith et al. [2] beschrieben folgende Umsetzung:



Wir deuten die Entstehung der beobachteten Produkte in folgender Weise. Methanol reagiert sehr ähnlich wie Wasser mit Schwefeldioxid und Iod – nur viel langsamer. Zuerst entsteht aus Methanol, Schwefeldioxid und Base Methylsulfit. Dieses addiert Iod zum unbeständigen Iodsulfonsäuremethylester (bisher in Substanz unbekannt), der schnell zu Methyljodid und Schwefeldioxid zerfällt, vgl. (15).



Ein ähnlicher Zerfall ist beim Chlorsulfonsäuremethylester beschrieben. Die methylierten Verbindungen – hier das *N*-Methylpyridiniumion – entstehen durch-

Einwirkung von Methyljodid, das Methylsulfat bildet sich aus Schwefeltrioxid und Methanol. Allerdings läßt sich eine direkte Methylierung durch den Iodsulfonsäuremethylester nicht ausschließen.

Es stellt sich damit die Frage, ob die bei der Zersetzung von KF-Einkomponentenreagenzien beobachteten Produkte auch schon im kurzen Zeitraum einer KF-Titration auftreten und so eine Erklärung für den zusätzlichen Iodverbrauch geben können. Dies erschien wahrscheinlich, denn nach [20] wies ein KF-Reagenz mit Methanol als Lösungsmittel und Imidazol als Base innerhalb von 2 Stunden einen Titerabfall von 30% auf.

Ein Teil der oben beschriebenen Titrationsversuche wurde deshalb wiederholt. Vom Solvent selbst, dem austitrierten Solvent und dem nach Zusatz von 100 mg Wasser austitrierten Solvent wurden jeweils Proben gezogen und mit Hilfe einer kombinierten Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß in den Solvents nur die eingesetzten Substanzen wiedergefunden werden konnten. Die austitrierten Solvents enthielten zusätzlich Methyljodid, Dimethylsulfid und zum Teil methylierte Basen. Leider gelang aber auf diesem Weg eine Unterscheidung zwischen iodverbrauchender Nebenreaktion und Fremdwasser nicht, da Wasser bekanntlich zur Bildung von Methylsulfat führt. Entsprechende Versuche zeigten, daß auch Methylsulfat und Iodid anstelle von Iod zu den gleichen Endprodukten führen kann. Es ist so schwer zu entscheiden, auf welchem Weg die methylierten Verbindungen entstanden sind. Es erwies sich als nötig, die Störung durch die Umgebungsfeuchtigkeit näher zu untersuchen.

Wir haben das jeweils für den 10 mg-Wasserwert durchgeführt, indem wir den Verbrauch bestimmten, den das austitrierte Solvent in der Zeit zeigte, die für die Titration von 10 mg Wasser benötigt wurde. Dieser Verbrauch sollte vor allem von der Umgebungsfeuchtigkeit hervorgerufen werden. Für die Berechnung des Verhältnisses in der letzten Spalte der Tabelle 1b wurde jeweils der größte gefundene Verbrauch eingesetzt. Die mit diesem Blindwert korrigierten molaren Verhältnisse von Wasser zu Iod zeigen, daß auch bei Berücksichtigung der Umgebungsfeuchtigkeit meistens immer noch mehr Iod als Wasser verbraucht wird. Wir betrachten diesen Befund als deutlichen Hinweis darauf, daß die oben beschriebene Nebenreaktion über Iodsulfonsäuremethylester auch während der kurzen Zeit einer Wasserbestimmung tatsächlich abläuft. Diese Reaktion führt bei KF-Titrationsen in Methanol zu einem zusätzlichen Iodverbrauch.

Stöchiometrie

Es ist klar, daß der Verbrauch von Wasser durch Schwefeltrioxid, der zu einer Erhöhung des Titers führt, den

Verbrauch von Iod durch Nebenreaktionen, der eine Erniedrigung des Titers bewirkt, ausgleichen kann. Wenn beide Effekte vergleichbare Größe annehmen, entsteht der Eindruck einer strengen 1:1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{I}_2$)-Stöchiometrie. Dies dürfte aber ein Sonderfall sein, von dem der Analytiker nicht weiß, wann er vorliegt. Im allgemeinen gilt deshalb, daß sich die Stöchiometrie der KF-Reaktion (wie auch der Titer eines KF-Titriermittels) mit den Versuchsbedingungen ändert. Dieser Befund hat natürlich Auswirkungen auf die Durchführung von KF-Titrationsen, wenn man hohe Genauigkeit und möglichst richtige Werte anstrebt. Da diese Auswirkungen aus ähnlichem Anlaß (Einfluß von Methanol) schon von Eberius und Kowalski [21] beschrieben wurden, soll hier nur die wichtigste Erkenntnis mit unseren Worten wiederholt werden: Bei Wasserbestimmungen nach Karl Fischer sind Titerbestimmung und Analyse unter möglichst gleichen Bedingungen (Lösungsmittelzusammensetzung, Wassergehalt) durchzuführen.

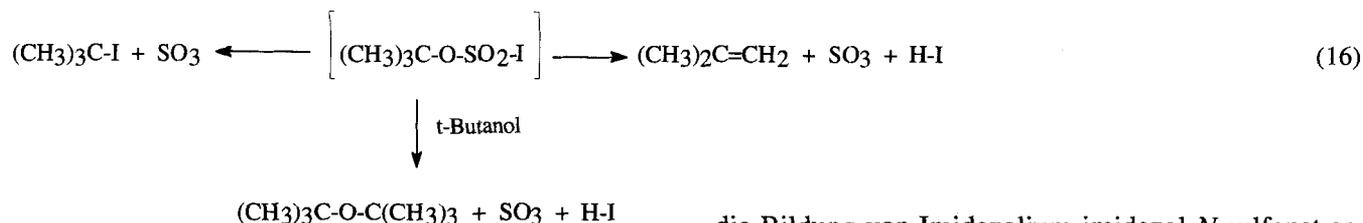
Stabilität von KF-Lösungen

Der zusätzliche Verbrauch von Iod während einer Wasserbestimmung nach Karl Fischer hängt, wie wir zu zeigen versucht haben, vom Ablauf von Nebenreaktionen und damit auch von der Stabilität der KF-Lösung selbst ab. Bekannt war seit Peters und Jungnickel [22], daß Ethylenglycolmonomethylether anstelle von Methanol zu stabileren KF-Reagenzien führt. Auch andere Alkohole ergeben stabilere KF-Reagenzien [8].

Als weniger stabil erwiesen sich KF-Lösungen in Benzylalkohol, 1-Phenylethanol und *t*-Butanol, die sich schneller zersetzen als eine entsprechende Lösung in Methanol. Tabelle 2 zeigt Vergleichsdaten zur Stabilität und die mit Hilfe von GC-MS nachgewiesenen Reaktionsprodukte. Offensichtlich bilden sich die intermediär entstehenden Iodsulfonsäurealkylester schneller und zerfallen leichter als der entsprechende Methyl-ester. Bei *t*-Butanol nehmen wir die Zerfallsreaktionen (16) an. Nicht ausschließen läßt sich, daß Olefin und Ether auch durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf *t*-Butanol entstanden sind. Das Olefin könnte aus dem Alkohol auch durch die thermische Belastung bei der GC-MS-Analyse entstanden sein. Diese Befunde lassen erwarten, daß bei Wasserbestimmungen nach Karl Fischer mit Reagenzien auf Basis dieser Alkohole die bei Methanol beobachteten Effekte in verstärktem Maß auftreten:

- höherer Iod- als Wasserverbrauch wegen stärkerer Eigenzersetzung der Lösung,
- größere Titerunterschiede für kleine bzw. große Wassermengen, infolge der geringeren Reaktionsfähigkeit der höheren Alkohole gegenüber Schwefeltrioxid.

Entsprechende Titrationsversuche in *t*-Butanol, deren Ergebnisse in Tabelle 3 festgehalten sind, bestätigen



Tab. 2 Zersetzungsgeschwindigkeiten von KF-Lösungen in verschiedenen Alkoholen und identifizierte Zersetzungsprodukte

Alkohol	Abnahme von [KI] in % nach		Zerfallsprodukte
	1 h	1 Tag	
Methanol	30	35	Methyliodid
Benzylalkohol	38	47	Benzyliodid
1-Phenylethanol	60	73	Dibenzylether 1-Phenyl-1-iodethan
t-Butanol	62	92	Styrol Bis-(1-Phenylethyl)-ether t-Butyliodid Methylpropen Di-t-butylether

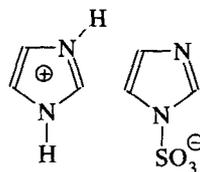
ten diese Vermutung. Leider konnten bei den Versuchen nicht die gleichen Bedingungen eingehalten werden wie bei den Titrationen in methanolischer Lösung.

Schwefeltrioxid-Anlagerungen

Die intermediäre Bildung von Schwefeltrioxid bei der Karl-Fischer-Reaktion in methanolischer Lösung konnte durch Abfangen der Substanz mit Dimethylsulfoxid nachgewiesen werden [23]. Außer Methanol und anderen Alkoholen bzw. Pyridin sollten aber auch weitere Lösungsmittel und Basen mit SO_3 reagieren und Anlagerungsprodukte bilden.

Die Chemie des Schwefeltrioxids ist gut bekannt und in Bezug auf organische Substanzen z. B. von Gilbert [24] zusammenfassend beschrieben worden. Wenn in der Lösung genügend freies Imidazol vorliegt, kann man

die Bildung von Imidazolium-imidazol-N-sulfonat erwarten:



Imidazoliumimidazol-N-sulfonat wurde schon von Mayers und Kaiser hergestellt [25]. Mayers und Kaiser beschrieben auch einige der Eigenschaften. Danach ist die Verbindung viel weniger solvolyseempfindlich gegen Wasser und Alkohol als z. B. der Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex. Deshalb sollte es möglich sein, sie aus KF-Ansätzen zu isolieren.

Imidazoliumimidazol-N-sulfonat wurde zum Vergleich wie von Mayers und Kaiser aus Schwefeltrioxid und Imidazol bzw. durch Umsetzung von Imidazol mit dem Pyridin-Schwefeltrioxid-Komplex hergestellt und auch in das Natriumimidazol-N-sulfonat-Monohydrat übergeführt. Bei den Isolierungsversuchen stellte sich nämlich heraus, daß sich die Natriumsalze (Iodid, Sulfat, Methylsulfat, Imidazol-N-sulfonat-Monohydrat) leichter trennen lassen als die entsprechenden Imidazoliumsalze.

Nachdem die Vergleichssubstanzen vorlagen, führten wir KF-Reaktionen in Acetonitril, Methanol bzw. einem Gemisch von Acetonitril und Methanol durch. Das Iod wurde portionsweise in fester Form zugesetzt. Gleichzeitig wurde auch das Wasser in verdünnter Lösung zudosiert, um seine Konzentration im Titriermedium niedrig zu halten.

Zur Aufarbeitung der Ansätze wurden erst die Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde jeweils mit Natronlauge umgesetzt, deren Menge auf die molar dreifache Menge des eingesetzten Iods berechnet war.

Tab. 3 Titer und molare Verhältnisse von Wasser zu Iod für kleine und große Wassermengen in t-Butanol

mittl. Einwaage H_2O in mg	mittl. Verbrauch ml	Titer mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$	korr. Einwaage ^{a)} H_2O in mg (mMol)	Iod mMol	mol. Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{Iod}$
76.316	17.918	4.259 ± 0.014	77.892 (4.327)	4.640	0.933:1
10.878	2.818	3.860 ± 0.060	11.126 (0.618)	0.730	0.847:1 ^{b)}

^{a)} korrigiert um den Wassergehalt des Titriermittels

^{b)} molares Verhältnis von Wasser zu Iod mit Blindwert: 0.875:1

Wir erwarteten, daß das bei der KF-Reaktion gebildete Schwefeltrioxid mit Methanol zu Methylschwefelsäure, mit Imidazol zu Imidazol-*N*-sulfonsäure und zu einem geringen Anteil mit Wasser zu Schwefelsäure reagiert. Diese Verbindungen sollten in der austitrierten Lösung als Imidazoliumsalze vorliegen und durch Zugabe von Natronlauge in die entsprechenden Natriumsalze überführt werden. Das Natriumimidazol-*N*-sulfonat-Monohydrat wurde beim ersten Ansatz in Acetonitril in fast quantitativer Ausbeute isoliert. Beim zweiten in einem Gemisch von Acetonitril und Methanol als Lösungsmittel und einem molaren Verhältnis von Methanol zu Imidazol wie 1:2 wurde Natriumimidazol-

Tab. 4a Titer einer Iodlösung in DMF bei der Titration kleiner und großer Wassermengen in KF-Solvents in DMF

Base	mittl. Einwaage mg H ₂ O	mittl. Verbrauch in ml	Titer mg H ₂ O/ml
Imidazol	93.436	15.772	5.924 ± 0.026
	10.304	1.742	5.915 ± 0.021
Pyridin	92.570	10.412	8.891 ± 0.075
	10.518	1.750	6.010 ± 0.034

N-sulfonat-Monohydrat in einer Ausbeute von 46% erhalten. Auch bei einem Ansatz in Methanol war Imidazol-*N*-sulfonat entstanden und konnte in geringer Menge isoliert werden. Wir betrachten dies als weiteren Nachweis dafür, daß Schwefeltrioxid während einer KF-Reaktion auch in methanolischer Lösung intermediär auftritt.

Die hohe Reaktionsfähigkeit des Schwefeltrioxids gegenüber Imidazol und die verhältnismäßig große Stabilität des gebildeten Salzes im Vergleich zum entsprechenden Pyridin-Schwefeltrioxid-Additionsprodukt ließen vermuten, daß die Verwendung von Imidazol auch in einem aprotischen Lösungsmittel eine weitgehende 1:1-Stöchiometrie zur Folge hat, wenn man das entste-

Tab. 4b Molare Verhältnisse von Wasser zu Iod bei der Titration kleiner und großer Wassermengen in KF-Solvents in DMF

Base	H ₂ O in mg ^{a)}	H ₂ O mMol	Iod mMol	mol. Verh. von H ₂ O:I ₂	mol. Verh. ^{b)} von H ₂ O:I ₂
Imidazol	95.802	5.322	4.968	1.071 : 1	
	10.565	0.587	0.549	1.069 : 1	1.135 : 1
Pyridin	94.132	5.230	3.280	1.595 : 1	
	10.853	0.603	0.549	1.098 : 1	1.144 : 1

^{a)} korrigiert um den Wassergehalt des Titriermittels

^{b)} mit Blindwert, der 0.10 bzw. 0.08 ml Titriermittel-Verbrauch betrug

hende Schwefeltrioxid durch ausreichende Mengen Imidazol abfängt.

Vom DMF ist bekannt, daß in Gegenwart der Base Pyridin eine 2:1-Stöchiometrie vorherrscht. Tabellen 4a und b zeigen die Ergebnisse unserer Vergleichsversuche. Sie lassen erkennen, daß die Praxis recht gut mit unserer Theorie übereinstimmt. Bei Wasserbestimmungen nach Karl-Fischer führt die Verwendung von Imidazol auch in DMF zu einer weitgehenden 1:1-Stöchiometrie. In DMF wird im Gegensatz zu den Alkoholen kein zusätzlicher Iodverbrauch gefunden. Schließlich macht sich die Reaktion von Schwefeltrioxid mit Wasser auch hier bemerkbar.

Beschreibung der Versuche

1 Titrationsversuche in Methanol

Gerät

658 KF-Prozessor (Metrohm) mit 655 Dosimat (20 ml-Bürette), Magnetrührer E 649 und Titriergefäß mit Rührstäbchen und Deckel mit Durchlässen für Pt-Elektrode, Bürettenspitze, Trockenrohr und Septumstopfen.

Titriermittel

80 g (0,315 Mol) Iod wurden in einem 1l-Meßkolben in Methanol mit bekanntem Wassergehalt aufgelöst. Mit dem gleichen Methanol wurde bis zur Marke aufgefüllt.

Diethanolamin-Solvent

In 1 l Methanol wurden 105 g (1 Mol) Diethanolamin aufgelöst und 64 g (1 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet.

Pyridin-Solvent

1 l Methanol wurde mit 237 g (3 Mol) Pyridin vermischt. In die Mischung wurden 64 g (1 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet.

Imidazol-Solvent

In 1 l Methanol wurden 272 g (4 Mol) Imidazol aufgelöst und 64 g (1 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet.

Natriumacetat-Solvent

In 1 l Methanol wurden 164 g (2 Mol) Natriumacetat aufgelöst und 64 g (1 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet.

Versuchsdurchführung

40 ml des jeweiligen Solvents wurden im Titriergefäß vorgelegt und unter Rühren austitriert. Anschließend wurde eine abgewogene Wassermenge mit einer Mikroliterspritze zugesetzt und die Lösung erneut austitriert. Abwechselnd wurde so der Verbrauch für etwa 10 bzw. 100 mg Wasser mehrfach bestimmt.

2 Untersuchungen mit Hilfe der GC-MS

Für die GC-MS-Untersuchungen waren ein Massenspektrometer VG 7070 E und ein Gaschromatograph HP 5790A direkt gekoppelt. – Als Säulen dienten Kapillarsäulen DB1 bzw. DB5 MS (Länge 30 m) der Firma J und W, als Trägergas He-

lium. Injektionstemperatur 200°C. Säulentemperatur 80 (3 min iso) - 250 °C. Temperatur-Programm 15 grad/min. Säulendruck 0.3 bar. Einspritzmenge 0.1 µl. Ionisierungsart: Elektronenstoß. Ionisierungsenergie 70 eV. Temperatur der Ionenquelle etwa 150 °C. – Datenverarbeitung mit Rechner VAX 4000/60 der Fa. Digital Equipment und Programm OPUS der Fa. VG. Identifizierung: Vergleich mit Spektrenbibliothek NIST. – Die GC-MS-Untersuchungen, Elementaranalysen und die IR- bzw. NMR-spektroskopischen Aufnahmen und ihre Bewertung wurden von Mitarbeitern des Analytischen Zentrallabors der Fa. Merck vorgenommen, denen wir auch an dieser Stelle für ihre Hilfe danken möchten.

3 Versuche zur Stabilität von KF-Lösungen in verschiedenen Alkoholen

Herstellung der KF-Lösungen

Zu 1 l Methanol, Benzylalkohol, 1-Phenylethanol oder *t*-Butanol wurden jeweils unter Rühren 275 g (3,48 Mol) Pyridin gegeben. Anschließend wurden 100 g (1,56 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet und 170 g (0,67 Mol) Iod in Anteilen zugegeben und aufgelöst. Die Lösungen wurden in braune Glasflaschen abgefüllt und bei Raumtemperatur gelagert. Von Zeit zu Zeit wurden die Titer bestimmt.

Titerbestimmung

25 ml KF-Lösungsmittel (Merck-Art. 9241) wurden mit Titriermittel U (Merck-Art. 9233) austitriert. Titer des Titriermittels: F. Mit einer Vollpipette wurden 10 ml eines Wasserstandards in Ethanol (etwa 0.4% H₂O) und mit einer Einmalspritze 5 ml der obigen KF-Lösungen zugegeben. Es wurde erneut austitriert. Verbrauch in ml: Y. Verbrauch des Wasserstandards allein: X ml

$$\text{Titer der KF Lösung} = \frac{(X - Y) \cdot F}{5}$$

4 Titrationsversuche in *t*-Butanol

Gerät

Dead-Stop-Titrator TR 151 (Schott) mit Dosiergerät T 100 (20 ml-Bürette), Magnetrührer und Titriergefäß mit Rührstäbchen und Deckel mit Durchlässen für Pt-Elektrode, Büretten spitze, Trockenrohr und Stopfen. Abschaltbedingungen: 300 mV, 10 µA, 20 sec.

Titriermittel

In einem 250 ml-Meßkolben wurden 16,7 g (0,066 Mol) Iod in *t*-Butanol mit bekanntem Wassergehalt aufgelöst. Mit dem gleichen *t*-Butanol wurde bis zur Marke aufgefüllt.

Solvent

403 ml *t*-Butanol wurden mit 97 ml (1,2 Mol) Pyridin vermischt. In die Mischung wurden 25,8 g (0,4 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet.

Versuchsdurchführung

25 ml Solvent wurden im Titriergefäß vorgelegt und unter Rühren austitriert. Anschließend wurde eine abgewogene Wassermenge mit einer Mikroliterspritze zugesetzt und die Lösung erneut austitriert. Abwechselnd wurde so der Verbrauch für etwa 10 bzw. 100 mg Wasser bestimmt.

5 Anlagerungen von Schwefeltrioxid

Imidazoliumimidazol-*N*-sulfonat

Zu 200 ml Acetonitril wurden 61 g (0,9 Mol) Imidazol und 64 g (0,4 Mol) Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex gegeben und unter Rühren aufgelöst. Bei weiteren Rühren (15 Min.) bildete sich ein Niederschlag, der Sulfat enthielt und abgesaugt wurde. Das klare Filtrat wurde mit 2 l Dichlormethan versetzt und im Eisbad gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Dichlormethan gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 72 g = 83% d. Th., Fp. 84–86 °C ; Lit.-Fp. 88,5–91 °C.

Die durch direkte Vereinigung von Schwefeltrioxid und Imidazol in Dichlormethan hergestellte Substanz hat einen Schmelzpunkt von 84–87 °C.

Natriumimidazol-*N*-sulfonat-Hydrat

In einer Mischung von 10 ml entsalztem Wasser und 25 ml 1N Natronlauge wurden 5,4 g (0,025 Mol) Imidazoliumimidazol-*N*-sulfonat aufgelöst. Das Wasser wurde am Rotationsverdampfer (bei max. 60 °C) abdestilliert, der Rückstand mit 50 ml Acetonitril gut verrührt, anschließend abgesaugt, mit Dichlormethan nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 4,4 g = 93% d. Th.

Wassergehalt: 9,9% (Theorie: 9,6%); Sulfatnachweis: negativ
C₃H₃N₂NaO₃S · H₂O Ber. C 19,2 H 2,7 N 14,9 S 17,0 (188,15) Gef. C 19,1 H 2,6 N 14,9 S 15,2

Die Substanz verflüssigt sich zwischen 230 und 240 °C zum größten Teil. Hierbei tritt jedoch Zersetzung ein. Nachgewiesen wurde Imidazoliumsulfat.

KF-Ansätze – Aufarbeitung

In Aufschlammungen von 34,1 g (0,5 Mol) Imidazol in 70 ml Acetonitril (60 ml Acetonitril/10 ml Methanol bzw. 70 ml Methanol) in einem Dreihalskolben wurden 6,4 g (0,1 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet. Es entstanden klare Lösungen, zu denen unter Kühlung im Eisbad und Rühren innerhalb von 30 Minuten Lösungen von 1,8 g (0,1 Mol) Wasser in 15 ml Acetonitril (15 ml Acetonitril bzw. 15 ml Methanol) tropfenweise und 25,4 g (0,1 Mol) Iod portionsweise zugegeben wurden. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei Temperaturen von maximal 30 °C abdestilliert. Die Rückstände wurden mit einer Lösung von 11,6 g Natriumhydroxid (0,29 Mol) in 15 ml Wasser und dann mit 150 ml 2-Propanol gut verrührt, die Niederschläge abgesaugt, mit 2-Propanol gewaschen, getrocknet und wie folgt aufgearbeitet:

1) Niederschlag aus dem Acetonitril Ansatz

Da noch geringe Mengen an Iodid nachzuweisen waren, wurde der Niederschlag mit 100 ml 2-Propanol gut vermischt, abgesaugt, nachgewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute 18,2 g Natriumimidazol-*N*-sulfonat-Hydrat (97% d.Th.), Wassergehalt: 9,7%

2) Niederschlag aus dem Acetonitril/Methanol-Ansatz

Der Niederschlag (12 g) wurde zerrieben und mit 12 ml entsalztem Wasser gut verrührt. Die Mischung wurde zentrifugiert, der Überstand abgegossen und der Rückstand zweimal mit je 2 ml entsalztem Wasser auf die gleiche Art behandelt. Anschließend wurde er mit 2-Propanol auf eine Nutsche über-

spült und abgesaugt. Der getrocknete Rückstand (9,4 g), in dem noch Sulfat nachzuweisen war, wurde in 150 ml Methanol weitgehend gelöst. Vom Sulfat wurde abzentrifugiert, die abdekantierte Lösung mit 10 ml entsalztem Wasser versetzt und im Vakuum bei max. 55° C zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: 8,6 g Natriumimidazol-*N*-sulfonat-Hydrat (46% d. Th.), Wassergehalt: 9,6 %

3) Niederschlag aus dem Methanol-Ansatz

Der Niederschlag (6,3 g), der als Hauptprodukt Methylsulfat enthielt, wurde zerrieben und mit 5 ml entsalztem Wasser gut verrührt, die Mischung zentrifugiert und der Überstand abgossen. Der Rückstand wurde einmal mit 1,5, dann mit 1,0 ml entsalztem Wasser auf die gleiche Art behandelt. Anschließend wurde mit 2-Propanol auf eine Nutsche überspült und abgesaugt. Diese Behandlung wurde mit der verbliebenen Festsubstanz (1,3 g) in entsprechender Weise zweimal wiederholt. Ausbeute: 0,58 g Natriumimidazol-*N*-sulfonat-Hydrat (3% d. Th.), Wassergehalt: 9,6%.

Das unter 1), 2) und 3) isolierte Natriumimidazol-*N*-sulfonat-Hydrat war iodid- und sulfatfrei. Die IR- und NMR-Spektren (in KBr bzw. D₂O) entsprachen denen der Vergleichssubstanz. Die NMR-Spektren von 2) und 3) in D₂O zeigten noch Spuren von Methylsulfat an.

6 Titrationsversuche in DMF

Gerät wie unter 4; Abschaltbedingungen: 2 mV, 1 bzw. 2 µA, 20 s. Das Gerät war vom Hersteller mit einem zusätzlichen Drehwiderstand ausgestattet, mit dem man anstelle der festen Abschaltspannung von 300 mV auch geringere Spannungen einstellen konnte. Die Versuche wurden wie unter 1 durchgeführt.

Titriermittel

80 g (0,315 Mol) Iod wurden in einem 1l Meßkolben in DMF mit bekanntem Wassergehalt aufgelöst. Mit dem gleichen DMF wurde bis zur Marke aufgefüllt.

Imidazol-Solvent

650 ml DMF wurden mit 133 g (1,95 Mol) Imidazol versetzt und 42 g (0,66 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet.

Pyridin-Solvent

In eine Lösung von 650 ml DMF und 154 g (1,95 Mol) Pyridin wurden 42 g (0,66 Mol) Schwefeldioxid eingeleitet.

Literatur

- [1] K. Fischer, *Angew. Chem.* **48** (1935) 394
- [2] D. M. Smith, W. M. D. Bryant, J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2407

- [3] J. C. Verhoef, E. Barendrecht, *J. Elektroanal. Chem.* **71** (1976) 305
- [4] F. B. Sherman, *Talanta* **27** (1980) 1067
- [5] E. Eberius, *Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung*, Verlag Chemie, Weinheim 1958
- [6] W. Fischer, *Kontakte (Darmstadt)* **1** (1989) 30
- [7] W. Fischer, S. Beil, K. D. Krenn, *Anal. Chim. Acta* **257** (1992) 165
- [8] E. Scholz, *Karl-Fischer-Titration*, Springer-Verlag, Berlin 1984
- [9] E. Scholz, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **306** (1981) 394
- [10] E. Scholz, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **312** (1982) 462
- [11] G. Wünsch, A. Seubert, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **334** (1989) 16
- [12] W. Fischer, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **334** (1989) 22
- [13] J. C. Verhoef, W. Th. Kok, E. Barendrecht, *J. Elektroanal. Chem.* **86** (1978) 407
- [14] E. Bonauguri, G. Seniga, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **144** (1955) 161
- [15] M. Nojima, S. Hasegawa, N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 1254
- [16] S. Hasegawa, M. Nojima, N. Tokura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1976**, 108
- [17] A. Seubert, G. Wünsch, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **334** (1989) 256
- [18] W. Fischer, K. D. Krenn, unveröffentlichte Versuche
- [19] G. Wünsch, K. Schöffski, *Anal. Chim. Acta* **239** (1990) 283
- [20] A. Seubert, Diplomarbeit 1988, Universität Hannover
- [21] E. Eberius, W. Kowalski, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **150** (1956) 13
- [22] E. D. Peters, I. L. Jungnickel, *Anal. Chem.* **27** (1955) 450
- [23] W. Fischer, S. Beil, K. D. Krenn, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 266
- [24] E. E. Gilbert, *Chem. Rev.* **62** (1962) 549
- [25] D. F. Mayers, E. T. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6192

Korrespondenzanschrift:

Dr. W. Fischer
 Fa. Merck KGaA
 Forschung UBA
 D-64271 Darmstadt, Germany